

14 フレイム原子吸光法による苦土全量の測定

—適用範囲拡大—

小堀拓也¹, 吉村英美¹, 八木啓二¹

キーワード 苦土全量, 化成肥料, 家畜及び家きんふん, フレイム原子吸光法

1. はじめに

近年, 肥料成分として有機質肥料中に含まれる苦土が注目されてきているものの, 苦土全量(T-MgO)測定法については, 肥料等試験法に記載されていなかった. そこで, 平成 29 年度に平田らは既に肥料等試験法(2017)¹⁾に記載されている石灰全量のフレイム原子吸光法が堆肥, 汚泥肥料及び鶏ふん燃焼灰を対象とした苦土全量の試験法として適用可能かどうかを確認するために, 単一試験室における妥当性確認試験を実施した²⁾. その結果, 石灰全量のフレイム原子吸光法が堆肥, 汚泥肥料及び鶏ふん燃焼灰を対象とした苦土全量(T-MgO)の試験法として適用できることを確認したことから, 苦土全量の試験法として肥料等試験法(2019)³⁾に記載された. 今回化成肥料, 家畜及び家きんふんを対象とした適用範囲の拡大を目的として, 単一試験室の妥当性確認を実施したのでその概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 調査対象肥料

肥料として流通している化成肥料 2 点, 家畜及び家きんふんを収集して分析に供した. 超遠心粉砕機で目開き 500 μm のふるいを通すように粉砕し分析用試料とした. 粉砕後の調査対象肥料は, ポリ袋に入れて密封し, 分析時まで常温で保存した.

2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: HITACHI Z-2310
- (2) 電気炉: KOYO KBF828N1
- (3) ホットプレート: 柴田科学 NP-6

3) 試薬の調製

- (1) 水: 水精製装置(日本ミリポア Elix Advantage 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 硝酸: JIS K 8541 に規定する同等の品質の試薬(関東化学;有害金属測定用)
- (3) 塩酸: JIS K 8180 に規定する同等の品質の試薬(関東化学;有害金属測定用)
- (4) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 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) マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL): マグネシウム標準液(Mg 1000 mg/L)(富士フイルム和光純薬; JCSS)
- (6) マグネシウム標準液(Mg 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり, 標線まで水を加えた.

(7) 検量線用マグネシウム標準液(Mg 1 $\mu\text{g/mL}$ ~10 $\mu\text{g/mL}$): マグネシウム標準液(Mg 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL に段階的にとり, 干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え, 標線まで水を加えた.

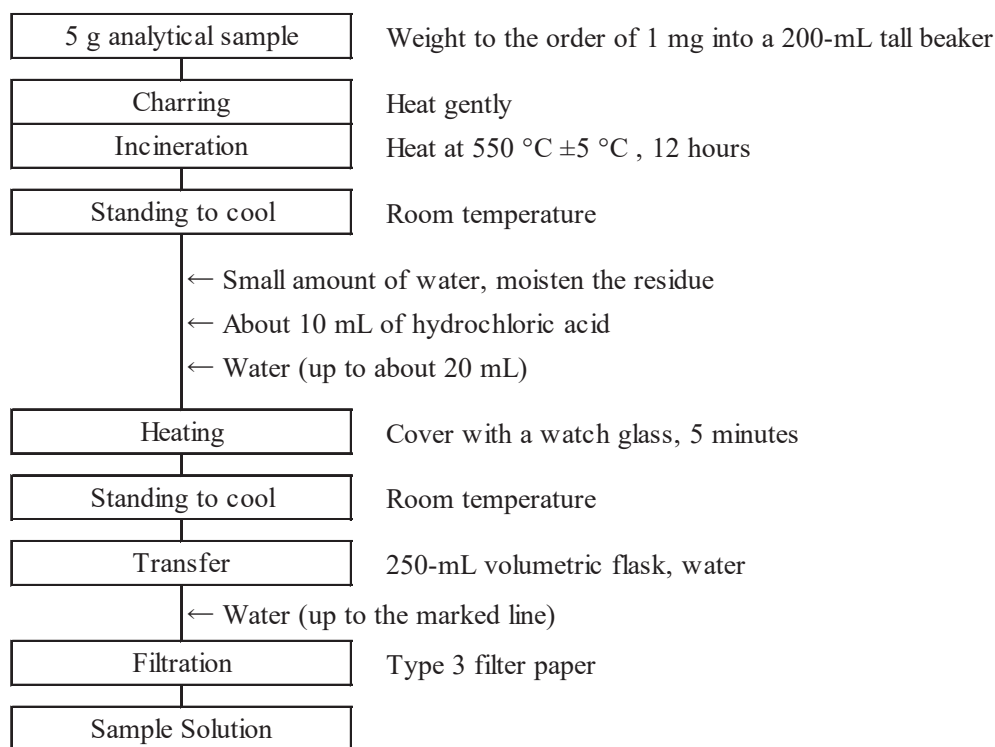
(8) 検量線用空試験液: 干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL にとり, 標線まで水を加えた.

4) 試験方法

苦土全量(T-MgO)の抽出及び測定は, 肥料等試験法に記載されている苦土全量の試験法(Table 1)を用いた. 参考のために, 試験法のフローシート(Scheme 1~Scheme 3)を示した.

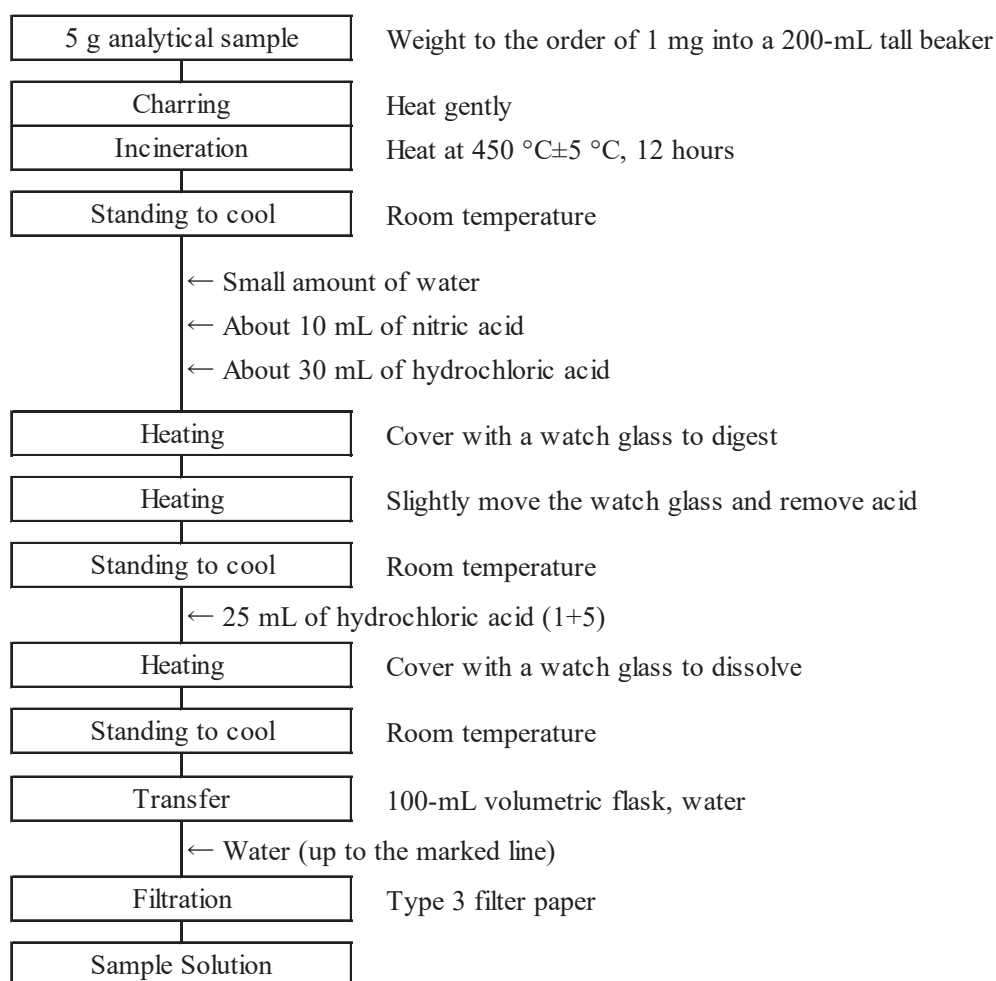
Table 1 Method of total magnesium

Testing Methods for Fertilizers	Preparation of sample solution
4.6.1.a Flame atomic absorption spectrometry	(4.1.1) Incineration-hydrochloric acid boiling
4.6.1.a Flame atomic absorption spectrometry	(4.1.2) Incineration-aqua regia digestion

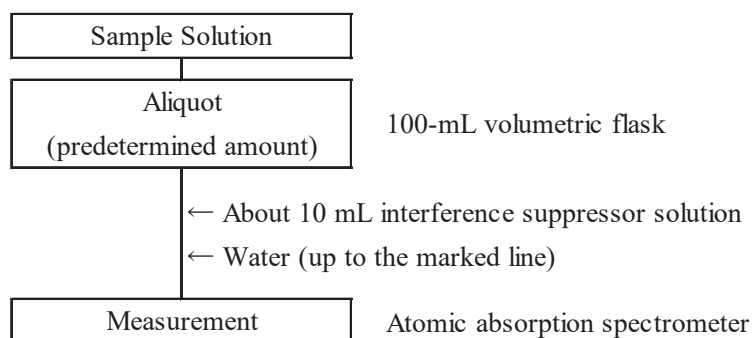


Scheme 1 The flow sheet for total magnesium in fertilizers

(Preparation of sample solution by incineration-hydrochloric acid boiling)



Scheme 2 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Preparation of sample solution by incineration-aqua regia digestion)



Scheme 3 The flow sheet for total magnesium in fertilizers
(Measurement)

3. 結果及び考察

1) 方法間比較による真度の評価

肥料等試験法に記載されている苦土全量のフレーム原子吸光法には、試料溶液の調製方法が 2 通りある。試料を 550 °C で灰化した後に塩酸 10 mL と水約 10 mL を加える灰化－塩酸煮沸操作(以下、「塩酸煮沸法」とする。)と、試料を 450 °C で灰化した後に硝酸 10 mL と塩酸 30 mL を加える灰化－王水分解操作(以下、「王水分解法」とする。)である。

調製方法間の測定値を比較するために、異なる濃度の化成肥料 2 点と家畜及び家きんふんの計 3 点を用いて、塩酸煮沸法と王水分解法により 4 点併行で試験を実施し、2 群の成績の等分散性及び *t* 検定を実施した。

等分散性及び *t* 検定の結果を Table 2 に示した。いずれの分析用試料においても有意な差は認められず、2 方法間の測定値に有意差はなかったことから、どちらの調製方法を選択してもほぼ同等の測定値を得ることができると考えられた。以上の結果から、次の 2) の試料溶液の調製方法は、王水分解法を用いて検討した。

Table 2 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Sample	Method	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Homoscedasticity		<i>t</i> test	
			Variance ratio	Critical value	<i>t</i> -ratio	Critical value
Compound fertilizer A	Incineration-hydrochloric acid boiling	5.13	1.86	9.28	0.63	2.45
	Incineration-aqua regia digestion	5.12				
Compound fertilizer B	Incineration-hydrochloric acid boiling	1.36	6.19	9.28	0.85	2.45
	Incineration-aqua regia digestion	1.36				
Cattle and poultry droppings	Incineration-hydrochloric acid boiling	2.58	2.13	9.28	0.90	2.45
	Incineration-aqua regia digestion	2.59				

a) Mean value ($n = 4$)

b) Mass fraction

2) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を確認するため、Table 2 で示した化成肥料 B、家畜及び家きんふんを用いて、王水分解法による苦土全量(T-MgO)の測定を 2 点併行で日を変えて 5 回実施し得られた結果を Table 3 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 4 に示した。

Table 4 より、化成肥料 B の総平均値は 2.59 % (質量分率) で、併行相対標準偏差は 0.25 %、中間相対標準偏差は 1.55 % であった。家畜及び家きんふんの総平均値は 1.30 % (質量分率)、併行相対標準偏差が 0.44 % で中間相対標準偏差は 1.39 % 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)の目安以内であったことから、本法は化成肥料及び家畜及び家きんふんの苦土全量測定法として十分な精度を有していることが確認された。

Sample	Test day					Total mean
	1	2	3	4	5	
Compound fertilizer B	2.58	2.54	2.66	2.59	2.59	2.59
	2.60	2.53	2.64	2.59	2.59	
Cattle and poultry droppings	1.30	1.28	1.33	1.30	1.31	1.31
	1.31	1.28	1.33	1.31	1.30	

Table 4 Repeatability and intermediate precision

Sample	Mean ^{a)} (%) ^{h)}	Repeatability			Intermediate precision		
		s_r ^{b)} (%) ^{h)}	RSD_r ^{c)} (%)	$CRSD_r$ ^{d)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{e)} (%) ^{h)}	$RSD_{I(T)}$ ^{f)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)
		Compound fertilizer B	2.59	0.01	0.2	2	0.04
Cattle and poultry droppings	1.30	0.01	0.4	2	0.02	1.4	3.5

- a) $n = 10$ (2 repetition \times 5 days)
 b) Repeatability standard deviation
 c) Repeatability relative standard deviation
 d) Criteria of repeatability relative standard deviation
 e) Intermediate standard deviation
 f) Intermediate relative standard deviation
 g) Criteria of intermediate relative standard deviation
 h) Mass fraction

4. まとめ

苦土全量(T-MgO)の試験法としてのフレイム原子吸光法の適用範囲拡大のために、化成肥料、家畜及び家きんふんについて、単一試験室における妥当性確認試験を実施し、次の結果を得た。

(1) 真度確認のため、異なる濃度の分析用試料 3 点を用いて灰化—塩酸煮沸操作と灰化—王水分解操作に従ってそれぞれ 4 点併行で試験を実施したところ、等分散性が確認され、濃度毎の t 検定を実施したところ両側有意水準 5 % で 2 方法間に有意な差は認められなかった。

(2) 併行精度及び中間精度を確認するため、化成肥料、家畜及び家きんふんを用い、2 点併行で日を変えて 5 回試験を行った結果、平均値が 2.59 % (質量分率) 及び 1.30 % (質量分率) で併行相対標準偏差は 0.25 % 及び 0.44 %、中間相対標準偏差は 1.55 % 及び 1.39 % であった。この結果は、肥料等試験法に示されている各濃度レベルにおける併行精度及び中間精度の目安を満たしていた。

(1)～(2)の成績により、単一試験室において肥料等試験法に記載されている苦土全量のフレイム原子吸光法の対象として化成肥料、家畜及び家きんふんを新たに適用できることが確認された。

文 献

- 1) 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>
- 2) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二:堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定, 肥料研究報告, 11, 29~38(2018)
- 3) 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>

Determination of Total Magnesium by Atomic Absorption Spectrometry : Expansion of Application Range

KOBORI Takuya¹, YOSHIMURA Hidemi¹ and YAGI Keiji¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fukuoka Regional Center

A single-laboratory validation study was conducted for the determination for total magnesium (T-MgO) in compound fertilizer, cattle and poultry droppings by flame atomic absorption spectrometry. The values of T-MgO measured a quadruple test using 3 different concentrative analytical samples by incineration-hydrochloric acid boiling procedure were compared with incineration-aqua regia digestion procedure. As the result, significant difference was not confirmed in homoscedasticity of the results of 2 groups and *t*-test for each concentration under the two-sided significant level of 5 %. In the train of duplicate test per 5 tests on different days using compound fertilizer, cattle and poultry droppings, total mean values (mass fraction) were 2.59 % and 1.30 %, repeatability relative standard deviation (RSD_r) were 0.25 % and 0.44 %, and intermediate relative standard deviation (RSD_I) 1.55 % and 1.39 %. As a result, they were within the criteria of repeatability and intermediate precision of the Testing Methods for Fertilizers. Those results demonstrated that this method by atomic absorption spectrometry in a single-laboratory was applicable to the determination of T-MgO in compost, sludge fertilizer and incineration ash of chicken droppings as well as compound fertilizer, cattle and poultry droppings.

Key words total magnesium, compound fertilizer, cattle and poultry droppings,
atomic absorption spectrometry, Testing Methods for Fertilizers

(Research Report of Fertilizer, **13**, 225-231, 2020)