

7 原子吸光分析法による肥料中のナトリウムの測定

加藤公栄¹, 千田正樹¹, 藤田敏文¹

キーワード ナトリウム, 有機質肥料, 堆肥, フレーム原子吸光法

1. はじめに

堆肥及び水産加工物中の塩化ナトリウム濃度の測定について要望はあるが、肥料分析法¹⁾や詳解肥料分析法²⁾にはナトリウムの測定法が掲載されていない。堆肥等有機物分析法、下水汚泥等に関する試験法^{3)~6)}では原子吸光法が採用されているが、前処理方法及び測定方法が若干異なっている。これらの方法を参考に有機質肥料、汚泥肥料、堆肥等を用いて肥料中のナトリウムの測定方法を検討し、更に単一試験室での妥当性確認を行ったので、その結果を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料の調製

収集した有機質肥料、汚泥肥料、堆肥等を目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉碎して分析用試料とした。分析用試料は直射日光を避けて常温で保管した。

2) 試薬等

(1) 水：水精製装置(MILLIPORE MILLI-QDIRECT8)を用いて精製したJIS K 0557に規定するA3相当の水を使用した。

(2) 塩酸：JIS K 8180に規定する特級試薬。

(3) 塩化ナトリウム：ナトリウム標準液の調製にはJIS K 8005に規定する容量分析用標準物質(マナックより購入)を、添加回収試験用の添加用にはJIS K 8150に規定する特級試薬を用いた。

(4) ナトリウム標準液(Na 1 mg/mL)：塩化ナトリウムを600 $^{\circ}\text{C} \pm 10$ $^{\circ}\text{C}$ で約60分間加熱し、デシケーター中で放冷した後、2.542 gをひょう量皿にはかりとり。少量の水で溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、標線まで水を加えた。

(5) ナトリウム標準液(Na 0.1 mg/mL)：ナトリウム標準液(Na 1 mg/mL)10 mLを全量フラスコ100 mLにとり、標線まで塩酸(1+23)を加えた。

(6) 検量線用ナトリウム標準液(Na 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~30 $\mu\text{g}/\text{mL}$)：ナトリウム標準液(Na 1 mg/mL)2.5 mL~15 mLを全量フラスコ500 mLに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加えた。

(7) 検量線用ナトリウム標準液(Na 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)：ナトリウム標準液(Na 0.1 mg/mL)2.5 mL~25 mLを全量フラスコ500 mLに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加えた。

(8) 干渉抑制剤(ストロンチウム)溶液：JIS K 8132に規定する塩化ストロンチウム六水和物100 gをビーカー2000 mLにはかりとり、少量の水を加え、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。

¹ 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

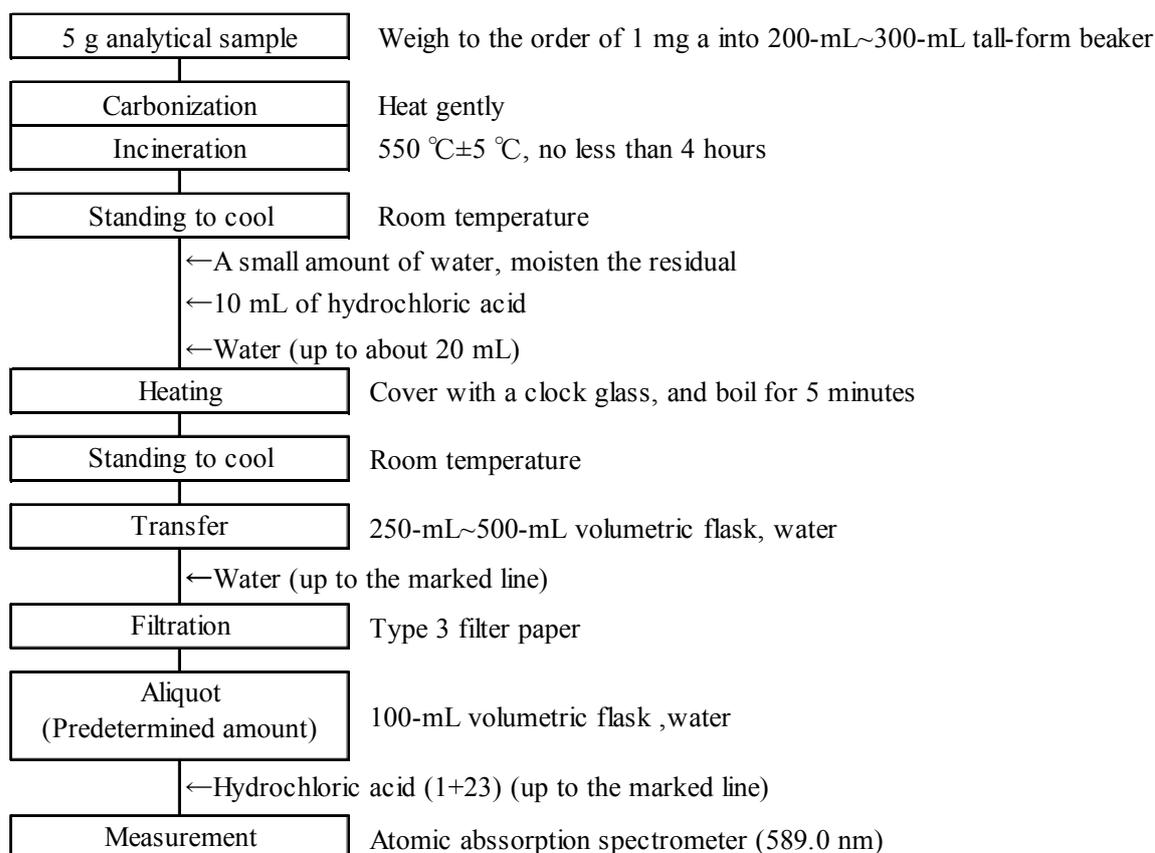
(8) 干渉抑制剤(ランタン)溶液: 原子吸光分析用酸化ランタン 29 g をビーカー200 mL にはかりとり, 少量の水を加え, 塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし, 更に水を加えて 1000 mL とした.

3) 器具及び装置

- (1) 原子吸光分析装置: サーモフィッシャー・サイエンテック iCE 3000SERIES
- (2) 電気炉: アドバンテック FUW242PA
- (3) ホットプレート: AS ONE EC-1200N

4) 試験方法

分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり, トールビーカー200 mL~300 mL に入れ, 電気炉に入れ穏やかに加熱して炭化させた後, 550 °C±5 °C で4時間以上強熱して灰化させた. 放冷後, 少量の水で潤し, 塩酸約 10 mL を徐々に加え, 更に水を加えて約 20 mL とし, トールビーカーを時計皿で覆い, ホットプレート上で加熱し, 5分間煮沸した. 放冷後, 水で全量フラスコ 250 mL~500 mL に移し, 更に水を標線まで加え, ろ紙 3 種でろ過し, 試料溶液とした. 試料溶液の一定量を全量フラスコ 100 mL にとり, 標線まで塩酸(1+23)を加え, Table 1 の原子吸光分析装置のフレーム中に噴霧し, 吸光度を読み取った. 同時に, 検量線用標準液をそれぞれ同様の操作を行い, 得られた吸光度から検量線を作成し, 分析試料中のナトリウム量を算出した. なお, 試験方法のフローシートを Scheme 1 に示した.



Scheme 1 Flow sheet of the determination for sodium in fertilizers

Table 1 Analysis conditions of atomic absorption spectrometer

Analytical wavelength (nm)	589.0
Slit width (nm)	0.2
Lamp current (mA)	75
Warming up (%)	75
Atomization equipment	Frame
Kind of frame	Air-acetylene
Angle of frame	90° to the optical axis
Fuel gas pressure (MPa)	ca. 0.084

3. 結果及び考察

1) 測定条件の検討

堆肥等有機物分析法³⁾では干渉抑制剤(ストロンチウム)溶液を, 下水汚泥分析方法⁴⁾では干渉抑制剤(ランタン)溶液を検量線用標準液及び測定用の試料溶液に添加してナトリウムを測定している. 一方, 下水試験方法⁵⁾及び飼料分析法・解説⁶⁾においてはいずれの干渉抑制剤溶液も用いられていない.

よって, 干渉抑制剤の必要性を調査するため, まず, それぞれの干渉抑制剤溶液を 1/10 容量添加した検量線用標準溶液及び干渉抑制剤溶液無添加の検量線用標準溶液(0.5 $\mu\text{g/mL}$ ~30 $\mu\text{g/mL}$)を測定し, 検量線を作成した. なお, それぞれの干渉抑制剤(ストロンチウム及びランタン)溶液の調製は, 肥料分析法¹⁾のカルシウムの試験法に準じた. その結果, Fig.1 のとおり, それぞれの干渉抑制剤(ストロンチウム及びランタン)溶液を添加した検量線用標準溶液の検量線の回帰式は $y=0.0174x+0.0038$ 及び $y=0.0177x+0.0019$ とほぼ一致していたが, 干渉抑制剤溶液無添加の検量線用標準溶液の検量線の回帰式は $y=0.0208x+0.0053$ と傾きが異なっていた.

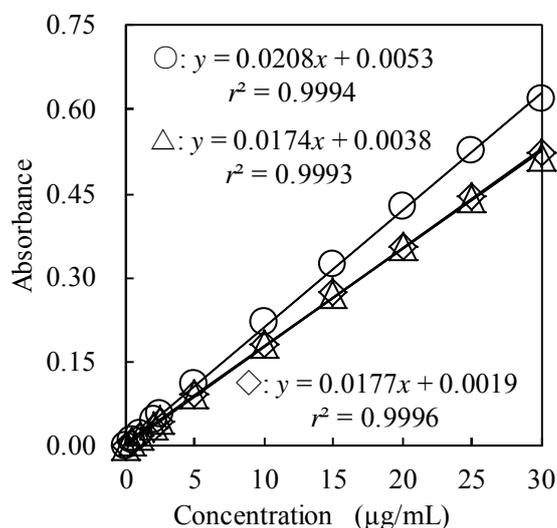


Fig.1 Effect on the calibration curve by the interference inhibitor additive

- Interference inhibitor additive free calibration curve for the standard solution
- △ Interference suppression agent (Strontium) addition calibration curve for standard solution
- ◇ Interference suppression agent (lanthanum) addition calibration curve for standard solution

次に、2.1)で調製した7種類の試料について本法に従って試料溶液を調製し、それぞれの干渉抑制剤溶液を1/10容量を添加した測定用の試料溶液及び干渉抑制剤溶液無添加の試料溶液を測定してそれぞれの検量線を用いて分析試料中のナトリウム量を算出した結果をTable 2に示した。その結果、ナトリウムの測定値が質量分率0.20%~6.87%の範囲で、それぞれの干渉抑制剤溶液を添加した測定値B又は測定値Cと干渉抑制剤溶液無添加の測定値Aとの差は干魚肥料粉末の測定値Bを除いて質量分率-0.01%~0.06%であり、それぞれの測定値はほぼ一致していた。また、干魚肥料粉末の測定値Bと測定値Aの差は質量分率0.13%であったが、測定値Aに対する測定値Bの割合(B/A×100)は102%であり、双方の測定値とはほぼ一致していた。いずれの干渉抑制剤溶液の効果が認められないこと、加えて干渉抑制剤溶液無添加の検量線用標準溶液の検量線の決定係数(r^2)が0.9996と直線性を示していることから、今後の検討には干渉抑制剤溶液を添加しないこととした。

Table 2 Results of sodium to the measured value in the sample solution

Sample name	added the interference inhibitor solution			(% (Mass fraction))	
	A ^{a)}	B ^{b)}	B-A	C ^{c)}	C-A
Fish meal	0.84	0.87	0.03	0.89	0.05
Dried fish meal	6.74	6.87	0.13	6.77	0.03
Compost	0.80	0.80	0.00	0.82	0.02
Animal excrement	0.35	0.36	0.01	0.36	0.01
Industrial sludge fertilizer	0.62	0.66	0.04	0.66	0.04
Calcined sludge fertilizer	0.56	0.62	0.06	0.62	0.06
Composted sludge fertilizer	0.21	0.21	0.00	0.20	-0.01

a) Sample solution not added interference suppressor solution

b) Sample solution added interference suppression agent (Strontium) solution

c) Sample solution added interference suppression agent (Lanthanum) solution

2) 灰化に使用する容器の検討

分析試料の前処理方法として灰化する場合、容器からのナトリウムの溶出を懸念することから白金皿が用いられている^{4~6)}。肥料等試験法⁸⁾において加熱操作を伴う場合にはJIS R 3503⁷⁾に規定するほうけい酸ガラス-1を用いることが規定されており、そのほうけい酸ガラス-1はアルカリ溶出率が31 µg/g以下と規定されている。また、肥料中の測定レベルが質量分率0.1%から数%程度の濃度であることから、灰化操作に使用する容器に、ほうけい酸ガラスのトールビーカーを使用することによるナトリウムの測定値への影響を調査することとした。

2.1)で調製した7種類の分析試料をそれぞれ白金皿に採取し、同様の条件で強熱し、放冷後、灰化物をトールビーカーに移しかえて以下本法に従って測定した結果と本法に従って測定した結果をTable 3に示した。その結果、ナトリウムの測定値が質量分率0.21%~6.74%の範囲で、トールビーカーを用いて灰化した測定値Bと白金皿を用いて灰化した測定値Aとの差は質量分率0.00%~0.03%であり、それぞれの測定値はほぼ一致していた。このことから、分析用試料として肥料を対象とする場合は灰化操作にもほうけい酸ガラスのトールビーカーを用い、移しかえる操作を略して迅速化することができた。

Table 3 Results on the measured value of sodium by the container to be used for the Incineration
(%(Mass fraction))

Sample name	Platinum dish (A)	Tall-form beaker (B)	B-A
Fish meal	0.83	0.84	0.01
Dried fish meal	6.72	6.74	0.02
Compost	0.77	0.80	0.03
Animal excrement	0.33	0.35	0.02
Industrial sludge fertilizer	0.62	0.62	0.00
Calcined sludge fertilizer	0.56	0.56	0.00
Composted sludge fertilizer	0.21	0.21	0.00

3) 添加回収試験による真度の評価

魚かす粉末, 魚廃物加工肥料, なたね油かす及びその粉末, 汚泥発酵肥料及び堆肥を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果を Table 4 に示した. その結果, ナトリウムの添加濃度が質量分率 1 %~10 %の範囲で平均回収率は 97 %~103 %であり, その相対標準偏差は 0 %~0.8 %であった. いずれの回収率も肥料等試験法¹⁾の妥当性確認の手順に示している各濃度のレベルにおける真度(回収率)の目標以内であることから, 本法の真度は肥料等試験法⁸⁾の性能評価規準の要求事項に適合していることを確認した.

4) 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, 魚かす粉末および堆肥について, ナトリウムを 2 点併行で日を変えて 5 回試験を実施して得られた結果を Table 5 に示した. なお, 魚かす粉末にはナトリウムとして 9 %相当量となるよう塩化ナトリウムを添加した. 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 6 に示した. 魚かす粉末及び堆肥のナトリウムの平均値は質量分率 9.08 %及び 0.097 %で, 併行相対標準偏差は 0.6 %及び 2.0 %で, 中間相対標準偏差は 1.0 %及び 3.8 %であった. いずれの併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差も肥料等試験法の妥当性確認の手順に示している各濃度のレベルにおける精度(併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差)の目安以内であることから, 本法の精度は肥料等試験法⁸⁾の性能評価規準の要求事項に適合していることを確認した.

Table 4 Results of recovery test

Sample name	Addition concentration (%) ^{a)}	Recovery rate ^{b)} (%)	RSD ^{c)} (%)	Criteria for recovery rate ^{d)} (%)
Fish meal	10	101	0.2	97~103
	5	101	0.4	96~104
	1	97	0.4	96~104
Processed fish scrap	10	101	0.2	97~103
	5	102	0.2	96~104
	1	98	0.2	96~104
Rapeseed meal and its powder	10	101	0.3	97~103
	5	102	0.4	96~104
	1	100	0.4	96~104
Composted sludge fertilizer	10	100	0.6	97~103
	5	101	0.6	96~104
	1	98	0.8	96~104
Compost	10	102	0.0	97~103
	5	103	0.5	96~104
	1	103	0.4	96~104

a) Mass fraction

b) The average recovery rate of parallel test ($n=3$)

c) Relative standard deviation

d) Criteria of trueness (recovery rate) Testing Methods for Fertilizers is to request

Table 5 Intermediate precision of confirmatory test results by the day

(% (Mass fraction))

Test day	Fish meal ^{a)}		Compost	
1	9.08	9.16	0.099	0.098
2	9.00	9.10	0.094	0.097
3	8.89	9.02	0.94	0.093
4	9.11	9.11	0.099	0.094
5	9.16	9.15	0.103	0.102

a) Addition for sodium chloride designed to contain the mass fraction of 9 % substantial amount as sodium

Table 6 Results of statistical analysis for the intermediate precision in the confirmation test results

Sample name	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			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)} (%)
Fish meal ⁱ⁾	9.08	0.06	0.6	2	0.09	1.0	3.5
Compost	0.097	0.002	2.0	4	0.004	3.8	6.5

a) Total mean (Test dates (5) × 2 Samples replicate analysis)

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) of Testing Methods for Fertilizer requires

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria for intermediate precision (Intermediate relative standard deviation) of Testing Methods for Fertilizer requires

i) Addition for sodium chloride designed to contain the mass fraction of 9 % substantial amount as sodium

5) 定量下限等の確認

本法の定量下限を確認するため、堆肥を用いてナトリウムを7点併行で試験を実施した結果を Table 7 に示した。平均値はそれぞれ、質量分率 0.110 %であり、その標準偏差はそれぞれ質量分率 0.001 %であった。定量下限は標準偏差×10、また、検出下限は標準偏差×2× $t(n-1,0.05)$ として示される^{8, 9)}ので、本法のナトリウムの定量下限は質量分率 0.02 %, 検出下限は質量分率 0.005 %程度と推定された。

Table 7 Performance of the lower limit of quantification in the confirmation test (% (Mass fraction))

Sample name	Mean ^{a)}	Standard deviation s_r	Estimated LOQ ^{b)}	Estimated LOD ^{c)}
Compost	0.110	0.0014	0.014	0.005

a) The average value of the parallel test ($n=7$)

b) Standard deviation × 10

c) Standard deviation × 2 × $t(n-1,0.05)$

4. まとめ

有機質肥料中のナトリウム試験法の検討を実施したところ、次の結果を得た。

- (1) 測定溶液に干渉抑制剤溶液を加える効果は認められなかった。
- (2) 検量線は 0.5 µg/mL ~ 30 µg/mL の濃度範囲で原点付近をとる直線性を示した。
- (3) 灰化操作にほうけい酸ガラス製のトルビーカーを用いても、ナトリウムの溶出による測定値への影響は認められなかった。
- (4) 真度を確認するため、5 種類の肥料を用いて 3 点併行で試験を実施したところ、添加濃度が質量分率

1 %～10 %の範囲で、平均回収率は 97 %～103 %であり、いずれの回収率もこの濃度範囲における肥料等試験法が示している真度(回収率)の目標以内であった。

(5) 併行精度及び中間精度を確認するため、魚かす粉末および堆肥を用いて、2点併行で日を変えて5回試験を実施したところ、ナトリウムの平均値は質量分率で 9.08 %及び 0.097 %で、併行相対標準偏差は 0.6 %及び 2.0 %、中間相対標準偏差は 1.0 %及び 3.8 %であった。こ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)の目安内であった。

(6) 本法の定量下限及び検出下限は質量分率 0.02 %及び 0.005 %と推定された。

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),日本肥糧検定協会,東京(1992)
- 2) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法,養賢堂,東京(1988)
- 3) 財団法人日本土壌協会:堆肥等有機物分析法(2010年版),p.65~67(2013)
- 4) 社団法人日本下水道協会:下水汚泥分析方法(2007年版),p.121~122(2007)
- 5) 社団法人日本下水道協会:下水試験方法下巻(1997年版),p.292~294(1997)
- 6) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):飼料分析法・解説,p.76~77(2009)
- 7) JIS R 3503:1994,「化学分析用ガラス器具」
- 8) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2015)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2015.pdf>
- 9) Codex:“Guideline on Analytical Terminology”,CAC/GL 72-2009(2009)

Method Validation for Determination of Sodium in Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry

Kimie KATO¹, Masaki CHIDA¹ and Toshifumi FUJITA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

A method validation for determination of sodium in organic fertilizer by atomic absorption spectrometry was performed. After carbonization and incineration the sodium in organic fertilizer, and extracted with hydrochloric acid by heating and was diluted with distilled water to a final volume of 250 mL ~ 500 mL. The resulting solution was filtered and was measured by atomic absorption spectrometry. In considering the condition for measurement, the sodium elution from a borosilicate glass tall-form beakers could not had an effect on the measured results and the advantage adding interference suppressor solutions to the sample solutions could not be found. The calibration curve encompassed the concentration range 1 % ~10 % as a mass fraction crossed through the vicinity of origin and the plots showed linearity. In order to confirm trueness, 3 replicate analysis in 5 fertilizer samples (fish meal, processed fish scrap, rapeseed meal, composted sludge fertilizer and compost) added sodium chloride at 1 % ~ 10 % of substantial amount of sodium as a mass fraction were examined. As a result of examination, the average recoveries were 97 % ~ 103 % and were proper for the trueness (recovery) shown in the criteria of the Testing Methods for Fertilizers. For the sake of the evaluation for the intermediate precision and the repeatability, 2 replicate analyses were conducted with the fish meal added sodium chloride at 9 % of substantial amount of sodium as a mass fraction and the compost. As a result of 5 tests on different days, the average concentrations were 9.08 % and 0.097 % as a mass fraction, repeatability as repeatability relative standard deviation were 0.6 % and 2.0 %, intermediate precision as intermediate relative standard deviation were 1.0 % and 3.8 %, respectively. The results in these concentrations fell within the repeatability relative standard deviation and the intermediate relative standard deviation shown in the criteria of the Testing Methods for Fertilizers. On the basis of 7 replicate measurements, the LOQ and LOD value were estimated at 0.02 % and 0.005 % as a mass fraction, respectively. It is recommended that this method could be applied to determine sodium in organic fertilizers.

Key words sodium, organic fertilizer, compost, atomic absorption spectrometry

(Research Report of Fertilizer, **8**, 61~69, 2015)