

## 2 有機物を含まない肥料中のクロムの測定

廣井利明<sup>1</sup>, 高津文香<sup>2</sup>

キーワード クロム, 原子吸光法, 硝酸-硫酸-過塩素酸, 硫酸アンモニウム

### 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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>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, 重金属として知られるクロムも含有許容量が定められている.

現在 FAMIC では, 肥料分析法(1992年版)<sup>3)</sup>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」<sup>4)</sup>を策定し, ホームページに掲載している. クロムについては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が肥料分析法に収載されているが, 2014年に肥料認証標準物質の値付けのための共同試験を実施したところ, 室間再現精度が肥料等試験法の目安を大幅に超え, 測定できない試験室もあった. その原因として, 測定溶液中のりん酸が測定溶液の粘性を高めたため, 導入速度が安定せず測定値が不安定となることが考えられた<sup>5)</sup>. また, りん酸による影響から, 原子吸光分析装置の試料溶液吸引部分が目詰まりしやすいという問題もあった. 肥料分析法にはクロム分析法として, アルカリ融解による方法も収載されているが, 白金るつぼを使用することや熟練を要する手法であるといった問題がある. そのため, りん酸やアルカリ融解を用いない試料溶液調製方法を検討することとした.

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として採用されている硝酸-硫酸-過塩素酸分解法<sup>6)</sup>を選定し, 突沸する肥料(熔融物, 鉍さい等を原料とする肥料において突沸する人が多い)に対応するための改良法を検討した. 改良法については有機物を含まない肥料全般を対象として, 改良前の硝酸-硫酸-過塩素酸分解法については有機物を含まない肥料のうち突沸しない肥料を対象として, 単一試験室における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

肥料公定規格でクロムの含有許容量が定められている有機物を含まない市販の肥料, 計 58 点(熔成けい酸りん肥 4 点, 加工鉍さいりん酸肥料 1 点, 加工りん酸肥料 4 点, 混合りん酸肥料 6 点, 混合加里肥料 5 点, 熔成複合肥料 1 点, 化成肥料 12 点, 配合肥料 6 点, 液状複合肥料 3 点, 熔成汚泥灰複合肥料 1 点, 鉍さいけい酸質肥料 6 点, 副産苦土肥料 5 点, 混合苦土肥料 1 点, 及び鉍さいマンガン肥料 3 点)を試験品として収集し, けい酸質肥料, 苦土肥料, マンガン質肥料は 212  $\mu\text{m}$  の網ふるいを, その他の固形肥料は目開き 500  $\mu\text{m}$  の網ふるいを通過するまでそれぞれ粉砕機で粉砕して分析用試料とした. 分析用試料は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.

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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)神戸センター

## 2) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置: 日立ハイテクノロジーズ Z-2310 偏光ゼーマン原子吸光光度計
- (2) ホットプレート: アサヒ理化製作所 APS-500
- (3) 砂浴

## 3) 試薬

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) リン酸: 特級
- (3) 硝酸, 硫酸, 過塩素酸及び塩酸: 有害金属測定用
- (4) 硫酸水素アンモニウム: 純度 98 % の試薬
- (5) 硫酸アンモニウム: 原子吸光分析用
- (6) 干渉抑制剤溶液: 二硫酸カリウム(特級) 100 g を水に溶かして 1000 mL とした.
- (7) クロム標準液: クロム標準液 (Cr: 0.1 mg/mL, 和光純薬工業; JCSS) 又は クロム標準液 (Cr: 1 mg/mL, 和光純薬工業; JCSS)
- (8) 検量線用クロム標準液: クロム標準液 (Cr 0.1 mg/mL) を標準原液として一定量を全量フラスコにとり, 1/10 容量の干渉抑制剤溶液をそれぞれ加え, 塩酸 (1+23) で希釈し肥料等試験法のクロム試験法に従い調製した.
- (9) 酸化クロム(III): 純度 99 % の試薬

## 4) 試料溶液調製方法

- (1) リン酸-硝酸-硫酸分解法 (以下, 「リン酸法」という.)

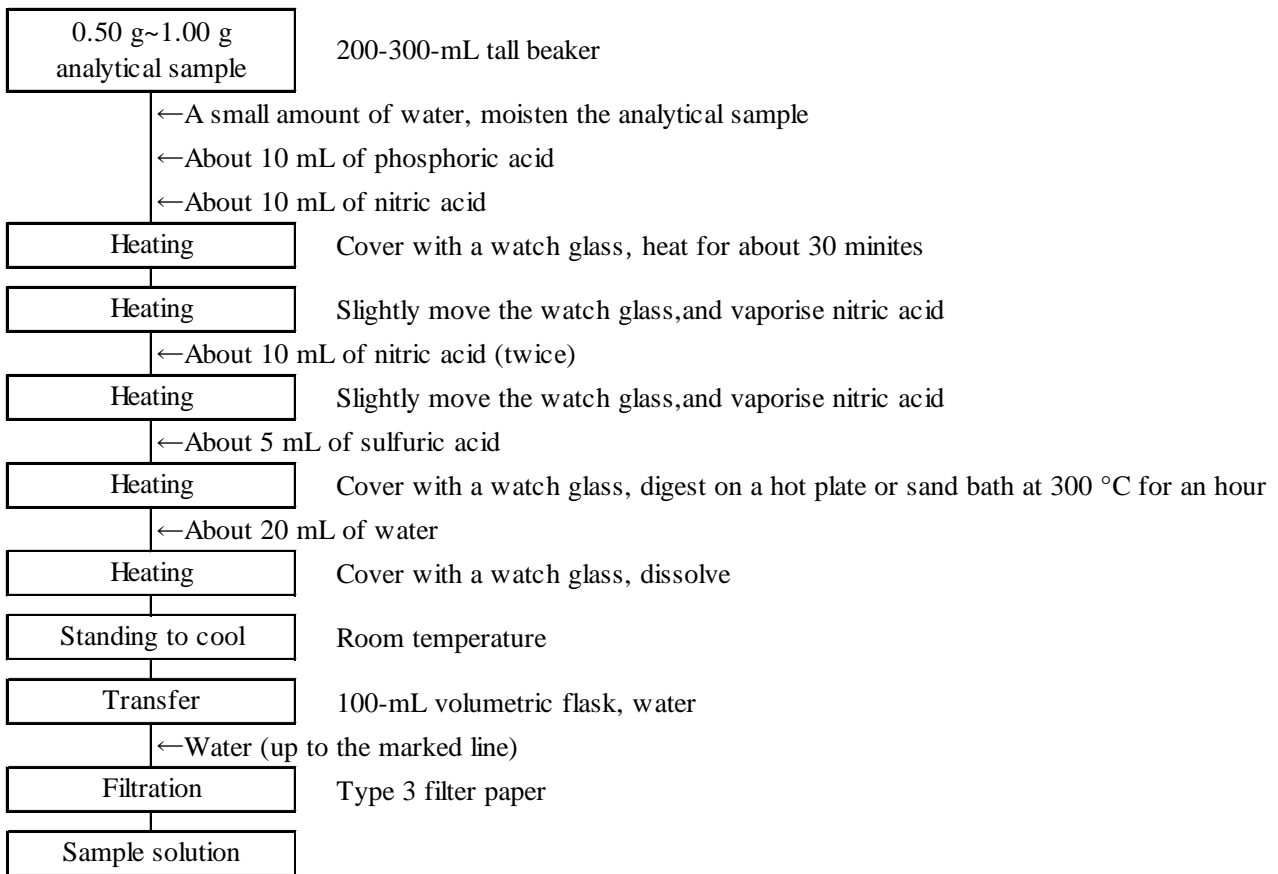
肥料分析法において, クロム試験法として記載されている既存の方法. 試験操作方法を以下に示す.

分析試料 0.50 g ~ 1.00 g をはかりとり, トールビーカー 200 mL ~ 300 mL に入れ, 少量の水で試料を潤した後, リン酸約 10 mL 及び硝酸約 10 mL を加え, 時計皿で覆いホットプレート又は砂浴上で約 30 分間加熱後, 時計皿をずらし, 硝酸が蒸発するまで加熱した. 放冷後, 硝酸約 10 mL を残留物に加え, 砂浴上で硝酸が蒸発するまで加熱する操作を 2 回繰り返した. 放冷後, 硫酸約 5 mL を残留物に加え, トールビーカーを時計皿で覆い 300 °C 以上で硫酸の白煙が発生した状態で約 1 時間加熱した. 放冷後, 水約 20 mL を加え, トールビーカーを時計皿で覆い静かに加熱して溶かした. 放冷後, 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, クロム測定用の試料溶液とした (Scheme 1).

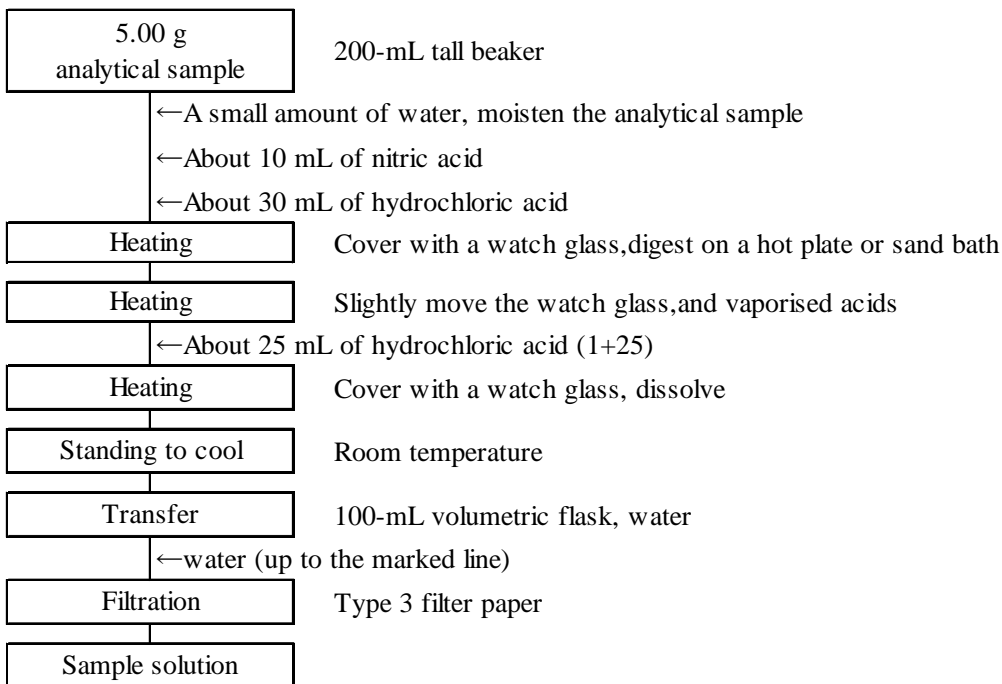
- (2) 王水分解法 (以下, 「王水法」という.)

肥料等試験法において, カドミウム及び有機物を含む肥料中のクロム等の試験法に採用されている方法 (灰化操作を除く). 試験操作方法を以下に示す.

分析試料 5.00 g をはかりとり, トールビーカー 200 mL に入れ, 少量の水で試料を潤した後, 硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加え, 時計皿で覆いホットプレート又は砂浴上で約 30 分加熱後時計皿をずらし, 酸をほとんど蒸発させた. 放冷後, 塩酸 (1+5) 約 25 mL を残留物に加え, トールビーカーを時計皿で覆い, 静かに加熱して溶かした. 放冷後, 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, クロム測定用の試料溶液とした (Scheme 2).



Scheme 1 Method flow sheet of chromium in inorganic fertilizers  
(Sample solution preparation by phosphoric acid method)

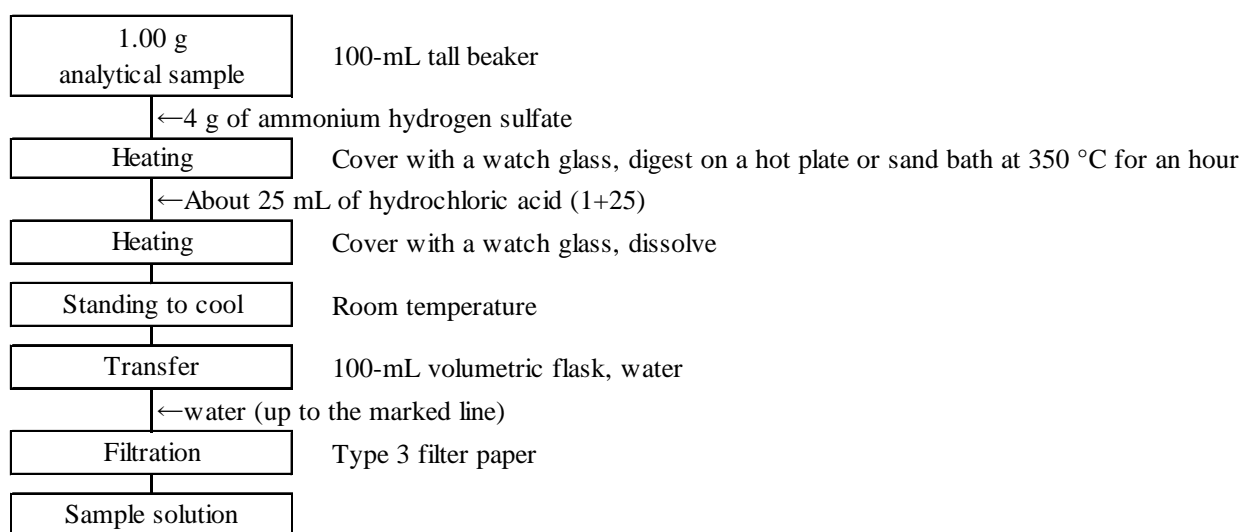


Scheme 2 Method flow sheet of chromium in inorganic fertilizers  
(Sample solution preparation by aqua regia method)

## (3) 硫酸水素アンモニウム融解法(以下、「硫水安融解法」という。)

難溶性金属酸化物の分解法として文献<sup>7)</sup>にある方法。文献の方法では、分析試料を試験管にとり、バーナーで直接加熱する方法であるが、「試験管」を「トールビーカー」に、「バーナー直接加熱」を「350 °C のホットプレート又は砂浴」で加熱する方法に変更した。試験操作方法を以下に示す。

分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 100 mL に入れ、硫酸水素アンモニウム 10 g を加え、時計皿で覆い 350 °C のホットプレート又は砂浴上で 1 時間加熱した。放冷後、塩酸 (1+5) 約 25 mL を残留物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かした。放冷後、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、クロム測定用の試料溶液とした (Scheme 3)。



Scheme 3 Method flow sheet of chromium in inorganic fertilizers  
(Sample solution preparation by ammonium hydrogen sulfate method)

## (4) 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法(以下、「三混酸法」という。)

肥料等試験法において、ひ素又は焼成汚泥肥料中のクロム試験法として採用されている方法。試験操作方法を以下に示す。

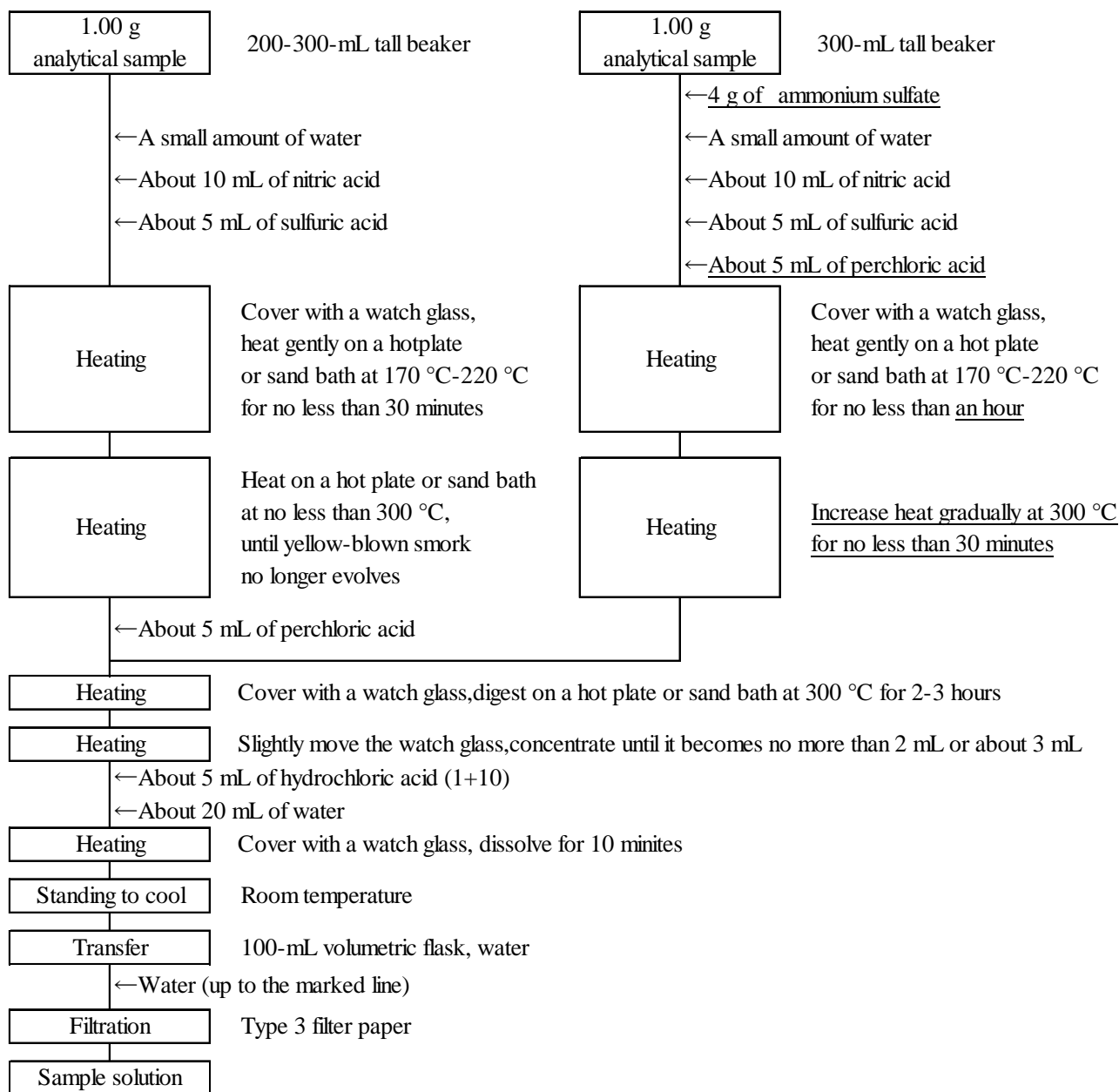
分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL ~ 300 mL に入れ、少量の水で試料を潤した後、硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、時計皿で覆い、170 °C ~ 220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱後、300 °C 以上で強熱し、黄褐色煙が発生しなくなるまで加熱した。放冷後、過塩素酸約 5 mL を加え、時計皿で覆い、300 °C 以上で 2 ~ 3 時間加熱し、さらに時計皿をずらして液量が 2 mL 以下になるまで加熱した。放冷後、塩酸 (1+10) 約 5 mL 及び水約 20 mL を残留物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、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 4)。なお、有機物を含まない肥料を対象とすることから、酸添加後の一夜放置の操作は省略した。

## (5) 改良法

本検討において三混酸法を改良した方法。三混酸法で突沸する肥料に対応するため、突沸防止試薬として硫酸アンモニウムの添加を追加した方法。試験操作方法を以下に示す。

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、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 5)。



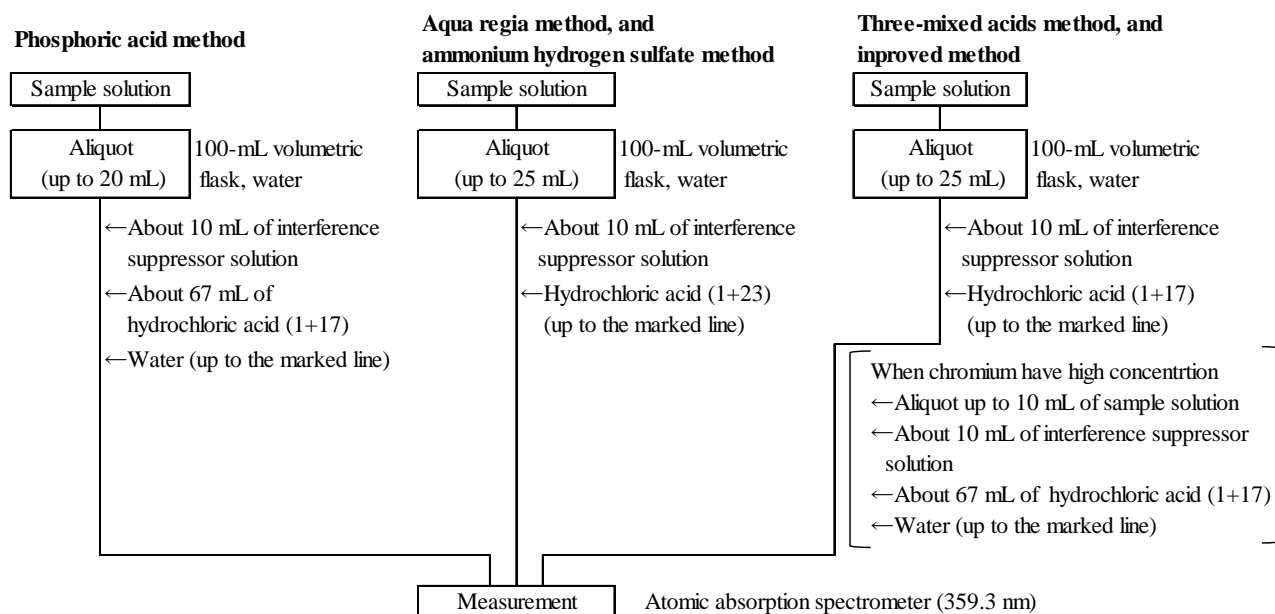
Scheme 4 Method flow sheet of chromium in inorganic fertilizers (Sample solution preparation by 3-mixed acid method)

Scheme 5 Method flow sheet of chromium in inorganic fertilizers (Sample solution preparation by improved method)

## 5) クロムの測定方法

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 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の濃度となるように塩酸 (1+17)、塩酸 (1+23) 又は水を標線まで加え (検量

線用クロム標準液 100 mL 中に塩酸約 3.7 mL 含有しているため、試料溶液中の塩酸濃度及び分取量に応じて測定用溶液の塩酸濃度が同程度となるよう調整した)、原子吸光分析装置に導入し、クロムについて波長 359.3 nm の吸光度を測定した。同時に標準液を同様に測定して得られた検量線を用いて分析試料中のクロムの濃度を求めた。各試料溶液調製方法により調製した試料溶液の測定方法を Scheme 6 に示した。



Scheme 6 Method flow sheet of chromium in inorganic fertilizers  
(Measurement procedure by 5 methods respectively)

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 試料溶液調製方法の選定

##### 1) 各種試料溶液調製方法による測定値比較

試料溶液調製方法を選定するため、候補として 2.4).(1)りん酸法, (2)王水法, (3)硫水安融解法, (4)三混酸法を用いて試験し、各方法によるクロム測定値を既存法であるりん酸法による測定値と比較した結果を Table 1 に示した。使用した試料は、化成肥料, 配合肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 混合りん酸肥料, 熔成けい酸りん肥, 鉍さいマンガン肥料 各 1 点 計 6 点。

その結果、王水法及び硫水安融解法は、混合りん酸肥料, 熔成けい酸りん肥, 鉍さいマンガン肥料において、りん酸法に対する測定値の割合が 21 %~82 %と低値を示した。一方、三混酸法は、りん酸法に対する測定値の割合が 94 %~103 %とほぼ同等の測定値を示した。この結果から、一部の無機質肥料には、りん酸法及び三混酸法では分解できるが、王水法及び硫水安融解法では分解できない難溶性のクロム化合物が含まれていることが考えられた。

Table 1 Result of quantitative value of chromium in inorganic fertilizers digested by 4 methods respectively

Method	Compound fertilizer		Mixed fertilizer		Silicate slag fertilizer		Phosphate fertilizer mixture		Fused silicate phosphate		Processed ferromanganese slag	
	Measured value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Ratio <sup>b)</sup> (%)	Measured value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Ratio <sup>b)</sup> (%)	Measured value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Ratio <sup>b)</sup> (%)	Measured value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Ratio <sup>b)</sup> (%)	Measured value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Ratio <sup>b)</sup> (%)	Measured value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Ratio <sup>b)</sup> (%)
Phosphoric acid method	502	100	1633	100	303	100	4014	100	3122	100	3214	100
Aqua regia method	561	112	1395	85	333	110	2453	61	2372	76	676	21
Ammonium hydrogen sulfate method	524	104	1457	89	314	104	2774	69	2570	82	2155	67
3-mixed acids method	517	103	1598	98	293	97	3998	100	3057	98	3017	94

a)  $n = 1$ 

b) The ratio of values when the result of phosphoric acid method taken as 100

## 2) 酸化クロム(III)による添加回収試験結果

上記 1) の結果から、各試料溶液調製方法の難溶性クロム化合物の分解能力を確認することとした。りん酸法、王水法、硫水安融解法及び三混酸法により、難溶性クロム化合物の一種である酸化クロム(III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )<sup>7, 8)</sup> を化成肥料に 0.010 g (Cr として試料中濃度 6842 mg/kg 相当、上記 1) の検討で使用した各種肥料のクロム濃度よりも高濃度となるように設定) 添加し 3 点併行で回収試験を実施した結果を Table 2 に示した。

各方法の平均回収率は、りん酸法は 98 %、王水法及び硫水安融解法は 1 % 未満、三混酸法は 99 % であった。これは、王水法及び硫水安融解法では、酸化クロム(III) をほとんど分解できなかったが、りん酸法及び三混酸法ではほとんど分解できたためと考えられた。この硫水安融解法の結果については、硫酸水素アンモニウムによる融解では酸化クロム(III) はほとんど分解できないという報告<sup>8)</sup> と一致する結果であった。

以上のことから、三混酸法は既存法であるりん酸法と同程度の分解能力を有している可能性があり、りん酸を使用しない方法として採用できる可能性があると考え、三混酸法により以下の検討を進めることとした。

なお、今回のりん酸法の添加回収試験成績は、回収率及び併行相対標準偏差ともに良好であった。前述の共同試験でりん酸法の室間再現精度が不良となった一因として、りん酸を含む測定用溶液の粘性が高かったこと<sup>5)</sup> に加えて、肥料分析法のりん酸法の規定では添加する酸の量に幅 (5 mL ~ 10 mL) があり、加熱温度及び時間が明示されていないため、試験室によって試験条件が異なっていたことも一因と考えられた。このため、本検討では肥料分析法に規定の条件の範囲内で一定の条件により試験を実施した (Scheme 1)。また、前述の共同試験では測定用溶液中のりん酸の影響により測定装置への溶液導入速度の不安定化や、多点測定した場合に装置の目詰まりが起きたが、これは低濃度のクロム (約 50 mg/kg) を含む試料を用いたことにより、試料溶液の分取量を 25 mL と多くする必要があり、測定用溶液中のりん酸濃度が高い状態での試験であったため、より影響があったものと考えられた。一方、本検討では比較的高濃度のクロムを含む試料を使用したため、希釈倍率を高くしたことにより測定用溶液中のりん酸濃度を低くすることができ、かつ多点を連続して測定することはしなかったため、りん酸の粘性によるばらつき等の問題は認められなかった。しかし、激しく突沸する試料があり低温での加熱が必要なことから試験に長時間 (2 日間程度) を要したこと (本検討ではりん酸法により突沸する試料が認められた場合は、突沸防止のため分析試料量を減じることや、加熱温度を低下させ、長時間かけて加熱す

る等の対応を行った.),りん酸を使用することによりビーカーの底部が腐蝕等により白く汚染されビーカーの消耗が早いこと等,りん酸法の改良の必要性が認められた.

Table 2 Recovery rate of chromium by respective methods for chromium oxide(III)

Sample	Method	Concentration of additional chromium (mg/kg)	Concentration of chromium naturally in fertilizer (mg/kg)	Mean value <sup>a)</sup> (mg/kg)	RSD <sub>r</sub> <sup>b)</sup> (%)	Recovery rate <sup>c)</sup> (%)
Compound fertilizer	Phosphoric acid method	6842	54	6746	1.0	98
	Aqua regia method	6842	38	42	9.2	0.1
	Ammonium hydrogen sulfate method	6842	38	78	4.6	0.6
	3-mixed acids method	6842	60	6801	1.0	99

a) Mean value of parallel test ( $n=3$ )

b) Repeatability relative standard deviation

c)  $((\text{Mean value}-\text{concentration of chromium naturally in fertilizer})/\text{concentration of additional chromium})\times 100$

### 3.2 三混酸法改良法の検討

#### 1) 三混酸法における突沸の状況確認

三混酸法により,各種の有機物を含まない肥料を試験したところ,規定加熱温度170℃~300℃で徐々に昇温して加熱した際に一部の熔成けい酸りん肥,化成肥料,鉍さいけい酸質肥料等で激しく突沸し,ビーカーから流出する場合があった.このため,三混酸法による突沸状況を確認することとし,58点の各種肥料を用いて突沸の状況を確認した結果をTable 3に示した.

58点中14点において激しい突沸が確認された.突沸が特に激しい肥料の使用原料を調査したところ,水砕処理により生産された鉍さいや熔融物(加圧水を噴射するなどして急冷・粒状化する処理.急冷水砕するため結晶化せずガラス状構造となる.)<sup>9)</sup>を原料とした肥料において特に突沸が起きやすかったが,それらの原料を使用していない肥料についても突沸が認められた.その対策として試料量を1.00gから0.50gに減じることや,加熱温度を低下させ長時間分解することで突沸を防止できる肥料もあったが,水砕処理物を原料としている肥料については,それらの操作変更では突沸を防止することができない場合もあった.

このため,三混酸法を改良し突沸を防止するための操作を追加する検討を行うこととした.



Table 3 Status of bumping used 3 mixed acids method

Sample	Number of analysis	Number of bumping <sup>a)</sup>	Sample	Number of analysis	Number of bumping <sup>a)</sup>
Fused silicate phosphate	4	2	Mixed fertilizer	6	1
Processed silicate slag phosphate fertilizer	1	0	Fluid mixed fertilizer	3	0
Processed phosphate fertilizer	4	1	Fused sluge mixed fertilizer	1	1
Phosphate fertilizer mixture	6	1	Silicate slag fertilizer	6	3
Pottasium fertilzer mixture	5	0	Byproduct magnesium fertilizer	5	3
Fused mixed fertilizer	1	1	Magnesium fertilizer mixture	1	0
Compound fertilizer	12	1	Processed ferromanganese slag	3	0
			Total	58	14

a) Fertilizer bumped vigorously and falled out of beaker

## 2) 突沸防止のための硝酸-硫酸分解の加熱時間の検討

三混酸法の加熱操作が突沸の有無に与える影響を検討した。三混酸法では、過塩素酸分解時の激しい反応を防止する目的で予め硝酸-硫酸分解により有機物を予備分解した後、過塩素酸を添加する操作とされている。この硝酸-硫酸分解の加熱時間を0~60分まで変えて分解液が突沸する際の加熱温度を確認した結果をTable 4に示した。使用した試料は、収集した全58点の肥料を試験した結果(Table 3)から最も突沸しやすかった水砕処理により生産された熔成けい酸りん肥及び鉍さいけい酸質肥料各1点とした。

その結果、突沸した加熱温度は、硝酸-硫酸分解の加熱時間の最も長い60分で最も低く(220℃)、硝酸-硫酸分解を行わなかった加熱時間0分で最も高温(230℃又は240℃)であった。

このことから、三混酸法の加熱操作をより高温で加熱しても突沸しにくい操作に改良するため、硝酸-硫酸による予備分解操作を省略し、硝酸、硫酸、過塩素酸を加熱開始前に同時添加する方法とすることとした(Scheme 5のとおり)。なお、本検討の対象は有機物を含まない肥料のため、予備分解操作を省略しても過塩素酸分解での激しい反応は生じないと考えられた。この操作変更に加えて、分解液が300℃以上まで突沸せずに加熱可能となるよう、引き続き突沸防止方法についての検討を行った。

Table 4 Effect of time length digested with nitric acid-sulfuric acid

Sample	Time length of nitric acid-sulfuric acid digestion	Temperature of bumping digested with nitric acid-sulfuric acid-perchloric acid
	(minutes)	(°C)
Fused silicate phosphate (quenching)	0	230
	15	220
	30	220
	60	220
Silicate slag fertilizer (quenching)	0	240
	15	230
	30	230
	60	220

### 3) 突沸防止のための硫酸追加量の検討

三混酸法における硫酸添加量は 5 mL とされているが、沸点が比較的高い硫酸の添加量を増加させることで突沸防止効果が高まることが考えられた。そのため、三混酸法の硫酸添加量を更に 2 mL～10 mL 追加した方法により突沸の有無を確認することとし、結果を Table 5 に示した。使用した試料は、上記 2) で使用したのと同じ熔成けい酸りん肥 1 点とした。

その結果、硫酸を 8 mL 以上追加(硫酸合計添加量 13 mL 以上)することで、300 °C 以上で加熱しても突沸を防ぐことができた。これは、硫酸を追加したことにより分解液の沸点が上昇したため、突沸が防止されたと考えられた。

しかし、硫酸添加量を増加させた場合、三混酸法の分解終了時に分解液を 2 mL 以下に加熱濃縮する操作に 1 時間程度を要する場合があった。このため、より迅速に試験が可能でかつ突沸防止効果のある他の添加試薬について検討を行うこととした。

Table 5 Influence of sulfuric acid amount for prevention of bumping

Sample	Amount of additional sulfuric acid	Presence or absence of bumping and temperature of bumping
	(mL)	
Fused silicate phosphate (quenching)	2	bumping at 230 °C
	4	bumping at 230 °C
	6	bumping at 270 °C
	8	no bumping(over 300 °C)
	10	no bumping(over 300 °C)

### 4) 突沸防止のための添加試薬の検討

突沸防止に効果があると考えられる添加試薬として、硫酸水素アンモニウム及び硫酸アンモニウムを選定した。これは、硫酸水素アンモニウムは、上記 3.1.1) の検討で用いた硫水安融解法において様々な試料を試験しても突沸が認められなかったこと、また、難溶性金属酸化物の原子吸光分析法の融解剤として用いられており<sup>10)</sup>、アルカリ金属等を含まないため原子吸光分析装置での測定において干渉等の影響は少ないものと考えられた。

ことから選定した。加えて、硫酸水素アンモニウムの類似試薬であり、より純度が高く安価で市販されている硫酸アンモニウムについても検討を行った。

三混酸法において、試料採取後に硫酸水素アンモニウム 5 g~8 g 又は硫酸アンモニウム 1 g~4 g を添加し、以下の操作を三混酸法と同様に行い、突沸の有無を確認した結果を Table 6 に示した。使用した試料は、上記 2) の検討で使用したのと同じ熔成けい酸りん肥及び鉍さいけい酸質肥料各 1 点とした。

その結果、添加試薬量が増加するに従い突沸が起こる際の加熱温度が上昇し、突沸防止効果が認められ、硫酸水素アンモニウムでは 7 g 以上、硫酸アンモニウムでは 3 g 以上添加することで、300 °C 以上で加熱しても突沸は認められなかった。これは、両試薬に由来する硫酸による沸点上昇の影響に加えて、上記 3) の検討での硫酸追加量 8 mL よりも少量の硫酸量でも突沸防止効果が認められていることから、付随するアンモニウムイオンが他のイオンと作用することによる複合的な要因により突沸防止効果が生じることが考えられた。また、上記 3) の検討で問題となった分解終了時の液量を 2 mL 以下に濃縮する操作に要する時間については、硫酸水素アンモニウム又は硫酸アンモニウムを添加しても、現行の三混酸法と比較して同程度であった。

この結果から、比較的少量で突沸防止効果が認められた硫酸アンモニウムを 4 g 添加する操作を三混酸法に追加することとした。また、硝酸-硫酸-過塩素酸添加後の加熱温度及び時間については、三混酸法では 170 °C~220 °C で 30 分間以上加熱した後、300 °C 以上までの昇温方法は「突沸の激しい場合、徐々に温度を上げる」と注記されていることから、突沸防止をより確実にするために「170 °C~220 °C で 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」とする方法とした(以下、「改良法」という。Scheme 5. )。

また、改良法により上記 1) の検討で突沸が認められた試料 14 点 (Table 3) 及び液状複合肥料 3 点を用いて試験したところ、突沸は起こらなかった。

Table 6 Influence of ammonium hydrogen sulfate or ammonium sulfate amount for prevention of bumping

Sample	Amount of ammonium hydrogen sulfate (g)	Amount of ammonium sulfate (g)	Presence or absence of bumping and temperature of bumping
Fused silicate phosphate (quenching)	5	—	bumping at 230 °C
	6	—	bumping at 250 °C
	7	—	no bumping(over 300 °C)
	8	—	no bumping(over 300 °C)
Silicate slag fertilizer (quenching)	5	—	bumping at 230 °C
	6	—	bumping at 270 °C
	7	—	no bumping(over 300 °C)
	8	—	no bumping(over 300 °C)
Fused silicate phosphate (quenching)	—	1	bumping at 260 °C
	—	2	bumping at 270 °C
	—	3	no bumping(over 300 °C)
	—	4	no bumping(over 300 °C)
Silicate slag fertilizer (quenching)	—	1	bumping at 240 °C
	—	2	bumping at 280 °C
	—	3	no bumping(over 300 °C)
	—	4	no bumping(over 300 °C)

### 5) 改良法における硫酸アンモニウム添加による測定干渉の確認

改良法において添加することとした硫酸アンモニウムが、クロム測定時に干渉等の影響を及ぼすかどうかを確認した。クロム標準液を用いて、改良法による添加回収試験を実施した結果を Table 7 に示した。添加濃度は、一般的な化成肥料(窒素, リン酸, 加里の成分量の合計が 30 %)のクロム含有許容量付近(Cr 15000 mg/kg 相当量)及びその 1/10 の濃度(Cr 1500 mg/kg 相当量)で実施した。

その結果、回収率は 99.6 %~99.9 %と良好な結果となり、硫酸アンモニウムを添加することによる測定干渉はほとんどないと考えられた。

Table 7 Recovery rate of chromium by Improved method for chromium standard solution

Sample	Concentration (mg/kg)	Aliquot amount of sample solution (mL)	Mean value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Recovery rate (%)	RSD <sub>r</sub> <sup>b)</sup> (%)	Criteria of the trueness <sup>b)</sup> (%)
chromium standard	15000	2.5	14938	99.6	0.5	96~104
	1500	25	1499	99.9	0.3	94~106

a) Mean value of parallel test ( $n=3$ )

b) Criteria of trueness (recovery) shown in Testing Methods of Fertilizer

### 6) 方法間比較による真度の評価

改良法の真度確認のため、試料 29 点(化成肥料 4 点, 配合肥料 2 点, 熔成複合肥料 1 点, 鉍さいけい酸質肥料 3 点, 混合りん酸肥料 5 点, 鉍さいマンガン肥料 3 点, 加工りん酸肥料 3 点, 加工鉍さいりん酸肥料 1 点,

熔成けい酸りん肥 4 点, 熔成汚泥灰複合肥料 1 点, 混合加里肥料 2 点)を用いて, 既存法であるりん酸法と改良法によるクロム測定値を回帰分析により比較した.

りん酸法測定値に対する改良法測定値の回帰直線及び 95 % 予測区間を Fig. 1 に示した. また, 95 % 信頼区間の傾き ( $b$ ), 切片 ( $a$ ), 及び回帰直線の相関係数 ( $r$ ) を Table 8 に示した.

肥料等試験法の妥当性確認方法の基準では, 傾き ( $b$ ) の 95 % 信頼区間に 1 が含まれ, 切片 ( $a$ ) の 95 % 信頼区間に 0 が含まれ, 相関係数が 0.99 以上を推奨しており, この基準を満たしていた.

この結果から, 改良法は既存法であるりん酸法と同等の真度を有していると考えられた.

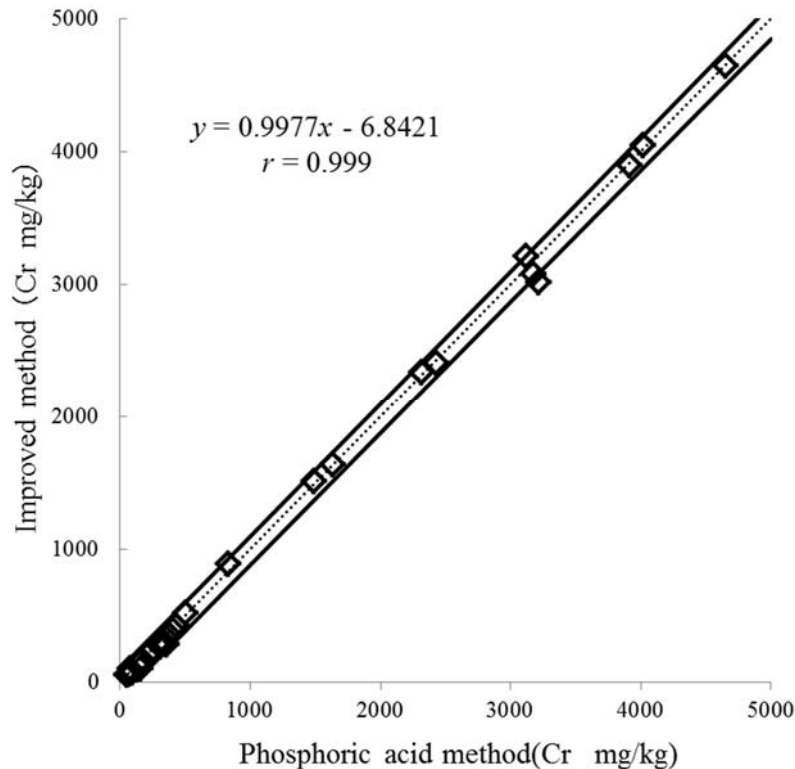


Fig. 1 Comparison between Phosphoric acid method and Improved method  
Dotted line:  $y=x$ , Solid lines: Upper and Lower limit of 95 % prediction intervals

Table 8 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line

Method of Benchmark	Method of object	95% confidence interval		Correlation coefficient( $r$ )
		Slope( $b$ )	Intercept( $a$ )	
Phosphoric acid method	Improved method	0.984 ~ 1.01	-32.4 ~ 18.7	0.999

## 7) 併行精度及び中間精度の評価

改良法の併行精度及び中間精度を確認するため, 熔成けい酸りん肥, 鉍さいけい酸質肥料及び化成肥料各 1 点を用いて, クロムの試験を 2 点併行で日を変えて 5 回実施して得られた結果を Table 9 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 10 に示した.

熔成けい酸りん肥の平均値は質量分率で 4628 mg/kg で, 併行相対標準偏差は 0.8 %, 中間相対標準偏差は 3.8 % であった. 鉍さいけい酸質肥料の平均値は質量分率で 319 mg/kg で, 併行相対標準偏差は 1.2 %, 中間相対標準偏差は 1.8 % であった. また, 化成肥料の平均値は質量分率で 545 mg/kg で, 併行相対標準偏差は 1.1 %, 中間相対標準偏差は 1.3 % 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)の目安内であったことから、改良法は十分な精度を有していることが確認された。

Table 9 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation

Test days	(mg/kg)					
	Fused silicate phosphate		Silicate slag fertilizer		Compound fertilizer	
1	4628	4695	309	319	538	548
2	4311	4351	323	324	554	545
3	4781	4745	313	312	539	548
4	4754	4717	324	318	550	556
5	4615	4686	324	321	535	541

Table 10 Statistical analysis of repetition test result for evaluation precision

Sample	Mean value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Repeatability precision			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>b)</sup>	$RSD_r$ <sup>c)</sup>	$CRSD_r$ <sup>d)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>e)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>f)</sup>	$CRSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup>
		(mg/kg)	(%)	(%)	(mg/kg)	(%) <sup>d)</sup>	(%)
Fused silicate phosphate	4628	37	0.8	3	175	3.8	4.5
Silicate slag fertilizer	319	3.8	1.2	4	5.7	1.8	6.5
Compound fertilizer	545	5.9	1.1	4	7.3	1.3	6.5

a) Total mean (Number of test days (5) × Sample number of parallel test (2))

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of Repeatability precision (repeatability relative standard deviation)

shown in Testing Method for Fertilizer

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

g) Criteria of Intermediate precision (intermediate relative standard deviation)

shown in Testing Method for Fertilizer

## 8) 定量下限等の確認

改良法の定量下限を確認するため、化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料を用いてクロムの試験を7点併行で実施した結果をTable 11に示した。化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料の平均定量値はそれぞれ43.7 mg/kg及び31.5 mg/kgであり、その標準偏差はそれぞれ0.57 mg/kg及び0.31 mg/kg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<sup>11)</sup>したところ、改良法の定量下限は6 mg/kg程度、検出下限は3 mg/kg程度と推定された。

肥料公定規格におけるクロムの最小含有許容量は家庭園芸用複合肥料の100 mg/kgであり、推定した定量下限値(6 mg/kg)はこの最小含有許容量の1/5以下であった。このことから、改良法は肥料等試験法が示している定量下限の推奨基準を満たしていることを確認した。

Table 11 Calculated *LOQ* and *LOD* values of chromium

Sample	Mean value <sup>a)</sup>	SD <sup>b)</sup>	(mg/kg)	
			<i>LOQ</i> <sup>c)</sup>	<i>LOD</i> <sup>d)</sup>
Compound fertilizer	43.7	0.57	5.7	2.2
Silicate slag fertilizer	31.5	0.31	3.1	1.2

a)  $n=7$ 

b) Standard deviation

c) Standard deviation  $\times 10$ d) Standard deviation  $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ 

### 3.3 三混酸法によるクロム試験の単一試験室妥当性確認

有機物を含まない肥料のうち、三混酸法により突沸せずに試料溶液調製可能な肥料も数多く認められた (Table 3)。肥料公定規格でクロム含有許容量が設定されている有機物を含まない肥料の種類 22 種類のうち、ひ素の含有許容量も設定されている肥料の種類は 13 種類と多くある。三混酸法によりクロムの試験が可能であれば、ひ素とクロムを同一試料溶液で測定できるため試験の迅速化、効率化を図ることができる。このことから、突沸しない肥料を用いて、三混酸法の単一試験室での妥当性確認を実施した。

#### 1) 方法間比較による真度の評価

試料 27 点 (化成肥料 4 点, 配合肥料 2 点, 鉍さいけい酸質肥料 3 点, 混合りん酸肥料 5 点, 鉍さいマンガン肥料 3 点, 加工りん酸肥料 3 点, 加工鉍さいりん酸肥料 1 点, 熔成けい酸りん肥 3 点, 熔成汚泥灰複合肥料 1 点, 混合加里肥料 2 点) を用いて, 既存法であるりん酸法と三混酸法によりクロム測定値を比較した。

りん酸法測定値に対する三混酸法測定値の回帰直線及び 95 % 予測区間を Fig. 2 に示した。また, 95 % 信頼区間の傾き ( $b$ ), 切片 ( $a$ ), 及び回帰直線の相関係数 ( $r$ ) を Table 12 に示した。

肥料等試験法の妥当性確認方法の基準では, 傾き ( $b$ ) の 95 % 信頼区間に 1 が含まれ, 切片 ( $a$ ) の 95 % 信頼区間に 0 が含まれ, 相関係数が 0.99 以上を推奨しており, この基準を満たしていた。

この結果から, 突沸しない肥料において三混酸法は公定法であるりん酸法と同等の真度を有していると考えられた。

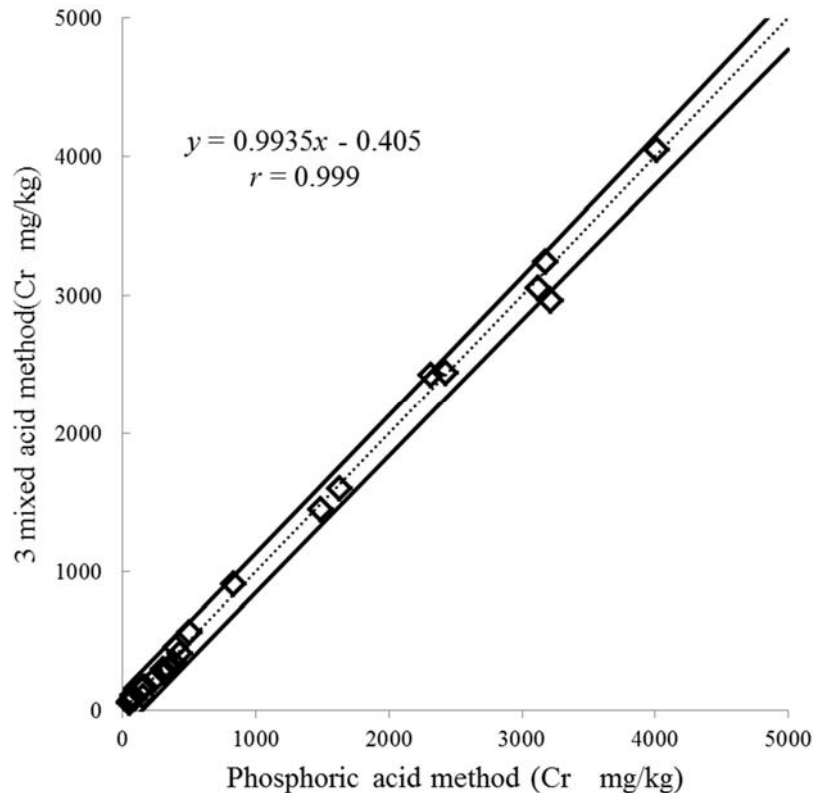


Fig. 2 Comparison between Phosphoric acid method and 3-mixed acid method  
Dotted line:  $y=x$ , Solid lines: Upper and Lower limit of 95 % prediction intervals

Table 12 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line

Method of Benchmark	Method of object	95 % confidence interval		Correlation coefficient( $r$ )
		Slope( $b$ )	Intercept( $a$ )	
Phosphoric acid method	3-mixed acids method	0.971 ~ 1.02	-34.6 ~ 33.8	0.999

## 2) 併行精度及び中間精度の評価

三混酸法の併行精度及び中間精度を確認するため、鉍さいけい酸質肥料、化成肥料及び混合りん酸肥料を用いて、クロムの試験を2点併行で日を変えて5回実施して得られた結果を Table 13 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 14 に示した。

鉍さいけい酸質肥料の平均値は質量分率で 288 mg/kg で、併行相対標準偏差は 2.4 %、中間相対標準偏差は 4.4 % であった。化成肥料の平均値は質量分率で 542 mg/kg で、併行相対標準偏差は 1.1 %、中間相対標準偏差は 1.6 % であった。また、混合りん酸肥料の平均値は質量分率で 3966 mg/kg で、併行相対標準偏差は 2.4 %、中間相対標準偏差は 2.7 % 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)の目安内であったことから、三混酸法は十分な精度を有していることが確認された。



Table 13 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation

Test days	(mg/kg)					
	Silicate slag fertilizer		Compound fertilizer		Phosphate fertilizer mixture	
1	272	269	530	548	3911	3764
2	287	299	540	544	4052	3925
3	277	293	541	537	3991	3946
4	287	295	550	547	3856	4084
5	305	301	541	541	4084	4049

Table 14 Statistical analysis of repetition test result for evaluation precision

Sample	Mean value <sup>a)</sup> (mg/kg)	Repeatability			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>b)</sup>	$RSD_r$ <sup>c)</sup>	$CRSD_r$ <sup>d)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>e)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>f)</sup>	$CRSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup>
		(mg/kg)	(%)	(%)	(mg/kg)	(%) <sup>d)</sup>	(%)
Silicate slag fertilizer	288	7.0	2.4	4	13	4.4	6.5
Compound fertilizer	542	6.1	1.1	4	8.6	1.6	6.5
Phosphate fertilizer mixture	3966	96	2.4	3	107	2.7	4.5

a) Total mean (Number of test days (5) × Sample number of parallel test (2))

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of Repeatability precision (repeatability relative standard deviation)

shown in Testing Method for Fertilizer

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

g) Criteria of Intermediate precision (intermediate relative standard deviation)

shown in Testing Method for Fertilizer

### 3) 定量下限等の確認

三混酸法の定量下限を確認するため、化成肥料及び副産苦土肥料を用いてクロムの試験を7点併行で実施した結果を Table 15 に示した。化成肥料及び副産苦土肥料の平均定量値はそれぞれ 40.7 mg/kg 及び 1.71 mg/kg であり、その標準偏差はそれぞれ 0.55 mg/kg 及び 0.21 mg/kg 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<sup>11)</sup>したところ、三混酸法の定量下限は 6 mg/kg 程度、検出下限は 3 mg/kg 程度と推定された。

肥料公定規格におけるクロムの最小含有許容量は家庭園芸用複合肥料の 100 mg/kg であり、推定した定量下限値 (6 mg/kg) はこの最小含有許容量の 1/5 以下であった。このことから、三混酸法は、肥料等試験法が示している定量下限の推奨基準を満たしていることを確認した。

Table 15 Calculated *LOQ* and *LOD* values of chromium

Sample	Mean value <sup>a)</sup>	SD <sup>b)</sup>	(mg/kg)	
			<i>LOQ</i> <sup>c)</sup>	<i>LOD</i> <sup>d)</sup>
Compound fertilizer	40.7	0.55	5.5	2.1
Byproduct magnesium fertilizer	1.71	0.21	2.1	0.8

a)  $n=7$ 

b) Standard deviation

c) Standard deviation  $\times 10$ d) Standard deviation  $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ 

#### 4. まとめ

有機物を含まない肥料中のクロムの測定法について、りん酸を用いない試料溶液の調製方法を検討し、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。

##### 4.1 改良法の検討及び単一試験室妥当性確認

(1) 試料溶液調製方法の検討を行い、肥料等試験法のひ素又は焼成汚泥肥料中のクロム試験法として採用されている硝酸－硫酸－過塩素酸分解法(以下、「三混酸法」という。)を選定した。更に、三混酸法では突沸する肥料(熔融物、鉍さい等を原料とする肥料において突沸する場合が多い)が認められたため突沸防止方法を検討し、三混酸法の操作に突沸防止試薬として硫酸アンモニウムの添加を追加する方法を設定した(以下、「改良法」という。)

(2) 硫酸アンモニウム添加による測定干渉を確認するため、クロム標準液(一般的な化成肥料のクロム含有許容量付近とその1/10濃度相当)を用いて回収試験を3点併行で行った結果、回収率は99.6%～99.9%あり良好な値が得られた。

(3) 真度確認のため、りん酸法(既存法)と改良法により、流通肥料計29銘柄を分析し、回帰分析による方法間比較を実施した。回帰直線の傾きは95%信頼区間に1が含まれ、切片の95%信頼区間に0が含まれ、相関係数が0.99以上であり、肥料等試験法に示されている真度の推奨する規準を満たしていた。

(4) 併行精度及び中間精度を確認するため、3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、併行相対標準偏差は0.8%～1.2%、中間相対標準偏差は1.3%～3.8%であった。この結果は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を満たしていた。

(5) 改良法の定量下限は6 mg/kg程度、検出下限は3 mg/kg程度と推定され、肥料公定規格におけるクロムの最小含有許容量である100 mg/kgの1/5以下であり、定量下限の推奨基準を満たしていた。

(6) 以上の結果から、改良法によるクロム試験の適用範囲は有機物を含まない肥料全般とすることとした。

##### 4.2 三混酸法の単一試験室妥当性確認

改良法の基とした三混酸法(ひ素試験に用いられている方法)により突沸しない肥料も多いことから、ひ素とクロムを同一試料溶液で測定可能であれば試験の迅速化、効率化を図ることができる。このため、突沸しない肥料を用いて、三混酸法の単一試験室での妥当性確認を実施した。

(1) 真度確認のため、りん酸法(既存法)と三混酸法により、流通肥料計27銘柄を分析し、回帰分析による方

法間比較を実施した。回帰直線の傾きは 95 %信頼区間に 1 が含まれ、切片の 95 %信頼区間に 0 が含まれ、相関係数が 0.99 以上であり、肥料等試験法に示されている真度の推奨する規準を満たしていた。

(2) 併行精度及び中間精度を確認するため、3 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、併行相対標準偏差は 1.1 %～2.4 %、中間相対標準偏差は 1.6 %～4.4 %であった。この結果は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を満たしていた。

(3) 三混酸法の定量下限は 6 mg/kg 程度、検出下限は 3 mg/kg 程度と推定され、肥料公定規格におけるクロムの最小含有許容量である 100 mg/kg の 1/5 以下であり、定量下限の推奨基準を満たしていた。

(4) 以上の結果から、三混酸法によるクロム試験の適用範囲は有機物を含まない肥料のうち、突沸しない肥料とすることとした。

## 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 28 年 12 月 19 日, 農林水産省告示第 2535 号
- 3) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.88~93, 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 (2016)  
< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikinho\\_2016.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikinho_2016.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ー普通化成肥料 FAMIC-B-14 の調製ー, 肥料研究報告, **8**, 140~152 (2015)
- 6) 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ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42(2010)
- 7) 化学大辞典編集委員会:化学大辞典, **3**, 907~908(1960)
- 8) 松本健:アンモニウム塩融解法による難溶性金属酸化物の迅速分解, ぶんせき, **8**, 83~87(1994)
- 9) 農山漁村文化協会:肥料・土づくり大事典, 229~248(2007)
- 10) 松本健, 小浦利弘:アンモニウム塩融解による難溶性硫酸バリウムの迅速分解・分析, 分析化学, **50**(12), 807~811(2001)
- 11) Codex:“Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009(2009)

## Evaluation of Digest Method for Determination of Chromium in Inorganic Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry

Toshiaki HIROI<sup>1</sup>, Fumika TAKATSU<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center  
(Now) Kobe Regional Center

An atomic absorption spectrometry was developed and valid for the determination of chromium in inorganic fertilizer. 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). The results showed that samples were appropriately digested for the analysis of chromium by 3-mixed acids method or Improving method. Ammonium sulfate could prevent bumping samples and didn't interfere chromium determination. Twenty-nine samples were compared in measurement values with existing method (phosphoric acid method) and improving method. Chromium was within the recommended range of trueness evaluation criteria (95 % confidence interval of slope: 0.984 ~ 1.01, 95 % confidence interval of intercept: -32.4 ~ 18.7) defined in The Testing Methods for Fertilizers provided by the Food and Agricultural Materials Inspection Center. In addition, 27 samples were compared in measurement values with existing method (Phosphoric acid method) and 3-mixed acids method. Chromium was within the recommended range of trueness evaluation criteria (95 % confidence interval of slope: 0.971 ~ 1.02, 95 % confidence interval of intercept: -34.6 ~ 33.8) defined in The Testing Methods for Fertilizers. In the train of duplicate test per 5 tests on different days using three analytical samples and digested by the improved method, repeatability relative standard deviation ( $RSD_r$ ) were ranged from 0.8 % to 1.2 %, and intermediate relative standard deviation ( $RSD_{I(T)}$ ) were ranged from 1.3 % to 3.8 %, respectively. In the train of same test using three analytical samples and digested by 3-mixed acids method,  $RSD_r$  were ranged from 1.1 % to 2.4%, and  $RSD_{I(T)}$  were ranged from 1.6 % to 4.4 %, respectively. On the basis of 7 replicate analysis of chromium using Improved method, the limit of quantitative value ( $LOQ$ ) was estimated at 6 mg/kg. The result of same analysis using 3-mixed acids method,  $LOQ$  was estimated at 6 mg/kg. These results were satisfied for the criteria shown in the Testing Methods for Fertilizers. These results indicated that Improved method was valid for the determination of chromium in inorganic fertilizer when there were vigorous bumping, and 3-mixed acids method valid for the determination of chromium in inorganic fertilizer when there were not bumping.

**Key words** chromium, inorganic fertilizer, atomic absorption spectrometry, perchloric acid

(Research Report of Fertilizer, **10**, 9~28, 2017)