

## 4 焼成汚泥肥料中のクロム測定

— 共同試験成績 —

顯谷久典<sup>1</sup>, 木村康晴<sup>2</sup>, 竹葉佳己<sup>3</sup>

キーワード 焼成汚泥肥料, クロム, 原子吸光法, 過塩素酸

### 1. はじめに

現在, 農林水産消費安全技術センター (FAMIC) では, 肥料分析法<sup>1)</sup>との整合性に配慮しながら新たに試験法の妥当性の確認を行い, 「肥料等試験法」<sup>2)</sup>を策定し, 肥料試験業務等への活用を進めている. 当試験法では焼成汚泥肥料中のクロム測定について, 肥料分析法の 5.8.2 D.a.1) (無機質肥料及びリン鉱石) に基づいた試料溶液調製法 (りん酸-硝酸-硫酸分解法) が検討され, 掲載されている. しかし, その後, 小規模試験室間試験を実施した結果, りん酸-硝酸-硫酸分解法では試験室間のばらつきが大きい等の問題が明らかになった. そこで, 焼成汚泥肥料中のクロム測定について, 肥料等試験法におけるひ素の試料溶液調製法で採用されている, 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法を用い, アルカリ融解法との比較及び繰返し精度及び定量下限等の検討を行ったところ, 試験室内における試験方法の妥当性を確認した<sup>3)</sup>.

今回, 焼成汚泥肥料中のクロム測定における硝酸-硫酸-過塩素酸分解法の性能評価のため, 共通試料 (焼成汚泥肥料) を用いて共同試験を実施し, 試験室間の再現精度を確認したので, 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

流通している焼成汚泥肥料 5 点を試験品として収集し, それぞれ 100 °C で 5 時間乾燥した後, 超遠心粉砕器 (Retsch ZM200) で目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉砕して共同試験用試料それぞれ 60 袋を調製した.

各共同試験用試料約 1.5 g をビニール袋に採取し密封した. ブラインド試料を提供するため, それぞれの共同試験用試料の袋 (各 2 点) にランダムに番号を付し, 共同試験用試料 (10 点) を参加試験室に送付した.

#### 2) 装置及び器具

各試験室に設置の原子吸光分析装置, 砂浴及びホットプレートを使用した.

#### 3) クロムの測定

分析試料 1.00 g を量りとり, 200 mL~300 mL トールビーカーに入れ, 少量の水で試料を浸した後, 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え, 時計皿で覆い一夜放置した後, 170 °C~220 °C の砂浴上で穏やかに 30 分以上加熱後, 突沸が生じないように徐々に温度を上げ, 300 °C 以上で強熱し, 黄褐色煙が発生しなくなつてから砂浴から下ろした. 室温まで放冷後, 過塩素酸約 5 mL を加え, 時計皿で覆い, 徐々に温度を上げ, 300 °C 以上

<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 (現) 肥飼料安全検査部

<sup>2</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

<sup>3</sup> 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

で3時間以上加熱し、さらに時計皿をずらして液量が2 mL以下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、静かに加熱し溶解した。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。その試料溶液の一定量(25 mL)を全量フラスコ100 mLにとり、干渉抑制剤溶液10 mLを加え、更に標線まで塩酸(1+17)を加え、原子吸光分析装置に導入し、波長357.9 nm又は波長359.3 nmの吸光度を測定し分析試料中のクロムの濃度を求めた(Scheme 1)。

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。

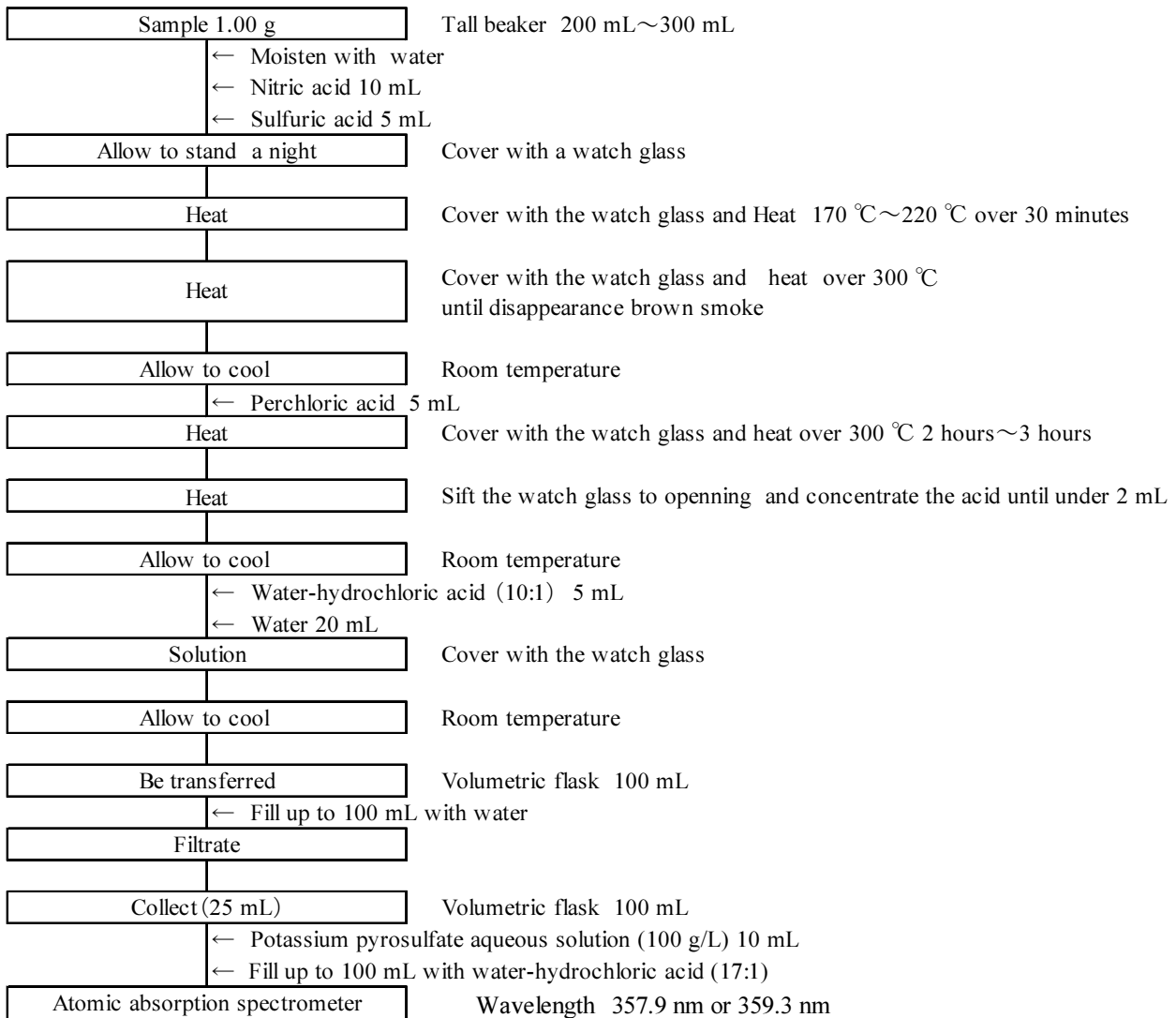
#### 4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>5)</sup>の均質性試験に従い、各系列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、2.3)に従って試験を実施した。

#### 5) 共同試験

試験に参加した11試験室と使用した原子吸光分析装置及び測定波長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2.3)に従って試験を実施した。

- ・小野田化学工業株式会社 新潟工場  
(日立ハイテクノロジー Z-2300,359.3 nm)
  - ・内藤環境管理株式会社  
(Agilent AA220,357.9 nm)
  - ・社団法人新潟県環境衛生中央研究所  
(日立ハイテクノロジー Z-2000,359.3 nm)
  - ・財団法人日本肥糧検定協会 関西支部  
(島津製作所 AA-6300,357.9 nm)
  - ・財団法人日本肥糧検定協会 本部  
(島津製作所 AA-6300,357.9 nm)
  - ・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, 札幌センター, 仙台センター, 名古屋センター, 福岡センター及び本部肥飼料安全検査部  
(日立ハイテクノロジー Z-2310,359.3 nm)
- (50音順)



Scheme 1 Analytical procedure for chromium in calcined sludge fertilizer

### 3. 結果および考察

#### 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 Table 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ず<sup>4)</sup>、すべての分析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。

Sample (calcined sludge fertilizer)	Average <sup>1)</sup> (µg/g)	RSDr <sup>2)</sup> (%)	F value <sup>3)</sup>	Critical value of F-distribution <sup>4)</sup>
a	104	1.6	0.62	3.02
b	135	2.8	1.01	3.02
c	182	0.7	0.56	3.02
d	211	1.3	0.86	3.02
e	111	2.0	1.06	3.02

1) Average(n=20=10×The number of times of a repetition(2))

2) Relative standard deviation of repeatability

3) Variance ratio calculated with one-way analysis of variance

4) F(9,10:0.05)

## 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試験結果を IUPAC の共同試験プロトコル<sup>4, 6)</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 の検定及び Grubbs の検定を実施したところ、11 試験室の試験成績のうち焼成汚泥肥料 a で 1 試験室、焼成汚泥肥料 b, c, d 及び e で 2 試験室の試験成績が外れ値と判別された。

Lab.	Sample a		Sample b		Sample c	
A	96.9	103	130	128	176	178
B	102	103	137	133	181	184
C	97.9	106	143	133	188	191
D	126	127	134	140	177	174
E	98.2	96.6	135	133	181	180
F	111	108	141	141	181	179
G	119	123	153 <sup>2)</sup>	142 <sup>2)</sup>	187	188
H	98.3	108	133	145	182	187
I	97.8	102	133	138	183	180
J	100	118	121 <sup>2)</sup>	108 <sup>2)</sup>	141 <sup>1)</sup>	158 <sup>1)</sup>
K	190 <sup>1)</sup>	132 <sup>1)</sup>	129	136	160 <sup>2)</sup>	156 <sup>2)</sup>

1) Outlier of Cochran test

2) Outlier of Grubbs tests

Table 2 (continued) (μg/g)

Lab.	Sample d		Sample e	
A	197	196	111 <sup>1)</sup>	161 <sup>1)</sup>
B	210	209	113	116
C	215	214	113	117
D	210	218	120	121
E	209	207	115	111
F	215	214	121	118
G	225	229	123	122
H	215	219	122	124
I	212	211	113	114
J	192 <sup>1)</sup>	217 <sup>1)</sup>	121 <sup>1)</sup>	102 <sup>1)</sup>
K	173 <sup>2)</sup>	173 <sup>2)</sup>	109	114

1) Outlier of Cochran test

2) Outlier of Grubbs tests

### 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, 併行標準偏差 ( $SD_f$ ), 併行相対標準偏差 ( $RSD_f$ ) 及び HorRat 値 ( $HorRat_f$ ) 並びに室間再現標準偏差 ( $SD_R$ ), 室間再現相対標準偏差 ( $RSD_R$ ) 及び HorRat 値 ( $HorRat_R$ ) を Table 3 に示した. HorRat 値は化学分析法の性能評価指標の一つとして用いられ, 現在のところ肥料に使用している事例が少ないが参考として記載した.  $HorRat_f$  は  $RSD_f/PRSD_f$  及び  $HorRat_R$  は  $RSD_R/PRSD_R$  により求められる. なお,  $PRSD_R$  は平均定量値から Horwitz の修正式<sup>7)</sup>により求め,  $PRSD_f$  は Horwitz の修正式に係数 (1/2) を乗じて求めた<sup>8, 9)</sup>. 外れ値を除外した試験成績の平均値は 107 μg/g ~ 213 μg/g であり, その  $SD_f$  及び  $SD_R$  は 2.0 μg/g ~ 5.3 μg/g 及び 4.6 μg/g ~ 10.4 μg/g であり,  $RSD_f$  及び  $RSD_R$  は 1.1 % ~ 5.0 % 及び 2.6 % ~ 9.7 % であった. また,  $HorRat_f$  及び  $HorRat_R$  は 0.30 ~ 1.26 及び 0.36 ~ 1.22 であり, いずれも 2 以下でコーデックス委員会の分析精度の受け入れ基準を満たした<sup>10)</sup>.

Table 3 Collaborative study analysis results

Sample	Collaborators <sup>1)</sup>	Average <sup>2)</sup> (μg/g)	$SD_f$ <sup>3)</sup> (μg/g)	$RSD_f$ <sup>4)</sup> (%)	$HorRat_f$ <sup>5)</sup>	$SD_R$ <sup>6)</sup> (μg/g)	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)	$HorRat_R$ <sup>8)</sup>
a	10 (1)	107	5.3	5.0	1.26	10.4	9.7	1.22
b	9 (2)	136	4.6	3.4	0.88	4.9	3.6	0.47
c	9 (2)	182	2.0	1.1	0.30	4.8	2.6	0.36
d	9 (2)	213	2.4	1.1	0.32	8.3	3.9	0.55
e	9 (2)	117	2.1	1.8	0.47	4.6	4.0	0.51

1) The number of participating testing laboratories ; ( ): The number of outliers

2) Average ( $n$  = The number of participating testing laboratories × The number of times of a repetition (2))

3) Standard deviation of repeatability

4) Relative standard deviation of repeatability

5) Horwitz ratio of repeatability

6) Standard deviation of reproducibility

7) Relative standard deviation of reproducibility

8) Horwitz ratio of reproducibility

#### 4. まとめ

11 試験室において 5 銘柄(10 点)の焼成汚泥肥料を用いてクロム測定の実験を実施し、焼成汚泥肥料中のクロム試験法の評価を行った。その結果、室間再現精度(相対標準偏差)は 2.6 %~9.7 %であった。また、参考としてその評価に用いた室間再現 HorRat 値は 0.36~1.22 であった。このことから、試験室間の比較による本試験法の室間再現精度は満足する成績であり、本試験法は、焼成汚泥肥料中のクロム測定に用いることが出来る十分な性能を有していることが確認できた。

#### 謝 辞

共同試験にご協力頂いた小野田化学工業株式会社 新潟工場、内藤環境管理株式会社、社団法人新潟県環境衛生中央研究所並びに財団法人日本肥糧検定協会 本部及び関西支部の各位に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), 財団法人日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 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 (2012)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己, 廣井利明:焼成汚泥肥料中のクロム測定 - 一ひ素測定の分解法の適用 -, 肥料研究報告, **4**, 23~29 (2011)
- 4) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 5) Thompson, M., R.Ellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 6) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 7) 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)
- 8) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 9) 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)
- 10) Codex Alimentarius:CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION PROCEDURAL MANUAL Twentieth edition, p66 (2011)

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

Hisanori ARAYA<sup>1</sup>, Yasuharu KIMURA<sup>2</sup> and Yoshimi TAKEBA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center  
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fukuoka Regional Center

A collaborative study was conducted to evaluate atomic absorption spectrometry for determination of chromium in calcined sludge fertilizer. We validated a method using atomic absorption spectrometry for determination of chromium in calcined sludge fertilizer. The sample was digested by nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid. Chromium was measured by an atomic absorption spectrometer at the wavelength of 357.9 nm or 359.3 nm, respectively. The samples of 5 kinds of calcined sludge fertilizers were sent to 11 collaborators. The samples were analyzed as blind duplicates. After removing the outlying data using Cochran and Grubbs outlier test, mean values were reported from 107  $\mu\text{g/g}$  to 213  $\mu\text{g/g}$  for each kind of samples. The relative standard deviation (RSD<sub>r</sub>) for repeatability ranged from 1.1 % to 5.0 %. The relative standard deviation (RSD<sub>R</sub>) for reproducibility ranged from 2.6 % to 9.7 %. These results indicated that this method has an acceptable precision for determination of chromium in calcined sludge fertilizer.

*Key words* chromium, calcined sludge fertilizer, atomic absorption spectrometry, perchloric acid

(Research Report of Fertilizer, **5**, 41~47, 2012)