

4 有機物を含まない肥料中のクロムの測定

－共同試験成績－

平原稔夫¹, 廣井利明², 石川智美¹

キーワード クロム, 原子吸光法, 湿式分解, 硫酸アンモニウム, 無機質肥料, 共同試験

1. はじめに

独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では, 肥料取締法¹⁾に基づき農林水産大臣の指示により肥料の生産事業場等への立入検査を行っている. 普通肥料は公定規格²⁾において含有を許される有害成分の最大量等が定められており, クロムについても含有許容量が定められている. FAMIC では, 肥料分析法(1992年版)³⁾との整合性に配慮しながら新たに妥当性が確認された試験法等を検討し, 「肥料等試験法」⁴⁾を策定し, ホームページに掲載している.

有機物を含まない肥料中のクロム測定に関しては, 肥料分析法(1992年版)にりん酸を用いて試料溶液を調製し原子吸光分析装置で測定する方法³⁾が掲載されているが, 本法により肥料認証標準物質の値付けのための共同試験⁵⁾を実施したところ, 室間再現精度が肥料等試験法において試験法の妥当性確認の手順に示されている目安を超える結果となった. これは, 測定溶液中のりん酸の影響と考えられた. 廣井ら⁶⁾は, 有機物を含まない肥料中のクロム測定法の試料溶液調製方法として, 肥料等試験法のひ素及び焼成汚泥肥料中のクロム試験法に採用されている硝酸－硫酸－過塩素酸分解法⁷⁾を基に突沸する肥料に対応するための改良法を検討し, 有機物を含まない肥料全般を対象として, 単一試験室における妥当性を確認した.

今回, 有機物を含まない肥料中のクロムの測定法(改良法)について, 共通試料を用いて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) 共同試験用試料の調製

クロムを含む混合りん酸肥料及び化成肥料の各1点は目開き500 µmの網ふるいを通過するまで粉碎し, 熔成けい酸りん肥, 鉍さいけい酸質肥料及び鉍さいマンガン肥料の各1点は目開き212 µmの網ふるいを通過するまで粉碎し, 混合した. 共同試験用試料として上記5種類の試料各約1.9 gをチャック付きポリ袋に採取後密封し, それぞれ40袋を調製した. ブラインド試料を提供するため, 共同試験用試料の袋に乱数を付し, 各試料2袋計10袋を参加試験室に配付した.

2) 装置及び器具

各試験室に設置しているホットプレート(又は砂浴)及び原子吸光分析装置を使用した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター (現)札幌センター

3) 試験方法

(1) 試料溶液の調製

分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 300 mL に入れ、硫酸アンモニウム 4 g を加え、少量の水で試料を潤した後、硝酸約 10 mL、硫酸約 5 mL 及び過塩素酸約 5 mL を加え、時計皿で覆い、170 °C~220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 1 時間以上加熱した後、30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ、300 °C 以上で 2~3 時間加熱し、さらに時計皿をずらして液量が約 3 mL になるまで加熱した。放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を残留物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに 10 分間程度加熱して溶かした。放冷後、水を用いて全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加えた後、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした (Scheme 1)。

なお、空試験は 300 °C 以上加熱時の突沸を防止するため、硫酸アンモニウム及び酸添加後、時計皿で覆い 170 °C のホットプレート又は砂浴上で少時加熱後、時計皿をずらし穏やかに 1 時間以上加熱し液量を約 15 mL 以下に濃縮した後、再度時計皿で覆い 30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ、300 °C 以上で 2~3 時間加熱し、さらに時計皿をずらして液量が約 3 mL になるまで加熱し、以下試料と同様に処理し空試験溶液とした。

(2) クロムの定量

試料溶液の一定量(25 mL 以下)を全量フラスコ 100 mL にとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え、更に検量線用クロム標準液と塩酸濃度が同程度となるように試料溶液が 25 mL の場合は塩酸(1+17)を標線まで加え、試料溶液が 5 mL の場合は塩酸(1+17)約 67 mL 及び水を標線まで加え、原子吸光分析装置に導入し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm の吸光度を測定した。同時に標準液を測定して得られた検量線を用いて分析試料中のクロム濃度を求めた。

4) 共同試験用試料の均質性試験

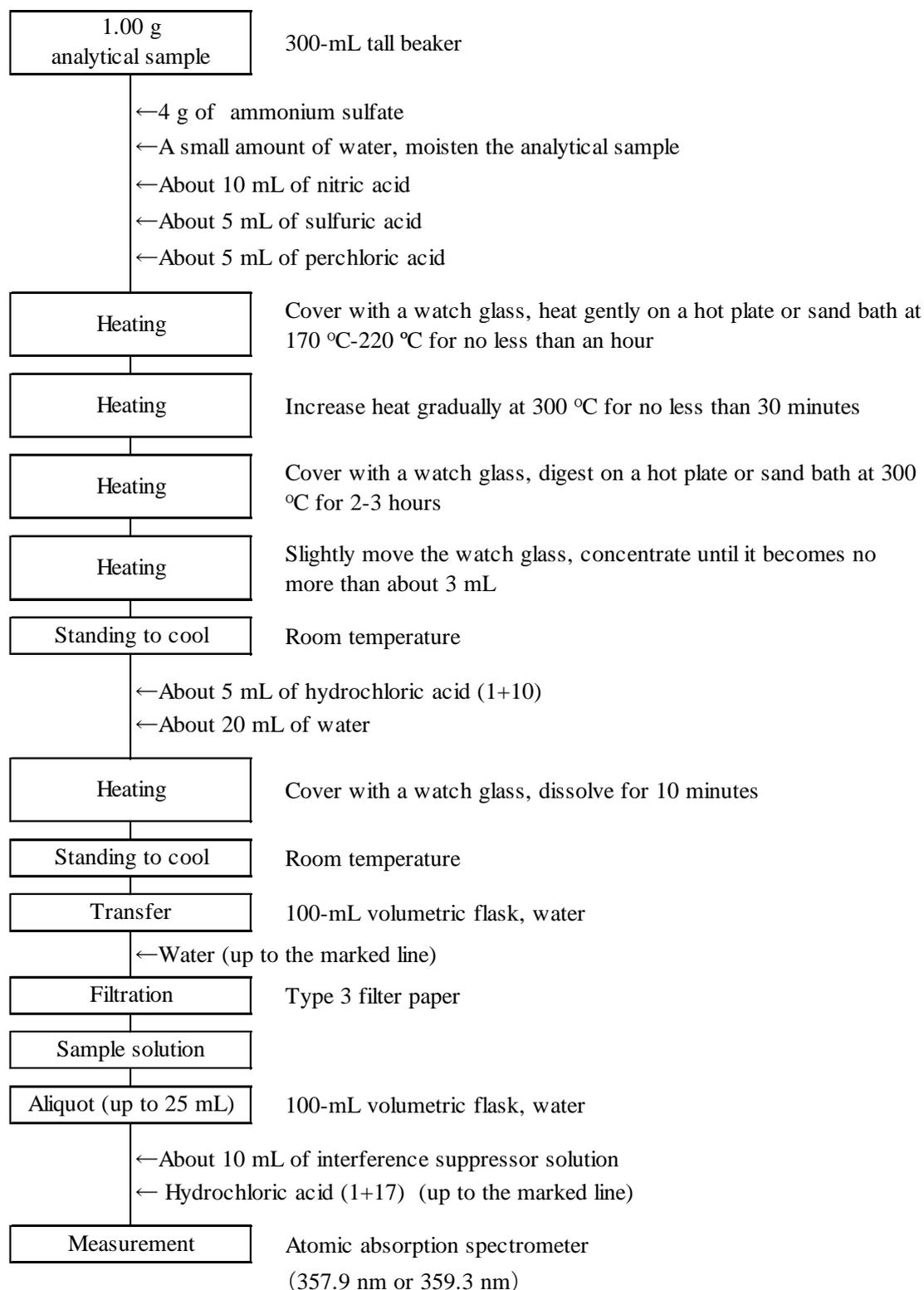
IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁸⁾の均質性試験に従い、各種類の共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行でランダムな順序で 3) に従って分析した。

5) 共同試験

試験に参加した 12 試験室と使用した原子吸光分析装置は以下のとおりであり、それぞれの試験室において送付した 10 試料について 3) に従ってクロムを分析した。

- ・ 株式会社那須環境技術センター(日立 ZA3300)
- ・ 一般社団法人新潟県環境衛生中央研究所(日立 Z-2000)
- ・ 一般財団法人日本食品分析センター 彩都研究所(日立 ZA3000)
- ・ 公益財団法人日本肥糧検定協会 本部(日立 ZA3300)
- ・ 公益財団法人日本肥糧検定協会 関西支部(島津製作所 AA-7000)
- ・ 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(日立 Z-2310)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター(日立 Z-2000)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター(日立 Z-2310)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター(日立 Z-2310)
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター(日立 Z-2310)

- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部(日立 Z-2310)
 - ・ 平成理研株式会社 環境科学センター(日立 ZA3300)
- (50 音順)



Scheme 1 Method flow sheet of chromium in inorganic fertilizers

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性確認試験の成績及びその成績の一元配置による分散分析等から得られた統計量を Table 1 に示した。併行精度について Cochran 検定による外れ値はすべての試料において認められなかった。次に、併行相対標準偏差は 1.0 %～1.8 %であり、肥料等試験法⁴⁾の濃度別精度の目安(室間再現再現相対標準偏差)の 1/2 以下であった。このことから、一元配置による分散分析の F 検定(片側有意水準 5 %)を実施した結果、すべての成分について試料間に有意な差は認められなかった⁸⁾。また、併行精度を含む試料間相対標準偏差は 1.1 %～1.8 %であった。このことから、すべての共同試験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。

Table 1 Homogeneity test results of chromium in inorganic fertilizers

Sample	No. of sample ^{a)}	Mean ^{b)} (mg/kg)	s_r ^{c)} (mg/kg)	RSD_r ^{d)} (%)	s_{bb} ^{e)} (mg/kg)	s_{b+r} ^{f)} (mg/kg)	RSD_{b+r} ^{g)} (%)	F Value ^{h)i)}
Silicate slag fertilizer	10 (0)	69.75	0.71	1.0	0.38	0.81	1.2	1.57
Phosphate fertilizer mixture	10 (0)	949.3	9.9	1.0	2.4	10.2	1.1	1.12
Processed ferromanganese slag	10 (0)	3056	45	1.5	0	45	1.5	0.87
Fused silicate phosphate	10 (0)	4707	85	1.8	0	85	1.8	0.88
Compound fertilizer	10 (0)	561.6	6.3	1.1	0	6.3	1.1	0.50

a) The number of samples after exclusion ; (): The number of outliers from Cochran test

b) Total mean(Number of samples after excluding outliers $\times n=2$)

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Standard deviation between samples

f) Standard deviation between samples including repeatability $s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$

g) Relative standard deviation between samples including repeatability

h) F value calculated based on analysis of variance(ANOVA)

i) F critical value; $F(9,10;0.05)=3.02$

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 Table 2 に示した。各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{9, 10)}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 の検定及び Grubbs の検定を実施した。その結果、12 試験室の試験成績のうち、2 種類(熔成けい酸りん肥及び化成肥料)の試料で各 2 試験室の試験成績が外れ値として判定された。

Table 2 Individual result of chromium in inorganic fertilizers (mg/kg)

Lab ID ^{a)}	Silicate slag fertilizer		Phosphate fertilizer mixture		Processed ferromanganese slag	
A	62.12	55.42	905.9	906.9	2999	3100
B	62.78	65.68	888.2	921.6	2881	2770
C	62.50	62.28	925.3	920.6	3131	3122
D	62.64	62.85	915.7	924.3	3116	3172
E	58.81	62.90	882.6	841.4	3200	3145
F	64.07	60.28	912.0	910.3	2706	2600
G	68.69	66.86	912.4	912.0	2975	3023
H	69.36	69.60	943.0	934.9	3006	2992
I	60.12	60.12	827.7	847.7	2625	2896
J	65.32	64.28	957.8	962.8	2794	2767
K	60.68	63.00	969.6	965.0	2961	3051
L	70.80	68.80	923.3	898.1	2991	3075
Lab ID ^{a)}	Fused silicate phosphate		Compound fertilizer			
A	4462	4496	516.4	543.8		
B	4142 ^{b)}	3320 ^{b)}	541.9	519.8		
C	4843	4743	536.5	553.4		
D	4353	4881	542.9	545.2		
E	4581	4400	554.2	568.3		
F	4738	4776	550.2	544.2		
G	4902	4868	547.7	543.2		
H	4798	4726	561.8	569.1		
I	4659	4529	529.1	513.0		
J	4737	4617	336.0 ^{c)}	304.8 ^{c)}		
K	3381 ^{b)}	4760 ^{b)}	510.0 ^{c)}	480.6 ^{c)}		
L	4581	4550	546.0	544.7		

a) Laboratory identification (random order)

b) Outlier of Cochran test

c) Outlier of Grubbs test

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により算出^{9, 10)}した平均値, 併行標準偏差 (s_r) 及び併行相対標準偏差 (RSD_r), 並びに室間再現標準偏差 (s_R) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) を Table 3 に示した.

クロムの平均値は 63.75 mg/kg～4662 mg/kg であり, その併行標準偏差 (s_r) は 2.02 mg/kg～135 mg/kg, 併行相対標準偏差 (RSD_r) は 1.4 %～3.2 %, 室間再現標準偏差 (s_R) は 3.87 mg/kg～176 mg/kg, 室間再現相対標準偏差 (RSD_R) は 2.8 %～6.1 %であった.

いずれの併行相対標準偏差 (RSD_r) 及び室間再現相対標準偏差 (RSD_R) も肥料等試験法⁴⁾の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の範囲内であることから, 本法の精度は同試験法の性能規準に適合していることを確認した.

Table 3 Statistical analysis of Collaborative study results

Sample	Labs $p(q)^a$	Mean ^{b)} (mg/kg)	s_r^c (mg/kg)	RSD_r^d (%)	$CRSD_r^e$ (%)	s_R^f (mg/kg)	RSD_R^g (%)	$CRSD_R^h$ (%)
Silicate slag fertilizer	12	63.75	2.02	3.2	6	3.87	6.1	11
Phosphate fertilizer mixture	12	912.9	13.0	1.4	4	37.3	4.1	8
Processed ferromanganese slag	12	2962	74	2.5	3	176	5.9	6
Fused silicate phosphate	10(2)	4662	135	2.9	3	166	3.6	6
Compound fertilizer	10(2)	543.6	10.2	1.9	4	15.4	2.8	8

a) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q)=number of outlier

b) Average value after excluding outliers(n =The number of laboratories(p)×The number of samples(2))

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of precision for Repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2017

f) Reproducibility standard deviation

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Criteria of precision for Reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizers 2017

4. まとめ

12 試験室において各 5 種類(10 点)の試料を用いて共同試験を実施し、有機物を含まない肥料中のクロム測定における試験室間の再現精度を調査した。

その結果、クロムの平均値 63.75 mg/kg～4662 mg/kg の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 2.8 %～6.1 %であり、肥料等試験法⁴⁾の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の範囲内であることから、本法の精度は同試験法の性能規準に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力頂きました、株式会社那須環境技術センター、一般社団法人新潟県環境衛生中央研究所、一般財団法人日本食品分析センター彩都研究所、公益財団法人日本肥糧検定協会本部、同関西支部及び平成理研株式会社環境科学センターの各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 肥料取締法:一部改正 平成 26 年 6 月 13 日, 法律第 69 号(2014)
- 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件:改正平成 30 年 1 月 22 日, 農林水産省告示第 134 号
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 4) 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 (2017)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2017.pdf>

- 5) 阿部進, 秋元里乃, 坂井田里子, 八木寿治, 伊藤浩平, 田中雄大, 加島信一, 廣井利明, 鈴木時也, 佐久間健太, 橋本良美, 白井祐治: 2014 年度 肥料認証標準物質の開発－普通化成肥料 FAMIC-B-14 の調製－, 肥料研究報告, **8**, 140～152 (2015)
- 6) 廣井利明, 高津文香: 有機物を含まない肥料中のクロムの測定, 肥料研究報告, **10**, 9～28 (2017)
- 7) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定－無機質肥料の分解法の適用－, 肥料研究報告, **3**, 30～42 (2010)
- 8) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145～196 (2006)
- 9) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331～343 (1995)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)

Evaluation of Digest Method for Determination of Chromium in Inorganic Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry: A Collaborative Study

Toshio HIRABARA¹, Toshiaki HIROI², Tomomi ISIKAWA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

(Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

A collaborative study was conducted to atomic absorption spectrometry for determination of Chromium in inorganic fertilizers. The sample was digested with nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid (3-mixed acids method). When the sample bumped vigorously, added ammonium sulfate too (Improving method). We sent 5 materials to 12 collaborators with a blind duplicate design and these samples were analyzed as blind duplicates. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of Chromium were reported 63.75 mg/kg ~4662 mg/kg and 1.4 % ~ 3.2 % (mass fraction), respectively. These results indicated that this method has acceptable precision for determination of Chromium in these concentration ranges.

Key words chromium, atomic absorption spectrometry, wet digestion, ammonium sulfate, inorganic fertilizer, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, **11**, 39~46, 2018)