

## 4-2 汚泥肥料中のカドミウム、鉛、ニッケル及びクロムの測定

—共同試験成績—

榑原良成<sup>1</sup>, 松崎学<sup>1</sup>

キーワード カドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 汚泥肥料, 原子吸光光度法, 共同試験

### 1. はじめに

平成 11 年7月の肥料取締法<sup>1)</sup>の改正により, 汚泥肥料等有害物質を含むおそれのある一部の肥料が特殊肥料から普通肥料へ移行し, 公定規格<sup>2)</sup>において含有の許される有害成分の最大量を定め, 品質保全の強化措置がとられることとなった. このことにより, 肥料の品質を保全し, その公正な取引と安全な施用の確保に期すため, 汚泥肥料中の重金属(カドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム)の検査はより重要な役割を担うようになった.

汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及び鉛の測定の迅速化のため, 灰化した後王水で加熱する試料溶液の調製法(改良法)による重金属試験法について, 公定法(肥料分析法 1992 年版)<sup>3, 4)</sup>との比較試験, 繰返し性試験, 定量下限の確認等の ISO/IEC 17025<sup>5)</sup>で要求されている試験室内の妥当性確認の試験を実施し, 満足する結果が得られた<sup>6)</sup>. 更に同基準の要求事項である試験所間の比較試験について, IUPAC の共同試験プロトコル<sup>7)</sup>を参考に汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの試験法の共同試験を実施し, 試験室間の再現精度を調査したので, その概要を報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 試料の採取, 調製等

市販の下水汚泥肥料 2 銘柄, 汚泥発酵肥料 3 銘柄(計 5 銘柄)を試験品として収集し, 冷蔵庫に保管した. それぞれ試験品を 65°C で 24 時間乾燥し, 目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するように粉碎し, よく混合した. 混合された試料約 12 g をビニール袋に入れ, ヒートシールして分析用試料とした. 一対のブラインド試料を提供するため, それぞれの汚泥肥料の分析用試料の容器に 2 系列の番号のラベルを付けた. 分析用試料(10 点)を参加試験室に送付した.

#### 2) 装置

分解装置は砂浴又はホットプレートを用いた.

原子吸光分析装置及び電気炉は各試験室に設置されている装置を使用した.

#### 3) 試料溶液の調製

分析試料 5.00 g をトールビーカー 100~200 mL にとり, 電気炉で緩やかに加熱して炭化させた後, 約

<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大阪事務所

450°Cで強熱して灰化させた。放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸 30 mL 及び硝酸 10 mL を加えて時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱分解した。分解が終了したら、時計皿をずらし、酸をほとんど蒸発させた。放冷後、塩酸(1+5) 25~50 mL を残留物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かした。放冷後、水で全量フラスコ 100~200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした。

なお、試料溶液の調製にあたり、空のトールビーカーを用いて同様の操作を実施し、空試験溶液を調製した。(図 1)

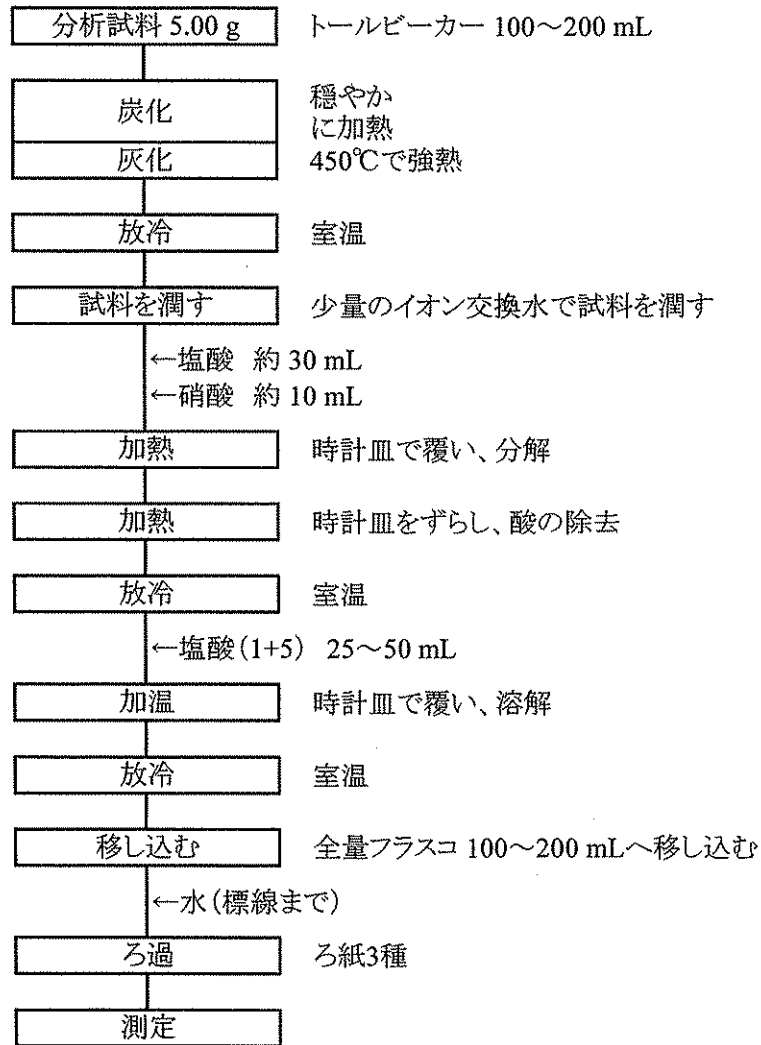


図1 汚泥肥料中のカドミウム、鉛、ニッケル、クロム試験操作手順

#### 4) カドミウム、鉛、ニッケル及びクロムの測定

カドミウム、鉛、ニッケル、クロムの測定にあたっては、各試験室の原子吸光分析装置の操作方法に従った。

なお、日立ゼーマン原子吸光分析装置(Z-5010)を用いた場合の測定の一例を次に示した。塩酸(1+23)で調製した試料溶液を、空気-アセチレンフレームに噴霧し、各溶液のカドミウム(波長 228.8 nm)、鉛(波長 217.0 nm 又は 283.3 nm)、ニッケル(波長 232.0 nm)、クロム(波長 357.9 nm 又は 359.3 nm)の各吸光度を測定した。

### 5) 均質性の確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>8)</sup>の均質性試験に従い、各系列の分析用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3)～4)に従って分析した。

### 6) 共同試験

次の 12 試験室において、送付した 10 試料を 3)～4)に従って共同試験を実施した。

- ・ 株式会社環境技研
- ・ 株式会社クレハ分析センター
- ・ 株式会社サイエンス
- ・ 内藤環境管理株式会社
- ・ 株式会社那須環境技術センター
- ・ 日本総研株式会社
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部肥飼料安全検査部、札幌センター、仙台センター、名古屋センター、神戸センター大阪事務所及び福岡センター  
(50 音順)

## 3. 結果及び考察

### 1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰り返し 2 回×10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表 1 に示した。いずれの試料においても、F 値が  $F(9,10;0.05)$  を下回ったことから、有意水準 5%において試料間に有意な差は認められなかった<sup>8)</sup>。また、試料間の相対標準偏差は 0.3～2.8%であり、全ての分析用試料が共同試験に用いることができる均質性を有していることを確認した。

### 2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を表 2 に示した。各系列の分析試料の試験結果を IUPAC の共同試験プロトコル<sup>7,9)</sup>に従って統計処理した。試験成績の外れ値を検出するために Cochran テスト及び Grubbs テストを実施したところ、カドミウムにおいては 12 試験室の試験成績のうち下水汚泥肥料 a で 2 試験室、下水汚泥肥料 b で 2 試験室、汚泥発酵肥料 a で 2 試験室、汚泥発酵肥料 b で 1 試験室及び汚泥発酵肥料 c で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。鉛においては 12 試験室の試験成績のうち下水汚泥肥料 a で 2 試験室、下水汚泥肥料 b で 1 試験室、汚泥発酵肥料 a で 2 試験室、汚泥発酵肥料 b で 2 試験室及び汚泥発酵肥料 c で 1 試験室の試験成績が外れ値と判別された。ニッケルにおいては 12 試験室の試験成績のうち下水汚泥肥料 a で 1 試験室、下水汚泥肥料 b で 1 試験室、汚泥発酵肥料 a で 1 試験室及び汚泥発酵肥料 b で 1 試験室の試験成績が外れ値と判別された。クロムにおいては 12 試験室の試験成績のうち汚泥発酵肥料 a で 1 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

なお、参考のため、各試験室で共同試験に使用した原子吸光分析装置のメーカーと型式を表 3 に示した。

表1 均質性確認試験の結果

測定成分	試料名	平均定量値 <sup>1)</sup> (mg/kg)	相対標準偏差 <sup>2)</sup> (%)	F値 <sup>3)</sup>	F値限界 <sup>4)</sup>
カドミウム	下水汚泥肥料a	1.51	2.4	1.33	3.02
	下水汚泥肥料b	3.45	0.6	0.38	3.02
	汚泥発酵肥料a	1.88	1.9	2.08	3.02
	汚泥発酵肥料b	3.91	0.9	1.91	3.02
	汚泥発酵肥料c	1.80	0.5	0.90	3.02
鉛	下水汚泥肥料a	24.4	1.4	2.00	3.02
	下水汚泥肥料b	28.7	1.7	2.01	3.02
	汚泥発酵肥料a	19.3	0.9	1.75	3.02
	汚泥発酵肥料b	23.7	1.2	2.16	3.02
	汚泥発酵肥料c	89.4	0.5	1.30	3.02
ニッケル	下水汚泥肥料a	55.5	0.9	2.38	3.02
	下水汚泥肥料b	21.3	1.8	1.08	3.02
	汚泥発酵肥料a	29.6	0.3	0.38	3.02
	汚泥発酵肥料b	29.2	0.8	1.61	3.02
	汚泥発酵肥料c	58.2	0.9	1.13	3.02
クロム	下水汚泥肥料a	30.6	1.1	0.83	3.02
	下水汚泥肥料b	23.4	1.9	0.58	3.02
	汚泥発酵肥料a	37.8	0.9	0.47	3.02
	汚泥発酵肥料b	31.4	1.2	0.77	3.02
	汚泥発酵肥料c	86.4	2.8	2.35	3.02

- 1) 10試料2点併行分析の総平均定量値
- 2) 試料間の相対標準偏差
- 3) 一元分散分析値により算出された分散比
- 4) F(9,10;0.05)

### 3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値、室内繰返しの精度(相対標準偏差( $RSD_f$ ))及びその HorRat 値( $Ho_f$ )並びに室間再現の精度(相対標準偏差( $RSD_R$ ))及びその HorRat 値( $Ho_R$ )を表4に示した。HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており、 $Ho_f$ は  $RSD_f/RSD_f(P)$ 及び  $Ho_R$ は  $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる。なお、 $RSD_R(P)$ は平均定量値から Horwitz 式<sup>10)</sup>より求め、 $RSD_f(P)$ は Horwitz 式に係数(5/8)を乗じて求めた<sup>11, 12)</sup>。

外れ値を除外したカドミウムの試験結果の  $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ は 1.0~5.5%及び 3.2~6.4%であった。また、 $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ の評価に用いる  $Ho_f$ 及び  $Ho_R$ は 0.11~0.59 及び 0.25~0.42 であり、いずれも 2 以下であった<sup>13)</sup>。外れ値を除外した鉛の試験結果の  $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ は 1.3~4.6%及び 3.9~7.0%であった。また、 $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ の評価に用いる  $Ho_f$ 及び  $Ho_R$ は 0.26~0.74 及び 0.40~0.70 であり、いずれも 2 以下であった<sup>13)</sup>。外れ値を除外したニッケルの試験結果の  $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ は 1.1~2.2%及び 3.9~6.4%であった。また、 $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ の評価に用いる  $Ho_f$ 及び  $Ho_R$ は 0.19~0.35 及び 0.39~0.66 であり、いずれも 2 以下であった<sup>12)</sup>。外れ値を除外したクロムの試験結果の  $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ は 2.1~6.4%及び 11.0~18.7%であった。また、 $RSD_f$ 及び  $RSD_R$ の評価に用いる  $Ho_f$ 及び  $Ho_R$ は 0.37~1.24 及び 1.20~1.92 であり、いずれも 2 以下であった<sup>13)</sup>。

表2-1 汚泥肥料中のカドミウムの共同試験成績

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	下水汚泥肥料a		下水汚泥肥料b		汚泥発酵肥料a	
A	1.59	1.56	3.50	3.47	2.02	1.99
B	1.31	1.65	1.39 <sup>3)</sup>	1.43 <sup>3)</sup>	2.04	2.02
C	1.60 <sup>2)</sup>	1.05 <sup>2)</sup>	3.15	3.08	1.58 <sup>3)</sup>	1.47 <sup>3)</sup>
D	1.41	1.45	3.29	3.30	1.81	1.81
E	1.59	1.53	3.51	3.53	1.97	1.98
F	1.18 <sup>3)</sup>	1.03 <sup>3)</sup>	3.01 <sup>2)</sup>	3.30 <sup>2)</sup>	1.49 <sup>2)</sup>	1.78 <sup>2)</sup>
G	1.47	1.45	3.31	3.31	1.91	1.91
H	1.40	1.41	3.31	3.20	1.91	1.85
I	1.42	1.48	3.18	3.23	2.13	2.11
J	1.48	1.50	3.36	3.32	1.96	1.92
K	1.49	1.54	3.54	3.54	1.97	1.95
L	1.70	1.61	3.43	3.34	2.00	2.01

試験室	汚泥発酵肥料b		汚泥発酵肥料c	
A	3.81	4.02	1.78	1.99
B	3.99	3.94	1.86	1.85
C	3.64	3.75	1.34 <sup>3)</sup>	1.40 <sup>3)</sup>
D	3.69	3.67	1.69	1.66
E	3.84	3.92	1.83	1.98
F	3.68 <sup>2)</sup>	3.10 <sup>2)</sup>	1.30 <sup>3)</sup>	1.50 <sup>3)</sup>
G	3.72	3.69	1.74	1.74
H	3.71	3.73	1.72	1.68
I	3.65	3.86	1.79	1.89
J	3.77	3.80	1.79	1.78
K	3.91	3.89	1.81	1.81
L	3.93	3.99	1.81	1.82

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbsテストによる外れ値

表2-2 汚泥肥料中の鉛の共同試験成績

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	下水汚泥肥料a		下水汚泥肥料b		汚泥発酵肥料a	
A	25.9	25.8	30.7	29.8	18.9	19.4
B	24.7	25.3	29.3	28.9	19.3	19.2
C	25.6	24.9	27.9	29.0	18.7	18.1
D	23.4 <sup>3)</sup>	21.5 <sup>3)</sup>	28.5	26.4	16.4	18.6
E	23.8	25.8	30.3	31.1	19.1	20.2
F	23.5	27.5	28.4	30.6	16.4 <sup>2)</sup>	19.8 <sup>2)</sup>
G	24.7	24.3	29.1	29.4	18.7	18.4
H	25.0	25.8	29.7	29.0	19.1	18.9
I	27.2	25.1	29.0	32.6	23.6 <sup>3)</sup>	22.6 <sup>3)</sup>
J	24.0	24.8	28.8	28.5	19.0	18.7
K	25.4	25.4	30.3	29.9	18.9	19.1
L	22.8 <sup>3)</sup>	21.2 <sup>3)</sup>	24.3 <sup>3)</sup>	24.0 <sup>3)</sup>	17.1	16.8

脚注1)~3)は表2-1を参照

表2-2 汚泥肥料中の鉛の共同試験成績(続き)

(mg/kg)

試験室	汚泥発酵肥料b		汚泥発酵肥料c	
A	22.4	22.7	87.2	87.9
B	22.5	22.1	95.0	95.0
C	21.9	22.5	89.8	87.4
D	20.7	22.0	81.8	83.3
E	23.1	22.3	86.8	89.9
F	23.1 <sup>2)</sup>	18.1 <sup>2)</sup>	84.7	86.1
G	21.3	21.1	85.7	84.2
H	22.8	23.0	83.8	82.4
I	25.4 <sup>3)</sup>	25.4 <sup>3)</sup>	87.4	87.0
J	21.7	22.2	86.1	87.3
K	22.8	22.6	84.0	85.7
L	19.1	18.9	74.8 <sup>3)</sup>	73.2 <sup>3)</sup>

脚注1)～3)は表2-1を参照

表2-3 汚泥肥料中のニッケルの共同試験成績

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	下水汚泥肥料a		下水汚泥肥料b		汚泥発酵肥料a	
A	57.8	56.7	21.8	22.8	29.9	29.0
B	60.9	62.2	23.4	22.9	32.2	31.7
C	59.2	60.2	21.9	22.2	29.1	29.8
D	57.5	57.9	22.3	22.2	29.5	29.3
E	56.2	55.7	21.1	21.7	29.1	28.2
F	53.2	53.2	15.1 <sup>2)</sup>	18.5 <sup>2)</sup>	24.5	24.7
G	53.1	53.2	20.1	20.4	28.2	27.5
H	57.3	56.0	21.7	21.6	27.4	27.6
I	54.8	54.9	20.1	21.3	29.9	30.0
J	57.0	58.2	21.7	21.7	29.5	29.3
K	58.5	57.8	22.0	21.6	29.4	29.6
L	57.5 <sup>2)</sup>	60.9 <sup>2)</sup>	22.7	21.4	25.9 <sup>2)</sup>	28.6 <sup>2)</sup>
試験室	汚泥発酵肥料b		汚泥発酵肥料c			
A	29.0	28.7	58.8	58.0		
B	30.4	31.7	62.7	63.5		
C	28.4	29.1	60.7	60.2		
D	27.7	27.8	59.9	60.3		
E	28.5	27.8	58.0	57.5		
F	24.0 <sup>3)</sup>	22.4 <sup>3)</sup>	53.3	51.9		
G	26.6	26.5	56.1	59.6		
H	27.1	27.6	57.0	56.4		
I	29.0	29.3	57.4	58.6		
J	29.3	28.9	59.8	58.1		
K	29.2	28.9	58.1	57.6		
L	26.9	28.5	57.2	56.8		

脚注1)～3)は表2-1を参照

表2-4 汚泥肥料中のクロムの共同試験成績

(mg/kg)

試験室 <sup>1)</sup>	下水汚泥肥料a		下水汚泥肥料b		汚泥発酵肥料a	
	A	38.7	36.4	30.9	29.3	43.0
B	34.8	34.7	31.5	27.4	40.9 <sup>2)</sup>	35.0 <sup>2)</sup>
C	44.3	38.1	32.0	33.2	44.5	46.1
D	30.5	32.6	25.9	27.3	40.4	40.2
E	29.3	28.1	22.9	22.2	36.3	35.0
F	33.3	36.0	23.8	25.9	39.8	39.8
G	32.3	32.0	24.5	24.7	38.8	40.1
H	41.4	41.9	35.4	32.6	49.5	49.8
I	33.0	29.1	22.8	22.8	45.0	42.0
J	27.1	27.0	20.4	20.2	34.4	34.4
K	28.7	30.3	21.1	21.0	38.2	37.8
L	40.9	40.8	31.7	33.9	44.8	44.0

試験室	汚泥発酵肥料b		汚泥発酵肥料c	
A	32.0	33.3	95.9	91.6
B	34.7	29.1	95.9	80.7
C	38.5	35.0	101	95.9
D	27.8	28.0	85.0	91.0
E	27.8	27.5	71.3	78.2
F	28.9	27.3	85.6	86.4
G	30.1	29.6	81.2	90.0
H	35.9	38.4	90.9	106
I	28.5	29.9	81.0	78.5
J	24.8	24.3	65.4	68.9
K	26.4	27.1	74.1	75.7
L	35.6	32.7	95.4	91.3

脚注1)～3)は表2-1を参照

表3 共同試験に使用した原子吸光分析装置

試験室 <sup>1)</sup>	メーカー名(型式)	試験室	メーカー名(型式)
A	日立製作所(Z-8000)	G	日立製作所(Z-5010)
B	日立製作所(Z-5010)	H	日本ジャーレル・アッシュ(SOLAAR M5)
C	バリアン(SpectrAA 220)	I	島津製作所(AA-6800)
D	日立製作所(Z-5300)	J	日立製作所(Z-5310)
E	日立製作所(Z-8200)	K	日立製作所(Z-5010)
F	島津製作所(AA-6700F)	L	日本ジャーレル・アッシュ(SOLAAR M5)

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

表4 共同試験成績の解析結果

測定成分	試料名	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (mg/kg)	RSD <sub>r</sub> <sup>3)</sup> (%)	RSD <sub>R</sub> <sup>4)</sup> (%)	Ho <sub>r</sub> <sup>5)</sup>	Ho <sub>R</sub> <sup>6)</sup>
カドミウム	下水汚泥肥料a	10	1.50	5.5	6.4	0.59	0.42
	下水汚泥肥料b	10	3.35	1.2	4.2	0.14	0.32
	汚泥発酵肥料a	10	1.96	1.0	4.4	0.11	0.31
	汚泥発酵肥料b	11	3.81	1.9	3.2	0.23	0.25
	汚泥発酵肥料c	10	1.80	3.5	4.9	0.38	0.34
鉛	下水汚泥肥料a	10	25.2	4.6	3.9	0.74	0.40
	下水汚泥肥料b	11	29.4	3.7	4.3	0.61	0.45
	汚泥発酵肥料a	10	18.6	3.2	5.0	0.49	0.48
	汚泥発酵肥料b	10	22.2	1.8	7.0	0.28	0.70
	汚泥発酵肥料c	11	86.8	1.3	4.0	0.26	0.49
ニッケル	下水汚泥肥料a	11	56.9	1.1	4.6	0.19	0.52
	下水汚泥肥料b	11	21.8	2.2	3.9	0.35	0.39
	汚泥発酵肥料a	11	28.9	1.3	6.4	0.21	0.66
	汚泥発酵肥料b	11	28.5	1.8	4.4	0.30	0.45
	汚泥発酵肥料c	12	58.3	1.6	4.4	0.30	0.51
クロム	下水汚泥肥料a	12	33.6	5.3	15.6	0.89	1.65
	下水汚泥肥料b	12	26.3	4.9	18.7	0.81	1.92
	汚泥発酵肥料a	11	41.3	2.1	11.0	0.37	1.20
	汚泥発酵肥料b	12	30.2	5.5	13.8	0.91	1.44
	汚泥発酵肥料c	12	85.0	6.4	12.5	1.24	1.52

- 1) 解析に用いた試験室数
- 2) 総平均値 ( $n = \text{試験室数} \times \text{繰り返し数}$ )
- 3) 室内繰り返し精度 (相対標準偏差)
- 4) 室間再現精度 (相対標準偏差)
- 5) 室内繰り返しHorRat値
- 6) 室間再現HorRat値

#### 4. まとめ

12 試験室において 5 銘柄 (10 点) の汚泥肥料を用いてカドミウム、鉛、ニッケル、クロムの共同試験を実施し、本分析法の評価を行った。その結果、カドミウムについては室間再現精度 (相対標準偏差) が 3.2~6.4%、その評価に用いる HorRat 値は 0.25~0.42、鉛については室間再現精度 (相対標準偏差) が 3.9~7.0%、その評価に用いる HorRat 値は 0.40~0.70、ニッケルについては室間再現精度 (相対標準偏差) が 3.9~6.4%、その評価に用いる HorRat 値は 0.39~0.66、クロムについては室間再現精度 (相対標準偏差) が 11.0~18.7%、その評価に用いる HorRat 値は 1.20~1.92 であり、いずれも 2 を下回った。このことから、試験所間の比較による本分析法の室間再現精度は満足する成績であった。

既報により測定範囲、公定法との整合性等が検討されており、本試験法は汚泥肥料中のカドミウム、鉛、ニッケル及びクロムの測定に用いることができる十分な性能を有することが確認された。このことから、2007 年度肥料等技術検討会の審議を受け、本試験法は肥料等試験法 (2008) に記載された<sup>14)</sup>。

謝 辞



共同試験にご協力頂いた株式会社環境技研, 株式会社クレハ分析センター, 株式会社サイエンス, 内藤環境管理株式会社, 株式会社那須環境技術センター及び日本総研株式会社の各位に謝意を表します。

## 文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号 (1999)
- 2) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件:改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.81~85, p.88~93, p.119~120, p.123~126, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 4) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.202~207, p.213~216, p.256~258, p.265~266, 養賢堂, 東京 (2005)
- 5) ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (1999)
- 6) 榊原良成, 松崎学, 天野忠雄:汚泥肥料中の重金属測定 -分解方法の改良-, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 7) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 8) Thompson, M., Rellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 9) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 10) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 11) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 12) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344~1354 (1980)
- 13) Codex Alimentarius: "Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement", Vol.13, p.129 (1994)
- 14) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2008)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9\\_shiken2008.html](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2008.html)>

## Determination of Cadmium, Lead, Nickel and Chromium in Sludge Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry: A Collaborative Study

Yoshinari SAKAKIBARA<sup>1</sup>, and Manabu MATSUZAKI<sup>1</sup>

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

A collaborative trial was conducted to evaluate an atomic absorption spectrometry method for determination of cadmium, lead, nickel and chromium in sludge fertilizer. The samples were ashed in a furnace at 450°C, and the ash was digested with hydrochloric acid—nitric acid (3+1). After the excess acid was evaporated, the residue was dissolved with diluted hydrochloric acid to prepare sample solution. Cadmium, lead, nickel and chromium were measured using an atomic absorption spectrometer at the wavelengths of 228.8, 283.3 (or 217.0), 232.0 and 359.3 (or 357.9) nm, respectively. The study involved 12 participants representing official control and research institutes. Five kinds of sludge fertilizer which was contaminated naturally by cadmium, lead, nickel and chromium were used as test samples. The samples were analyzed as blind duplicates. Mean values, the repeatability relative standard deviation (RSD<sub>r</sub>), the reproducibility relative standard deviation (RSD<sub>R</sub>) and the HorRat values (RSD<sub>R</sub>/predicted RSD<sub>R</sub>) of determination of cadmium reported range from 1.50 to 3.81 mg/kg, 1.0 to 5.5%, 3.2 to 6.4% and 0.25 to 0.42, respectively. Those of determination of lead reported range from 18.6 to 86.8 mg/kg, 1.3 to 4.6%, 3.9 to 7.0% and 0.40 to 0.70, respectively. Those of determination of nickel reported range from 21.8 to 58.3 mg/kg, 1.1 to 2.2%, 3.9 to 6.4% and 0.39 to 0.66, respectively. Those of determination of chromium reported range from 26.3 to 85.0 mg/kg, 2.1 to 6.4%, 11.0 to 18.7% and 1.20 to 1.92, respectively. These results indicated that this method has acceptable precision.

*Key words* cadmium, lead, nickel, chromium, sludge fertilizer, digestion, atomic spectrometry, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 1, 50~59, 2008)