

2 肥料中の石灰の測定法の開発

加藤まどか¹, 山西正将¹, 白井裕治¹

キーワード く溶性石灰, フレーム原子吸光法, ICP-OES, くえん酸

1. はじめに

平成 30 年度から平成 31 年度にかけて農林水産省で開催された肥料取締制度に係る意見交換会¹⁾において、土壌中のカリウム, カルシウム(石灰)及びマグネシウム(苦土)等の栄養バランスの悪化による作物の栄養欠乏症が報告された。現在の普通肥料の公定規格では、土壌に化学的変化をもたらすアルカリ分(可溶性石灰+1.3914×可溶性苦土)が規定されているが、肥料中に含まれる石灰量に関する規定はない。また、汚泥肥料等中の石灰全量, 鉍さいけい酸質肥料等中の可溶性石灰及び効果発現促進材として添加されたカルシウムの試験法は肥料等試験法に記載されているが、化成肥料等中の石灰に関する試験法は記載されていない。

このことから、肥料中の石灰の測定方法について、石灰と同じ第二族元素の苦土の試料溶液の調製方法を参考に、フレーム原子吸光法(AAS法)での検討を行った。また、近年普及しているICP発光分光分析法(ICP-OES法)も加えて、単一試験室での妥当性確認を行ったので、その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料の調製

(1) 流通肥料

流通している肥料について、目開き 1 mm の網ふるいを通過するまで粉砕した(鉍さいけい酸質肥料, 混合りん酸肥料, 熔成りん肥, 熔成けい酸りん肥及び熔成けい酸加里肥料については、目開き 212 μm の網ふるいを通過するまで振動ミルで粉砕した)ものを分析用試料とし、使用時までポリ袋又はポリ容器に密封して常温保管した。

(2) 調製肥料

添加回収試験用試料の材料として、Table 1 に示した試薬(すべて、JIS規格に規定されている試薬特級)を目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで振動ミルで粉砕した。同表に示す配合設計により各材料を混合し、各試験品のく溶性石灰(C-CaO)濃度を任意の濃度に調製した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

Table 1 The preparation of analytical samples

Sample for recovery test	The mixing ratio of the materials (%) ^{a)}					Design component (%) ^{a)}
	Calcium carbonate (CaCO ₃)	Ammonium sulfate ((NH ₄) ₂ SO ₄)	Ammonium dihydrogen phosphate (NH ₄ H ₂ PO ₄)	Potassium Chloride (KCl)	Sucrose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	C-CaO ^{b)}
1	53.54	12.00	12.00	12.00	-	30.0
2	26.77	20.00	20.00	20.00	27.55	15.0
3	1.78	27.05	27.05	27.05	27.55	1.0
4	-	27.55	27.55	27.55	17.35	0.0

a) Mass fraction

b) Citric acid soluble CaO

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: 島津製作所 AA-6800
- (2) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機
- (3) ICP-OES: 島津製作所 ICP E-9820 (観測方式: 軸方向及び横方向, 分光器: エシエル型)

3) 試薬

3. 1) の検量線として (6) 及び (7), 3. 3) ~ 6) の検量線として (8) ~ (11) を用いた。

(1) 水: 純水製造装置 (MILLIPORE Elix Advantage 5) を用いて精製した, JIS K 0557 に規定する A3 の水を使用した。なお, ICP-OES の洗浄用には超純水製造装置 (MILLIPORE Direct-Q 5 UV) を用いて精製した A4 の水を使用した。

(2) 塩酸: 有害金属測定用 (富士フイルム和光純薬)

(3) くえん酸溶液: JIS K 8283 特級試薬 くえん酸一水和物 (富士フイルム和光純薬) 20 g を水に溶かして 1000 mL とした。

(4) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8132 規定特級試薬 塩化ストロンチウム六水和物 (関東化学) 152.1 g をビーカー 2000 mL にはかりとり, 少量の水を加えた後, 塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし, 更に水を加えて 1000 mL とした。

(5) カルシウム標準液: JCSS カルシウム標準液 (Ca: 1000 mg/L) (富士フイルム和光純薬)。

(6) 検量線用カルシウム標準液 (CaO 5 µg/mL ~ 50 µg/mL): カルシウム標準液 (Ca 1000 mg/L) を必要に応じて水で希釈した後, 一定量を 100 mL 全量フラスコにとり, 干渉抑制剤溶液 10 mL を加え, 標線まで水を加えた。

(7) 検量線用空試験液: 干渉抑制剤溶液 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた。

(8) AAS 法用検量線用カルシウム標準液 (CaO 0.7 µg/mL ~ 7 µg/mL): カルシウム標準液 (Ca 1000 mg/L) を必要に応じて水で希釈した後, 一定量を 100 mL 全量フラスコにとり, くえん酸溶液 6 mL 及び干渉抑制剤溶液 10 mL を加え, 標線まで水を加えた。

(9) AAS 法用検量線用空試験液: くえん酸溶液 6 mL 及び干渉抑制剤溶液 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた。

(10) ICP-OES 法用検量線用カルシウム標準液 (CaO 0.14 $\mu\text{g/mL}$ ~7 $\mu\text{g/mL}$):カルシウム標準液 (CaO 1000 mg/L)を必要に応じて水で希釈した後, 一定量を全量フラスコ 100 mL にとり, 塩酸 (1+5) 25 mL を加え, 標線まで水を加えた.

(11) ICP-OES 法用検量線用空試験液:塩酸 (1+5) 25 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた.

(12) 定量下限添加回収用カルシウム標準液 (Ca 1 mg/mL):JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ で約 2 時間加熱し, デシケーター中で放冷した後, 2.498 g をひょう量皿にはかりとった. 少量の水で全量フラスコ 1000 mL に移し入れ, 塩酸 (1+3) 20 mL を加えて溶かし, 標線まで水を加えた.

4) 分析方法

3. 1) について, 肥料等試験法²⁾に記載されている可溶性苦土 (S-MgO), く溶性苦土 (C-MgO) 及び水溶性苦土 (W-MgO) の方法を用いて 3 種類の試料溶液を調製し, AAS 法でそれぞれの石灰を測定した (Table 2 及び Scheme 1~4).

3. 3)~6) については, 上記の C-MgO の方法により試料液を調製した (Scheme 2). AAS 法については, 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり, くえん酸溶液が 6 mL 相当量になるように不足分のくえん酸溶液及び干渉抑制剤溶液約 10 mL を順次加え, 更に標線まで水を加えたものを測定用試料溶液とした. 原子吸光分析装置にて波長 422.7 nm の指示値を読み取り, 同じく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 C-CaO 濃度を求めた (Scheme 5). ICP-OES 法については, 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり, 塩酸 (1+5) 25 mL を加え, 標線まで水を加えたものを測定用試料溶液とした. ICP 発光分光分析装置にて波長 393.366 nm の指示値を読み取り, 同じく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 C-CaO 濃度を求めた (Scheme 6). なお, ICP-OES 法の分析条件は Table 3 に示した.

Table 2 Test method used to study the extraction method

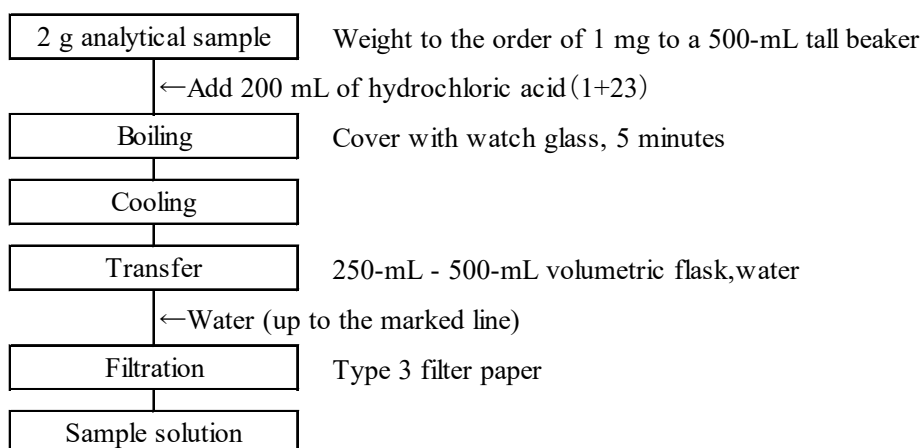
Component	The extraction method ^{a)}	Measuring method ^{a)}
S ^{b)} - CaO	S- MgO 4.6.2.a (4.1)	S- CaO
C ^{c)} - CaO	C- MgO 4.6.3.a (4.1.1)	4.5.2.a (4.2)
W ^{d)} - CaO	W- MgO 4.6.4.a (4.1.1)	

a) Testing methods for Fertilizers

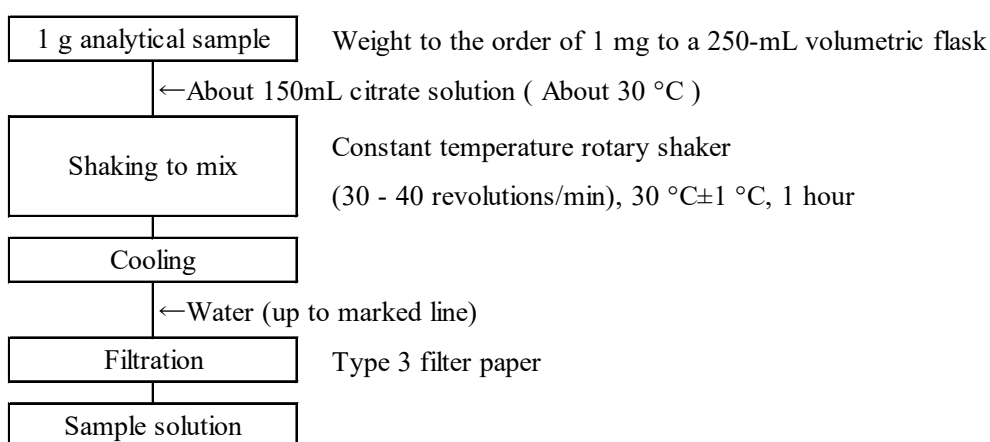
b) HCl (1+23)soluble

c) Citric acid soluble

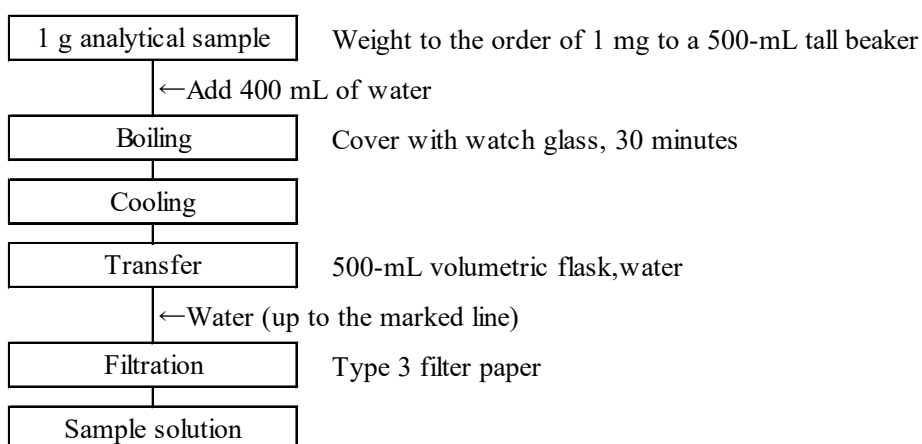
d) Water soluble



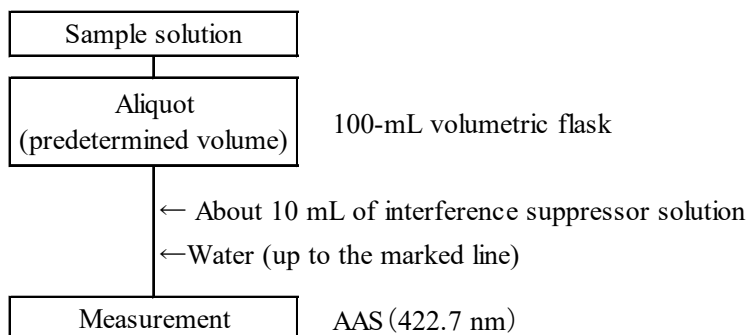
Scheme 1 Flow sheet of test for S-MgO in fertilizer(Extraction)



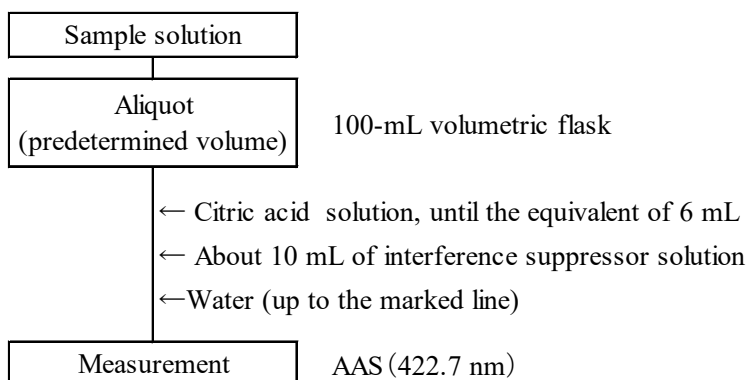
Scheme 2 Flow sheet of test for C-MgO and C-CaO in fertilizer (Extraction)



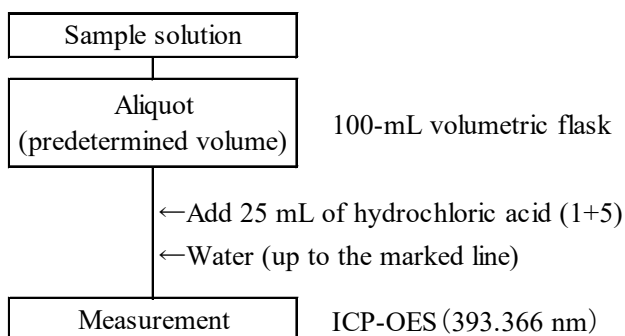
Scheme 3 Flow sheet of test for W-MgO in fertilizer (Extraction)



Scheme 4 Flow sheet of test for S-CaO in fertilizer(Measurement)



Scheme 5 Flow sheet of test for C-CaO in fertilizer (Measurement (AAS))



Scheme 6 Flow sheet of test for C-CaO in fertilizer (Measurement (ICP-OES))

Table 3 Measuring condition of ICP

Wavelength ^{a)} (nm)	II 393.366
High frequency output (kW)	1.2
Plasma gas (L/min)	14.0
Auxiliary gas (L/min)	1.2
Carrier gas (L/min)	0.7
Metering direction	Radial
Metering height	High position

a) II : Ion beam

3. 結果及び考察

1) 試料溶液の調製方法の検討

Table 4 に示した流通肥料等 35 点について、3 種類の石灰を測定した結果の代表的なものを Table 5 に示す。S-CaO 及び C-CaO は近似した数値を示す傾向があり、W-CaO は今回分析を行った有機質由来の肥料、炭酸カルシウム肥料、熔融工程を経た肥料及びけい酸質肥料等においてほとんど抽出されなかった。これらの結果に加え、根酸と抽出液であるくえん酸溶液の pH が近く、植物に利用されやすい成分であると考えられているく溶性成分のうち、C-CaO の測定法がこれまで検討されていなかったことから、C-CaO の分析法を検討することとした。

Table 4 Ordinary fertilizers and others

1) Ordinary fertilizer			
Ammonium nitrate limestone	Calcium nitrate	Calcium cyanamide	Triple superphosphate
Fused magnesium phosphate	Fused silicate phosphate	Processed phosphate fertilizer	Phosphate fertilizer mixture
Superphosphate	Fused potassium silicates	Lime mixture	Byproduct liming material
Calcium carbonate	Silicate slag fertilizer	Ground aerated light-weight concrete	Borax
Steamed Bone Meal	Ground crustacean fertilizer	Processed poultry manure	Flesh-bone meal
Fish meal	Soybean meal	Nitrogenous guano	Compound fertilizer
Composted sludge fertilizer			
2) Special fertilizer			
Compost	Bone black	Ashes of burned poultry waste	Guano
Bone ashes			
3) Materials			
Tak	Clay	Plaster	Zeolite
Bentonite			

Table 5 Analysis value for each extraction method

Materials	Analysis value for each extraction method ^{a)}		
	S-CaO	C-CaO	W-CaO
Fish meal	25.7	25.2	0.2
Calcium carbonate	46.4	43.9	1.2
Fused potassium silicates	21.0	20.9	0.7
Silicate slag fertilizer	41.7	41.6	1.7
Superphosphate	28.4	25.7	23.1
Compound fertilizer	10.7	9.6	7.4
Composted sludge fertilizer	5.9	5.8	0.4

a) Mass fraction

2) 測定溶液の調製方法の検討

C-CaO の測定について検討を始めたところ、AAS 法の添加回収試験において試料溶液採取量が多いほど低回収率となる傾向があったため、試料溶液に含まれるくえん酸の吸光度への影響について確認を行った。具体的には、カルシウム標準液 (CaO として 21 µg/mL 相当量) を 100 mL 全量フラスコにとり、試料溶液採取量 0 mL ~ 50 mL に相当するよう、くえん酸溶液をそれぞれ 0 mL ~ 30 mL 加えた (試料溶液中のくえん酸濃度として 0 mg/L ~ 5.49 mg/L)。更に干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、標線まで水を加えた測定用

試料溶液について 422.7 nm における吸光度を測定した (Figure 1). その結果, 試料溶液採取量が多くなる, つまりくえん酸濃度が高くなるほど吸光度が低下することが認められた. このことから, くえん酸による影響を相殺するために, 検量線及び測定溶液のくえん酸濃度を統一することとした. くえん酸による影響を抑えるために, 試料溶液採取量は 10 mL (くえん酸溶液 6 mL 相当量) までとし, 検量線は定量下限等を考慮し, 現在肥料等試験法に記載されている石灰の試験法とは検量線の濃度範囲を変え, 上限を CaO として 7 $\mu\text{g/mL}$ までとすることとした.

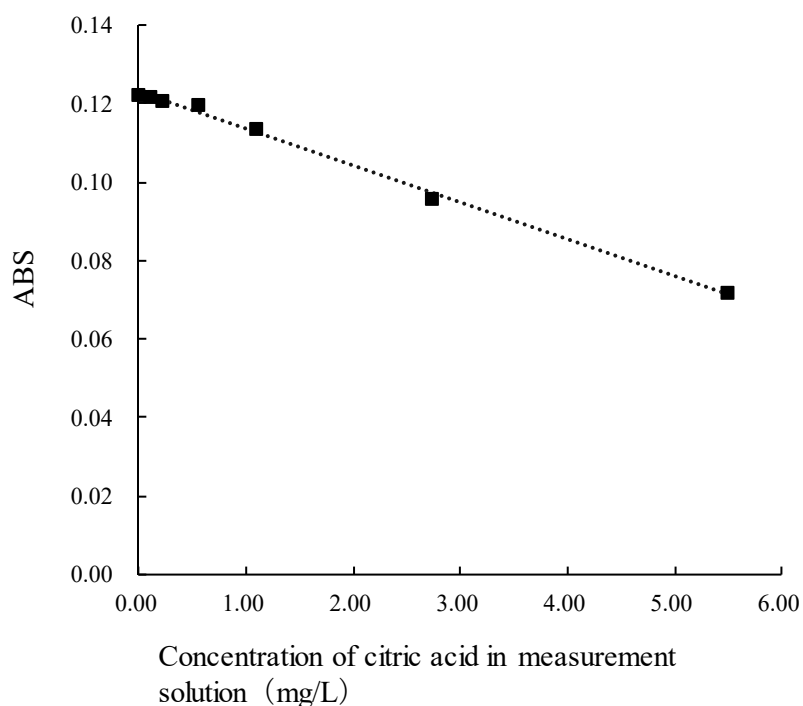


Figure 1 Effect of citric acid monohydrate on absorbance

3) 検量線の直線性

検量線用カルシウム標準液 (CaO として 0.7 $\mu\text{g/mL}$ ~ 7 $\mu\text{g/mL}$) の吸光度から検量線を作成した. Figure 2 に AAS 法の検量線を示す. 決定係数 (r^2) は 0.999 以上で, 肥料等試験法に示されている推奨基準を満たした. なお, ICP-OES 法の検量線については, 青山による報告³⁾で直線性が示されている.

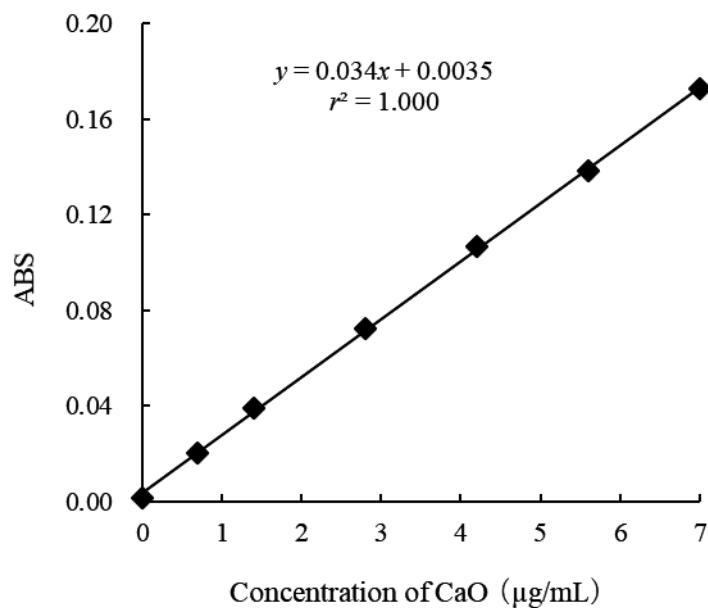


Figure 2 Example of calibration curve for C-CaO at AAS

4) 真度の確認

(1) 方法間比較

Table 6 に示す流通肥料等 20 点について、本法の AAS 法及び ICP-OES 法で C-CaO を測定し、測定値の相関並びに 95 % 予測区間を回帰直線の周囲に描き、Figure 3 で示した。その結果、肥料等試験法等の推奨基準(傾き(b))の 95 % 信頼区間に 1, 切片(a)の 95 % 信頼区間に 0 が含まれ、相関係数(r)が 0.99 以上)を満たしており、2 方法間の同等性が確認された。

Table 6 Ordinary fertilizers and others used for comparison of method

1) Ordinary fertilizer			
Calcium cyanamide	Triple superphosphate	Fused magnesium phosphate	Superphosphate
Lime mixture	Byproduct liming material	Silicate slag fertilizer	Ground aerated light-weight concrete
Fish meal	Mixed compost compound fertilizer	Processed phosphate fertilizer	Compound fertilizer (4 samples)
Composted sludge fertilizer			
2) Special fertilizer, materials and reagent			
Compost	Ashes of burned poultry waste	Plaster	Calcium carbonate (reagent)

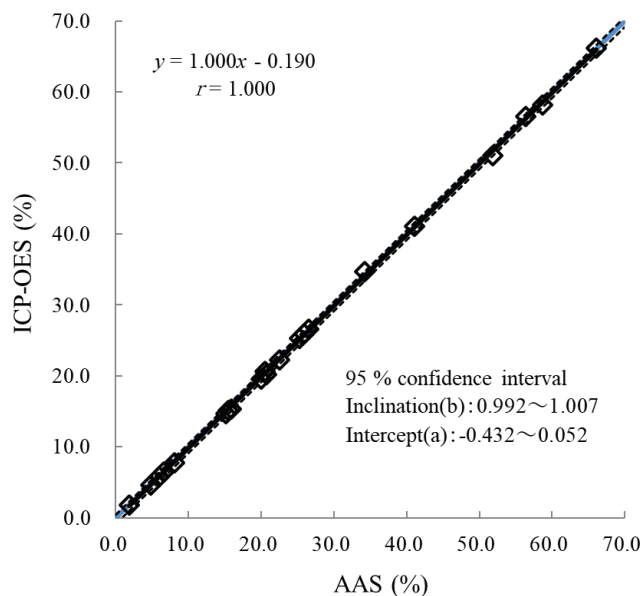


Figure 3 The comparison of analytical value by AAS and ICP-OES

Heavy line :Regression line

Dotted lines :Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : $y=x$

(2) 添加回収試験

本法の真度を確認するため、Table 1 の試験品 1～3 について、C-CaO の分析を 3 点併行で行い、その結果を Table 7 に示した。

試験の結果、C-CaO 1 %～30 % (質量分率) の設計において、AAS 法では回収率 98.1 %～101.2 %，併行相対標準偏差は 0.3 %～1.7 %，ICP-OES 法では回収率 98.1 %～103.0 %，併行相対標準偏差は 2.2 %～2.8 %であり、全ての濃度レベルにおいて肥料等試験法が示す回収率の目安を満たした。

Table 7 Result of recovery test

Measuring method	Sample for recovery test	Design component ^{a)} (%) ^{e)}	Recovery rate ^{b)} (%)	RSD_r ^{c)} (%)	Criteria of the trueness ^{d)} (%)
AAS	1	30	99.0	1.7	98～102
	2	15	98.1	0.9	97～103
	3	1	101.2	0.3	96～104
ICP-OES	1	30	98.1	2.8	98～102
	2	15	100.5	2.4	97～103
	3	1	103.0	2.2	96～104

a) Concentration of C-CaO in samples

b) Mean value ($n=3$)

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of the trueness shown in Testing Method of Fertilizers

e) Mass fraction

5) 併行精度及び中間精度の評価

本法の併行精度及び中間精度を確認するため、指定配合肥料 1 点及び炭酸カルシウム(試薬特級)1 点の計 2 点を用いて、C-CaO の試験を 2 点併行で日を変えて 5 回実施して得られた結果を Table 8 に示した。また、この結果から一元配置分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度を Table 9 に示した。

Table 9 より、AAS 法において炭酸カルシウムの平均値は 55.77 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 0.8 %、中間相対標準偏差は 0.8 %、指定配合肥料の平均値は 4.76 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 1.9 %、中間相対標準偏差は 2.4 % であった。ICP-OES 法においては、炭酸カルシウムの平均値は 56.60 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 0.8 %、中間相対標準偏差は 1.5 %、指定配合肥料の平均値は 4.82 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 2.7 %、中間相対標準偏差は 3.3 % であった。

これらの濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安の 2 倍以内であったことから、本法は十分な精度を有していることが確認された。

Table 8 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (%(mass fraction))

Measuring method	Sample	Test day				
		1	2	3	4	5
AAS	Calcium carbonate (reagent)	55.96	55.94	55.78	55.33	55.49
		55.65	56.36	54.94	55.74	56.52
	Designated blended fertilizer	4.81	4.80	4.74	4.68	4.68
		4.82	4.96	4.55	4.82	4.70
ICP-OES	Calcium carbonate (reagent)	57.30	57.63	56.66	56.42	55.71
		56.09	58.01	56.27	56.48	55.42
	Designated blended fertilizer	4.88	4.66	4.88	4.77	4.94
		5.13	4.65	4.88	4.82	4.62

Table 9 Statistical analysis result of repeatability test

Measuring method	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
AAS	Calcium carbonate (reagent)	55.77	0.47	0.8	1	0.47	0.8	2
	Designated blended fertilizer	4.76	0.09	1.9	2	0.11	2.4	4
ICP-OES	Calcium carbonate (reagent)	56.60	0.43	0.8	1	0.86	1.5	2
	Designated blended fertilizer	4.82	0.13	2.7	2	0.16	3.3	4

a) Total average(test-days(5)×parallel analysis(2))

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of Repeatability precision(Repeatability relative standard deviation)

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of Intermediate precision(Intermediate relative standard deviation)

6) 定量下限等の推定と確認

本法の定量下限を推定するため、Table 1 に示した試験品 3(設計値 C-CaO 1%(質量分率))を用いて C-CaO の試験を 8 点併行で実施した結果を Table 10 に示した。

その結果、AAS 法の平均値は 0.991%(質量分率)、標準偏差は 0.021%(質量分率)、ICP-OES 法の平均値は 0.998%(質量分率)、標準偏差は 0.031%(質量分率)であった。なお、定量下限は標準偏差×10、検出下限は標準偏差×2× $t(n-1,0.05)$ を用いて算出したところ、AAS 法の定量下限は 0.2%(質量分率)程度、検出下限は 0.08%(質量分率)程度、ICP-OES 法の定量下限は 0.3%(質量分率)程度、検出下限は 0.1%(質量分率)程度と推定された。

また、推定された定量下限付近の濃度における回収率を確認するため、Table 1 に示した試験品 4 に C-CaO が 0.2%相当量になるよう定量下限添加回収用カルシウム標準液を添加し、本法に従って 3 点併行で添加回収試験を行い、結果を Table 11 に示した。

その結果、AAS 法の回収率は 95.8%、ICP-OES 法の回収率は 103.6%で、肥料等試験法に示されている添加濃度における真度(回収率)の目安を満たしていた。

Table 10 Estimation of *LOQ* and *LOD* values

Sample	Design component ^{a)} (%) ^{e)}	Measuring method	Mean ^{b)} (%) ^{e)}	Standard deviation (%) ^{e)}	<i>LOQ</i> ^{c)} (%) ^{e)}	<i>LOD</i> ^{d)} (%) ^{e)}
3	1.0	AAS	0.991	0.021	0.2	0.08
		ICP-OES	0.998	0.031	0.3	0.1

a) Citric acid soluble CaO in samples

b) Mean value ($n=7$)

c) Estimated lower limit of quantification(Standard deviation $\times 10$)

d) Estimated lower limit of detection(Standard deviation $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$)

e) Mass fraction

Table 11 Recovery test at the lower limit of quantification

Sample	Spiked level ^{a)} (%) ^{e)}	Measuring method	Recovery rate ^{b)} (%)	<i>RSD_r</i> ^{c)} (%)	Criteria of the trueness ^{d)} (%)
4	0.2	AAS	95.8	4.3	94-106
		ICP-OES	103.6	5.3	

a) Citric acid soluble CaO

b) Mean value ($n=3$)

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of the trueness shown in Testing Method of Fertilizers

e) Mass fraction

4. まとめ

肥料中の石灰(CaO)の測定法について、試料溶液の調製方法を検討し、AAS法及びICP-OES法を用いた単一試験室における妥当性確認試験を実施したところ、次の結果を得た。

(1) 試料溶液の調製方法の検討として、流通肥料等35点をS-MgO、C-MgO及びW-MgOの抽出方法で抽出した3種類の試料溶液の石灰を測定した。その結果、C-CaOの分析方法の妥当性確認を行うこととした。

(2) 測定溶液調製方法の検討を行い、AAS法についてはくえん酸による吸光度への影響を相殺するため、検量線及び測定溶液中のくえん酸濃度を一定に揃える調製方法とした。検量線の濃度範囲は、定量下限等を考慮し、CaOとして7 μ g/mLまでとした。

(3) AAS法の検量線は決定係数(r^2)0.999以上で、肥料等試験法に示されている推奨基準を満たしていた。

(4) 真度確認のため、方法間比較として、本法のAAS法及びICP-OES法で流通試料等20点を分析し、測定値の回帰分析を行った。その結果、肥料等試験法に示されている推奨基準を満たしており、2方法間の同等性が確認された。また添加回収試験として、C-CaOを1%~30%(質量分率)を含有する試料を調製し、添加回

収試験を行った。その結果、設計値に対する回収率は AAS 法で 98.1 %～101.2 %、ICP-OES 法で 98.1 %～103.0 %であった。この結果は、肥料等試験法に示されている回収率の目標を満たしていた。

(5) 中間精度及び併行精度を確認するため、2 種類の試料を用い、2 点併行で日を変えて 5 回試験を行った結果、AAS 法及び ICP-OES 法の両法で肥料等試験法に示されている併行精度及び中間精度の目安の許容内であった。

(6) C-CaO を低濃度含有する肥料を用いた 8 点併行試験により定量下限を推定し、標準液添加により推定定量下限濃度の添加回収試験を行った結果、AAS 法の定量下限は 0.2 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.08 % (質量分率) 程度、ICP-OES 法の定量下限は 0.3 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.1 % (質量分率) 程度であった。当濃度レベルの添加回収率は AAS 法で 95.8 %、ICP-OES 法で 103.6 %であり、肥料等試験法の真度の目安を満たしていた。

文 献

- 1) 農林水産省:肥料取締制度に係る意見交換会資料 農地土壌環境の変化
<https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryu/attach/pdf/kokankai-9.pdf>
- 2) 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 (2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf>
- 3) 青山恵介:ICP 発光分光分析 (ICP-OES) 法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1-9, (2016)

Determination of Citric Acid-Soluble CaO in Fertilizer by AAS and ICP-OES

KATO Madoka¹, YAMANISHI Masayuki¹ and SHIRAI Yuji¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

As for the method of measuring CaO in fertilizer, the preparation method of the sample solution was examined, and the validity test was performed in a single laboratory using AAS and ICP-OES, and the following results were obtained. In order to examine the preparation method of the sample solution, the CaO of three kinds of sample solutions extracted by hydrochloric acid(1+23)-soluble MgO (S-MgO), citric acid-soluble MgO (C-MgO) and water-soluble MgO (W-MgO) extraction method was measured using 35 fertilizers. The validity of the method for measuring citric acid-soluble CaO (C-CaO) was determined based on a comparison of the results obtained. By AAS, the effect of citric acid on the absorbance was confirmed. Therefore, the concentration of citric acid in the standard solution for the calibration curve and the measurement solution was set to the same concentration. The concentration range of the calibration curve was CaO 0.7 µg/mL to 7 µg/mL, taking into account the lower limit of quantification. The calibration curve of AAS had a coefficient of determination (r^2) of 0.999 or more. In order to confirm the accuracy, 20 samples were analyzed by AAS and ICP-OES, and the measured values were compared. As a result, the equivalence between the two methods was confirmed. As a recovery test, samples containing 1 % to 30 % (mass fraction) of C-CaO were measured. As a result, the recovery rate was 98.1 % to 101.2 % by AAS and 98.1 % to 103.0 % by ICP-OES. To confirm the intermediate accuracy and repeatability, C-CaO in two concentrations of the sample was measured by AAS and ICP-OES five times on two different days and on different days. As a result, Repeatability relative standard deviations (RSD_r) were 0.8 % - 1.9 % by AAS and 0.8 % - 2.7 % by ICP-OES, intermediate relative standard deviations ($RSD_{I(T)}$) were 0.8 % - 2.4 % by AAS and 1.5 % - 3.3 % by ICP-OES. The limit of quantitative value (LOQ) was 0.2 % (mass fraction) by AAS and 0.3 % (mass fraction) by ICP-OES. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of C-CaO in fertilizer.

Key words C-CaO, AAS, ICP-OES, Citric acid

(Research Report of Fertilizer, **13**, 36-49, 2020)