

# 1 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発

— 単一試験室による妥当性確認 —

沼寄佳奈子<sup>1</sup>, 恵智正宏<sup>2</sup>, 阿部進<sup>3</sup>

**キーワード** 肥料, 水溶性石灰, フレーム原子吸光法

## 1. はじめに

カルシウムは植物の必須元素の一つであるが、旧肥料取締法では長らく土壌 pH を調整すること(以下、「酸度矯正」という。)を目的とした使用に主眼がおかれてきた。これは我が国のように多雨条件下にある土壌では、塩基類の溶脱量が多く土壌が酸性化しやすいため、作物を生産するには酸度矯正のための石灰(肥料成分としてはアルカリ分が該当)施用が重要であり、石灰資材を適切に施用した土壌にはカルシウムが十分に供給され、植物の栄養源としてのカルシウムが欠乏することはないと考えられてきたことが背景にある<sup>1)</sup>。

しかし近年、過剰施肥等により畑土壌を中心に塩基バランスが崩れ、これに起因した生理障害の発生が指摘されるようになり<sup>2)</sup>、生理障害の発生抑制を目的としたカルシウム施用に対する要望が高まった。これを受けて酸度矯正目的以外のカルシウムも有効石灰として主成分に加えられ<sup>3)</sup>、水溶性石灰の保証及び表示が可能となった<sup>4)</sup>。

水溶性カルシウムの分析法としては、農産園芸局肥料機械課長通知に記載されている<sup>5)</sup>(以下、「課長通知分析法」という。)が、溶液栽培用又は葉面散布用の肥料における、保証票へ使用量を記載する必要のある肥料効果の発現を促進する材料(以下、「効果発現促進材」という。)に使用されたカルシウムを対象としているため、易水溶性のカルシウム化合物を分析対象としており、多くの肥料原料に対する適用性は十分に検討されていない。今般、農林水産省からの要請を受け、固形肥料中の水溶性石灰分析法の単一試験室における妥当性確認を行ったので概要を報告する。

## 2. 材料及び方法

### 1) 分析用試料

#### (1) 流通肥料

公定規格<sup>6)</sup>で水溶性石灰の保証が可能とされている硫酸カルシウム 1 点、硝酸石灰 1 点、重過りん酸石灰 1 点、化成肥料(原料に過りん酸石灰を配合したもの) 1 点を用いた。これらを、肥料等試験法<sup>7)</sup> 2.3.3 に基づき目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通して遠心型粉碎機で粉碎したものを分析用試料とした。

<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) 東北農政局

<sup>3</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) 肥飼料安全検査部

## (2) 調製試料

Table 1 について、それぞれ目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通すまで遠心型粉碎機で粉碎したものを分析用試料および調製肥料原料とした。肥料中の水溶性石灰の含有量は、酸化カルシウム (CaO) より算出することが定められていることから<sup>6)</sup>、各試薬の化学式から CaO 含有量の理論値を算出した。

これらの試薬を混合し、CaO 含有量が任意の濃度となるような調製肥料 1~4 を作製し予備検討用試料 (Table 2-1)、調製肥料 5~8 を作製し妥当性確認用試料 (Table 2-2) とした。

Table 1 Chemical reagents used to prepare analytical samples

Chemical reagents	Chemical formula	Theoretical value	
		of CaO (%) <sup>a)</sup>	Solubility in water (g/100 g) <sup>10)</sup>
Calcium chloride	CaCl <sub>2</sub>	50.53	59.5 (0 °C), 347 (260 °C)
Calcium sulfate dihydrate	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	32.57	0.298 (20 °C), 0.1619 (100 °C)
Calcium acetate monohydrate	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ca·H <sub>2</sub> O	31.83	34.73 (20 °C)
Calcium propionate	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub> Ca	30.11	42.8 (0 °C), 39.85 (20 °C) 38.25 (50 °C), 39.85 (80 °C)
Calcium citrate tetrahydrate	Ca <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	29.49	0.0849 (18 °C), 0.0959 (25 °C)
Calcium nitrate tetrahydrate	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	23.75	102 (0 °C), 376 (151 °C)
Calcium dihydrogen phosphate	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	22.25	1.8 (30 °C)
Ammonium sulfate	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-
Ammonium dihydrogenphosphate	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-
Potassium chloride	KCl	-	-
Sucrose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-	-

a) Mass fraction

Table 2-1 Design component of prepared samples

Sample	The mixing ratio of the materials (%) <sup>a)</sup>				Design component concentration of prepared samples (%) <sup>a)</sup>
	Calcium chloride	Calcium sulfate dihydrate	Ammonium sulfate	Ammonium dihydrogenphosphate	CaO
1	50	-	50	-	25.27
2	50	-	-	50	25.27
3	-	50	50	-	16.29
4	-	50	-	50	16.29

a) Mass fraction

Table 2-2 Design component of prepared samples (Validation)

Sample	The mixing ratio of the materials (%) <sup>a)</sup>						Design component concentration of prepared sample (%) <sup>a)</sup>
	Calcium propionate	Calcium citrate tetrahydrate	Ammonium sulfate	Ammonium dihydrogenphosphate	Potassium chloride	Sucrose	CaO
5	33.21	-	15.00	15.00	15.00	21.79	10.00
6	3.32	-	30.00	16.20	30.00	20.48	1.00
7	0.66	-	30.00	16.20	30.00	23.14	0.20
8	-	3.39	30.00	16.20	30.00	20.41	1.00

a) Mass fraction

## 2) 試薬等の調製

- (1) 水:純水製造装置(メルク Elix Essential 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 塩化ストロンチウム六水和物:JIS K 8132 特級(関東化学)
- (3) 塩酸:JIS K 8180 特級試薬と同等以上の品質を有する金属分析用試薬(関東化学)
- (4) 干渉抑制剤溶液:塩化ストロンチウム六水和物 152.1 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり, 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。
- (5) カルシウム標準液:JCSS カルシウム標準液(Ca:1000 mg/L) (関東化学)
- (6) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL~30 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 200 mL 全量フラスコにとり, 干渉抑制剤溶液 20 mL を加え, 標線まで水を加えたものを段階的に 5 濃度調製した。
- (7) 検量線用空試験液:干渉抑制剤溶液 20 mL を 200 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えた。
- (8) 塩化カルシウム: JIS K 8123 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (9) 硫酸カルシウム二水和物: JIS K 8963 特級(関東化学)
- (10) 酢酸カルシウム一水和物: JIS K 8364 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (11) プロピオン酸カルシウム: 和光特級(富士フィルム和光純薬)
- (12) くえん酸カルシウム四水和物: 鹿1級(関東化学)
- (13) 硝酸カルシウム四水和物: JIS K 8549 特級(関東化学)
- (14) りん酸二水素カルシウム: 食品添加物(富士フィルム和光純薬)
- (15) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 特級(関東化学)
- (16) りん酸二水素アンモニウム: JIS K 9006 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (17) 塩化カリウム: JIS K 8121 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (18) スクロース: JIS K 8383 特級(関東化学)

## 3) 装置及び器具

- (1) 電子天びん:メラートレド MS403S
- (2) 原子吸光分析装置:日立ハイテク Z-2310
- (3) 上下転倒式回転振り混ぜ機:いすゞ製作所
- (4) 垂直往復振り混ぜ機:TAITEC SR-2w
- (5) 遠心型粉碎機:Retsch ZM-100

#### 4) 分析法

##### (1) 抽出方法

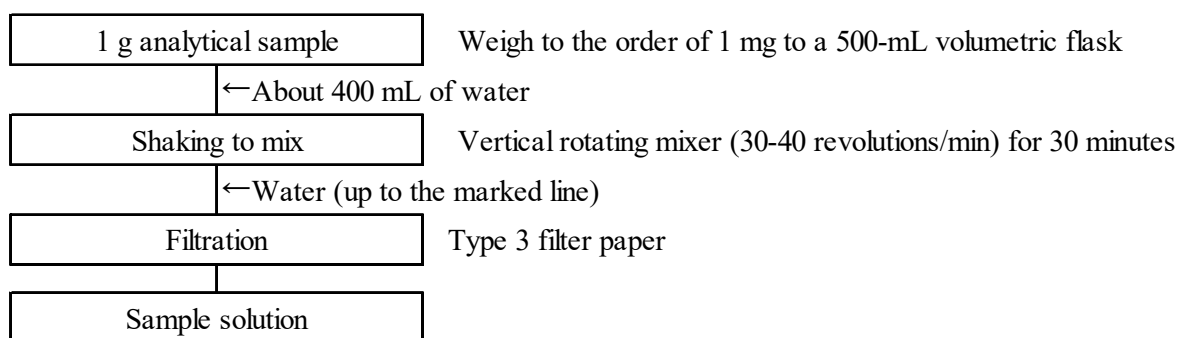
抽出操作において広範な機器を使用可能とするために、上下転倒式回転振り混ぜ機に加えて垂直往復振り混ぜ機による方法及び機器によっては 500 mL 全量フラスコを使用できないことも考慮して固液比を変えずに全量フラスコの容量を 250 mL にした方法の計 4 抽出方法を検討した。

a) 分析試料 1 g を 500 mL 全量フラスコにとり、水約 400 mL を加え 1 分間に 30~40 回転する上下転倒式回転振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-1」という。Scheme 1-1)。

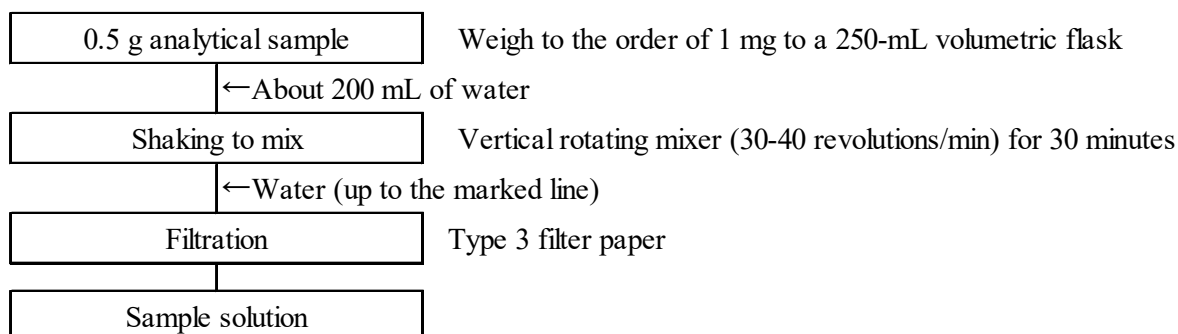
b) 分析試料 0.5 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加え 1 分間に 30~40 回転する上下転倒式回転振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-2」という。Scheme 1-2)。

c) 分析試料 1 g を 500 mL 全量フラスコにとり、水約 400 mL を加え毎分 300 往復、振幅 40 mm に設定した垂直往復振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-3」という。Scheme 1-3)。

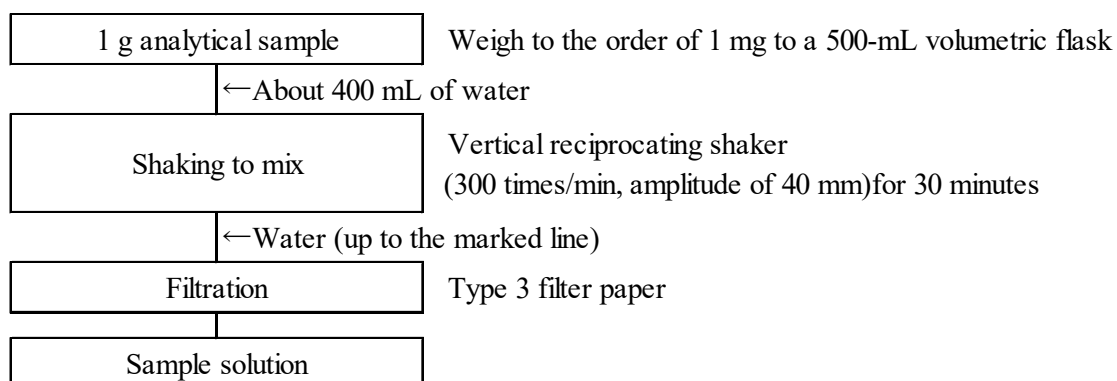
d) 分析試料 0.5 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加え毎分 300 往復、振幅 40 mm に設定した垂直往復振り混ぜ機で 30 分間振り混ぜた。標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした(以下、「抽出操作-4」という。Scheme 1-4)。



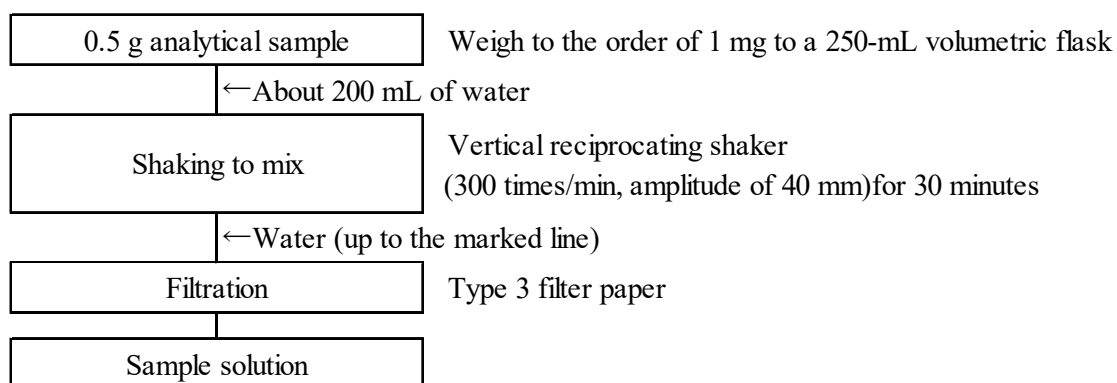
Scheme 1-1 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-1)



Scheme 1-2 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-2)



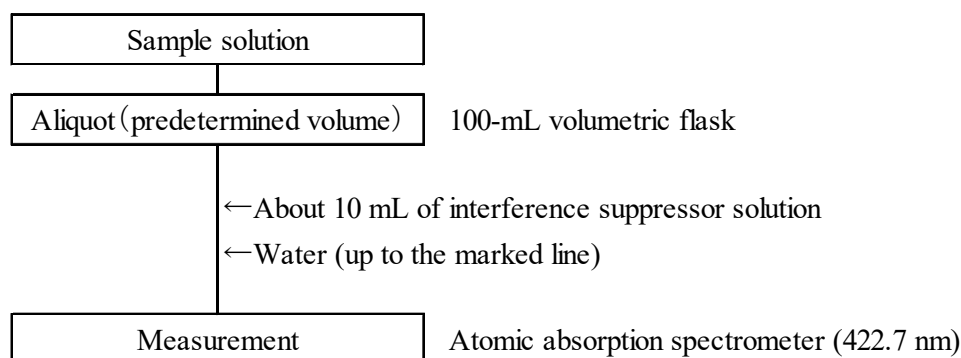
Scheme 1-3 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-3)



Scheme 1-4 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Extraction-4)

(2) 測定操作

使用した原子吸光分析装置に合わせ設定した検量線の範囲(Ca 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~30  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )で測定できるように、試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え、標線まで水を加えて測定用溶液とした。測定用溶液を原子吸光分析装置のフレーム中に噴霧し、波長 422.7 nm の指示値を読み取った (Scheme 2)。



Scheme 2 The flow sheet for water-soluble calcium in fertilizers (Measurement)

### (3) 定量

分析試料中の水溶性石灰を算出するため、(2)で測定したカルシウム量を用いて以下式で算出した。  
Ca から CaO を算出するにあたっては、換算係数 1.3992 を乗じた。

分析試料中の水溶性石灰の測定値 (%)

$$= A_1 \times 1.3992 \times f \times (V_3 / V_2) \times (V_1 / W) \times 10\,000$$

$$= A_1 \times 1.3992 \times f \times DR \times (V_1 / W) \times 10\,000$$

A<sub>1</sub>: 検量線から求めた測定に供した試料溶液中のカルシウム濃度 (μg/mL)

f: 標準液のファクター

V<sub>1</sub>: 定容した試料溶液の容量 (mL)

V<sub>2</sub>: 試料溶液の希釈操作時に分取した溶液の容量 (mL)

V<sub>3</sub>: 試料溶液の希釈操作時に定容した溶液の容量 (mL)

DR: 希釈率 (=V<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>)

W: 採取した分析試料質量 (g)

## 5) 抽出方法の検討

水溶性成分の抽出は水での振り混ぜ抽出により行うが、例外的に水溶性苦土はキーゼライト (MgSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O) が常温での抽出に時間を要するため、正確な評価と分析時間の短縮を考慮して煮沸抽出を採用している<sup>9)</sup>。このことを鑑み、各試料からの水溶性石灰の抽出についても確認するため本検討を実施した。

課長通知分析法を開発した際の検討内容を参考に、Table 1 に示した固形肥料 4 種類及びカルシウム含有試薬 7 種類を用いて、振り混ぜ抽出 (抽出操作-1) と煮沸抽出 (分析試料 1 g を 500 mL トールビーカーにとり、水約 400 mL を加えて 30 分間煮沸したものを放冷後、500 mL 全量フラスコに移し入れ標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とした。) の 2 抽出方法による分析値を比較した。

## 6) 試料量の比較

多くの水溶性成分の抽出は試料 5 g-全量フラスコ 500 mL であるが、課長通知分析法を開発した際の検討で試料 1 g-全量フラスコ 500 mL より試料 5 g-全量フラスコ 500 mL で極端に回収率が低くなることを確認されており、今回改めて分析を行って同様の傾向となることを確認するため本検討を実施した。

Table 2-1 に示した調製肥料 4 種類を用い、振り混ぜ抽出 (抽出操作-1) で試料量を 1 g としていること

ろを 5 g に変えて分析値の比較を行った。

### 7) 抽出時間の検討

肥料等試験法<sup>7)</sup>において、現行の水溶性カルシウム分析法のフレイム原子吸光法では上下転倒式回転振り混ぜ機で 30 分間抽出する方法(抽出操作-1)が記載されているが、固形肥料全般を対象とする本法において抽出時間を変更した際の分析値への影響を確認するため、振り混ぜ抽出(抽出操作-1)で抽出時間を 30 分間としているところを、60 分間、120 分間に変更して分析値の比較を行った。

### 8) 真度評価

Table 1 に示したカルシウム含有試薬のうちプロピオン酸カルシウム、硝酸カルシウム四水和物の 2 種類、Table 2-2 に示した調製肥料 5 及び 6 を用いて、抽出操作-1～抽出操作-4 のそれぞれの方法について 3 点併行で分析し、真度を推定し評価した。すべての試料は試薬のみまたは試薬同士の混合により調製したが、流通肥料で同様のマトリックスのものは多数存在する。流通肥料を調査した結果、固形肥料の水溶性石灰保証値が 4.0 %～25.0 %であったため、この実態を参考に調製肥料の濃度設定を 1.0 %～30.11 %とした。

なお、真度評価に使用したカルシウム含有試薬の溶解度は Table 2 のとおりであるが、分析に供した試薬及び調製肥料に配合されたカルシウム含有試薬の配合量は、今回検討に使用した抽出液量では十分に溶解する量である。

### 9) 精度評価

本法の併行精度及び中間精度を推定し評価するため、水溶性石灰を含有している硫酸カルシウム 1 点、硝酸石灰 1 点、化成肥料(原料として過りん酸石灰を配合したもの)1 点及び CaO 濃度が 1 %(質量分率)相当量となるよう調製した Table 2-2 中の調製肥料 8 について、抽出操作-1～抽出操作-4 のそれぞれの方法で、各試料 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。

### 10) 定量下限等の推定

定量下限及び検出下限の推定を行うため、定量下限付近の濃度に調製した Table 2-2 中の調製肥料 7 を用いて、抽出操作-1～抽出操作-4 について各 10 点併行で分析した。肥料等試験法<sup>7)</sup>附属書 A の手順に従い、得られた分析値の併行標準偏差に 10 を乗じて定量下限を、 $2 \times t(n-1, 0.05)$  を乗じて検出下限を推定した。

## 3. 結果及び考察

### 1) 抽出方法の検討

2 抽出方法の分析値を比較した結果を Table 3 及び Table 4 に示す。流通肥料はあらかじめ肥料等試験法<sup>7)</sup>4.5.1.a により求めた石灰全量( $n=1$ )に対する分析値の割合を、試薬は CaO としての理論値に対する分析値の割合を回収率として示した。

結果、振り混ぜ抽出の分析値が煮沸抽出に比較して石灰全量または CaO 理論値に対する水溶性石灰の回収率が高かったことから、今回の分析法の開発においても抽出方法は振り混ぜ抽出とした。

Table 3 Comparison of the extraction method between using vertical rotating mixer and boiling (solid fertilizers)

Recovery <sup>a)</sup> (%)							
Calcium sulfate		Calcium nitrate		Triple superphosphate		Compound fertilizer	
Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling
96.7	90.2	101.7	101.1	79.0	76.6	97.2	96.4
93.5	82.4	100.9	99.6	79.4	75.8	97.9	95.4
94.8	91.1	103.0	101.8	80.8	77.7	97.7	98.1

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to quantitative value of T-CaO (Total lime, Testing Methods for Fertilizers 4.5.1.a Flame atomic absorption spectrometry)

Table 4-1 Comparison of the extraction method between using vertical rotating mixer and boiling (chemical reagents)

Recovery <sup>a)</sup> (%)							
Calcium chloride		Calcium sulfate dihydrate		Calcium acetate monohydrate		Calcium propionate	
Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling
98.8	97.2	99.0	89.4	95.5	95.6	100.0	99.5
96.1	96.3	97.4	95.5	95.6	95.8	100.2	99.9
98.7	97.2	98.4	95.2	95.4	95.4	100.9	99.1

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to theoretical value of CaO

Table 4-2 Comparison of the extraction method between using vertical rotating mixer and boiling (chemical reagents) continue

Recovery <sup>a)</sup> (%)					
Calcium citrate tetrahydrate		Calcium nitrate tetrahydrate		Calcium dihydrogenphosphate	
Extractor	Boiling	Extractor	Boiling	Extractor	Boiling
28.5	21.8	96.1	95.6	94.5	91.8
30.2	25.2	97.0	97.5	95.5	93.1
31.6	21.6	98.3	98.4	95.5	94.6

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to theoretical value of CaO

## 2) 試料量の検討

振り混ぜ抽出における試料量の比較を行った結果を Table 5 に示す。

使用した試料は、カルシウム含有試薬である硫酸カルシウム四水和物及び塩化カルシウムと他試薬を 1:1 で混合し調製しているため、CaO としての理論値の 2 分の 1 の値に対する分析値の割合を回収率として示した。

結果、各試料で試料量 5 g に比較し、試料量 1 g の回収率が高かったことから、抽出時の試料量は



400 mL の水に対して 1 g とした。

Table 5 Comparison of quantity of the analytical sample

Recovery <sup>a)</sup> (%)							
Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4	
1 g	5 g	1 g	5 g	1 g	5 g	1 g	5 g
92.4	60.4	90.7	88.7	85.5	40.6	102.4	65.5
91.3	58.9	88.9	86.9	88.3	39.2	98.9	64.4
92.5	59.9	88.7	88.6	88.7	40.0	100.6	65.7

a) Recovery of quantitative value of W-CaO to theoretical value of CaO

### 3) 抽出時間の検討

各試料について抽出時間を 30 分間, 60 分間, 120 分間に変更して分析値を比較した結果を Table 6 及び Table 7 に示した. 振り混ぜ時間 30 分間の分析値を 100% とし, それぞれの振り混ぜ時間での回収率を求めた. 結果, 固形肥料 4 種類全てについて, 抽出時間を延長することによる分析値への影響はみられなかった.

カルシウム含有試薬では, 4 種類のうち, くえん酸カルシウム四水和物を除く 3 種類では固形肥料各試料と同じく抽出時間を延長することによる分析値への影響は見られなかったが, くえん酸カルシウム四水和物では抽出時間を長くした際に分析値が高くなった. これは, 当該試薬の水への溶解度が 25 °C で 0.0959 g/100 g<sup>8)</sup> と極端に低いことに起因すると考えられた. このような水への溶解度の低い試薬は単体で肥料化することは考えにくい. ため, この試薬を用いた Table 2-2 中の調製肥料 8 で精度評価をすることで本法への適用性を確認することとし, 他の試料の結果から本法の抽出時間は 30 分間とした.

Table 6 Comparison of the length of extraction (solid fertilizers)

Length of extraction (minutes)	Recovery <sup>a)</sup> (%)			
	Calcium sulfate	Calcium nitrate	Triple superphosphate	Compound fertilizer
30	100.0	100.0	100.0	100.0
60	99.1	100.0	98.5	102.0
120	102.0	99.9	98.7	99.7

a) Recovery of quantitative value to its value of 30 minutes

Table 7 Comparison of the length of extraction (chemical reagents)

Length of extraction (minutes)	Recovery <sup>a)</sup> (%)			
	Calcium chloride	Calcium citrate tetrahydrate	Calcium propionate	Calcium acetate monohydrate
30	100.0	100.0	100.0	100.0
60	102.1	118.4	101.3	100.0
120	102.2	122.9	99.5	99.8

a) Recovery of quantitative value to its value of 30 minutes

#### 4) 真度評価

濃度の異なる 4 つの試料を抽出法の異なる 4 つの分析法で分析して得られた結果から真度を推定し評価した結果を Table 8 に示した。なお、真度評価に用いた試料に含まれるカルシウムは **2.8)**のとおり、溶解度を考慮してもいずれの抽出法において理論上すべて溶解することから、CaO 理論値に対する分析値の割合を回収率として真度を推定し評価を行った。

肥料等試験法<sup>7)</sup>附属書 A の試験法の妥当性確認の手順に従い 3 点併行で試験を実施し得られた分析値から回収率を求め真度を推定したところ、全ての試料で、いずれの抽出方法においても肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たした。



Table 8-2 Result of recovery test continue

Sample	Design component (%) <sup>b)</sup>	Recovery (%)	Mean value of recovery (%)	Criteria of the trueness (%)
1 g-500 mL Reciprocating (method-3) <sup>a)</sup>				
Calcium propionate	30.11	100.3	100.2	98-102
		100.2		
Calcium nitrate tetrahydrate	23.75	101.7	101.4	97-103
		101.6		
Sample 5	10	100.9	98.6	97-103
		98.6		
Sample 6	1	98.7	98.9	96-104
		98.4		
0.5 g-250 mL Reciprocating (method-4) <sup>a)</sup>				
Calcium propionate	30.11	99.3	98.7	98-102
		97.8		
Calcium nitrate tetrahydrate	23.75	98.6	100.4	97-103
		99.7		
Sample 5	10	100.5	98.8	97-103
		100.0		
Sample 6	1	100.8	98.9	96-104
		97.2		
		99.6		
		97.5		
		100.1		
		98.9		

a) Reciprocating: Vertical reciprocating shaker

b) Mass fraction

## 5) 精度評価

各試料 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った結果を Table 9 に示した。また、その結果を基に、一元配置分散分析を行って推定された併行精度及び中間精度の推定結果を Table 10 に示した。

その結果、併行相対標準偏差は硫酸カルシウムで 0.2 %～0.5 %、硝酸石灰で 0.1 %～0.8 %、化成肥料で 0.2 %～0.5 %、調製肥料 8 で 1.5 %～3.1 %、中間相対標準偏差は硫酸カルシウムで 0.7 %～1.1 %、硝酸石灰で 0.4 %～1.5 %、化成肥料で 0.3 %～1.0 %、調製肥料 8 で 3.0 %～3.8 %となり、全ての濃度レベル、抽出方法においていずれの相対標準偏差も肥料等試験法<sup>7)</sup>附属書 A に示されている目安の許容範囲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。

なお、調製肥料 8 は、振り混ぜ抽出時間の比較検討において抽出時間が長いほど分析値が高くなつたくえん酸カルシウム四水和物の試薬を用いて、公定規格中で多くの肥料において水溶性石灰の含有すべき最小量であると定められている 1 % (質量分率) に合わせ調製したが、全ての抽出方法においていずれの相対標準偏差も肥料等試験法附属書 A に示されている精度の目安の許容範囲内であった。

Table 9 Individual result of repetition test of changing the date  
for the precision confirmation (%(mass fraction))

Test day	Calcium sulfate		Calcium nitrate		Compound fertilizer		Sample 8	
1 g-500 mL Rotating (method-1) <sup>a)</sup>								
1	28.12	28.15	24.66	24.69	12.35	12.38	0.892	0.841
2	28.33	28.42	24.77	24.98	12.44	12.46	0.881	0.888
3	27.82	27.92	24.77	24.76	12.40	12.39	0.817	0.851
4	27.70	27.77	24.53	24.41	12.39	12.38	0.889	0.892
5	28.25	28.36	24.83	24.90	12.56	12.51	0.824	0.868
0.5 g-250 mL Rotating (method-2) <sup>a)</sup>								
1	28.46	28.21	24.78	24.81	12.36	12.32	0.821	0.898
2	28.34	28.48	24.90	24.69	12.33	12.34	0.842	0.828
3	27.83	27.66	24.35	24.30	12.33	12.26	0.868	0.889
4	28.34	28.63	24.55	24.47	12.25	12.29	0.879	0.886
5	28.52	28.39	24.72	24.59	12.35	12.34	0.919	0.894
1 g-500 mL Reciprocating (method-3) <sup>a)</sup>								
1	28.44	28.75	24.93	24.86	12.45	12.45	0.874	0.896
2	28.88	28.83	24.99	24.98	12.51	12.62	0.955	0.965
3	29.08	29.12	25.01	25.05	12.34	12.48	0.901	0.914
4	28.75	28.81	24.96	24.95	12.50	12.48	0.952	0.933
5	28.70	28.69	25.10	25.18	12.47	12.48	0.952	0.923
0.5 g-250 mL Reciprocating (method-4) <sup>a)</sup>								
1	28.13	28.49	24.31	24.21	12.31	12.33	0.914	0.882
2	28.68	28.74	25.17	25.16	12.47	12.48	0.873	0.874
3	28.47	28.39	24.91	24.62	12.36	12.32	0.893	0.882
4	28.93	28.83	25.20	24.97	12.49	12.60	0.948	0.905
5	28.79	28.96	24.66	25.13	12.56	12.63	0.934	0.918

a) Rotating: Vertical rotating mixer, Reciprocating: Vertical reciprocating shaker

Table 10 Statistical analysis of repetition of the test results for estimating precision

Sample	Quantitative value <sup>b)</sup> (%) <sup>c)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
		$s_r$ <sup>d)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_r$ <sup>e)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>f)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%) <sup>c)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>i)</sup> (%)
1 g-500 mL Rotating (method-1) <sup>a)</sup>							
Calcium sulfate	28.08	0.06	0.2	1	0.28	1.0	2
Calcium nitrate	24.73	0.08	0.3	1.5	0.17	0.7	2.5
Compound fertilizer	12.43	0.02	0.2	1.5	0.07	0.6	2.5
Sample 8	0.864	0.024	2.8	3	0.030	3.4	4.5
0.5 g-250 mL Rotating (method-2) <sup>a)</sup>							
Calcium sulfate	28.28	0.15	0.5	1	0.33	1.1	2
Calcium nitrate	24.62	0.09	0.4	1.5	0.21	0.9	2.5
Compound fertilizer	12.32	0.03	0.2	1.5	0.04	0.3	2.5
Sample 8	0.873	0.027	3.1	3	0.033	3.8	4.5
1 g-500 mL Reciprocating (method-3) <sup>a)</sup>							
Calcium sulfate	28.81	0.10	0.4	1	0.21	0.7	2
Calcium nitrate	25.00	0.04	0.1	1	0.10	0.4	2
Compound fertilizer	12.48	0.06	0.5	1.5	0.07	0.6	2.5
Sample 8	0.926	0.014	1.5	3	0.032	3.4	4.5
0.5 g-250 mL Reciprocating (method-4) <sup>a)</sup>							
Calcium sulfate	28.64	0.14	0.5	1	0.28	1.0	2
Calcium nitrate	24.83	0.19	0.8	1.5	0.38	1.5	2.5
Compound fertilizer	12.45	0.04	0.4	1.5	0.13	1.0	2.5
Sample 8	0.902	0.018	2.0	3	0.027	3.0	4.5

a) Rotating: Vertical rotating mixer, Reciprocating: Vertical reciprocating shaker

b) Mean value ( $n$  = sample number of parallel test (2) × number of test days (5))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

g) Intermediate standard deviation

h) Intermediate relative standard deviation

i) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

## 6) 定量下限等の推定

推定された定量下限及び検出下限の結果を Table 11 に示す。抽出操作-1 の定量下限は 0.05 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.02 % (質量分率) 程度, 抽出操作-2 の定量下限は 0.06 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.02 % (質量分率) 程度, 抽出操作-3 の定量下限は 0.08 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度, 抽出操作-4 の定量下限は 0.06 % (質量分率) 程度, 検出下限は 0.02 % (質量分率) 程度と推定された。

肥料等試験法<sup>7)</sup> 附属書 A では, 主成分の定量下限は含有すべき最小量及び流通肥料中の含有最小量の 1/5 以下であることが推奨されている。公定規格で定められている水溶性石灰の含有すべき最小量は多くの肥料で 1.0 % (質量分率) であり, このとき推奨される定量下限はその 1/5 である 0.2 % (質量分率) 以下となることから, 本法は流通する肥料の水溶性石灰の含有量を確認するための分析法として使

用可能であると判断した。ただし、家庭園芸用複合肥料では公定規格で定められている水溶性石灰の含有すべき最小量は 0.1 % (質量分率) であることから、今回推定された定量下限を下回る定量下限が推奨される保証成分量とする家庭園芸複合肥料の生産が可能であるため留意する必要がある。

Table 11 Estimation of *LOQ* and *LOD* values (%(mass fraction))

Extraction method	Design component	Mean <sup>a)</sup>	Standard deviation	<i>LOQ</i> <sup>b)</sup>	<i>LOD</i> <sup>c)</sup>
Vertical rotating mixer					
1 g-500 mL (method-1)	0.20	0.22	0.005	0.05	0.02
0.5 g-250 mL (method-2)	0.20	0.23	0.005	0.06	0.02
Vertical reciprocating shaker					
1 g-500 mL (method-3)	0.20	0.23	0.007	0.08	0.03
0.5 g-250 mL (method-4)	0.20	0.22	0.005	0.06	0.02

a) Mean value ( $n = 10$ )

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

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

#### 4. まとめ

固形肥料中の水溶性石灰分析法の単一試験室による妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

(1) 過去に実施された水溶性カルシウム分析法の検討内容を踏まえ、抽出方法の検討、試料量の検討を行った。振り混ぜ抽出と煮沸抽出を比較したところ、振り混ぜ抽出の分析値の方が水溶性石灰の回収率が高かったことから、抽出方法は振り混ぜ抽出とした。また、試料量について 1 g 及び 5 g とした際の分析値の比較を行った結果、各試料で試料量 1 g の方が水溶性石灰の回収率が高かったことから、抽出時の試料量は 400 mL の水に対して 1 g とした。

(2) 抽出時間を 30 分間から 60 分間、120 分間に変更した際の分析値への影響を確認するため検討を行ったところ、水への溶解度が低いくえん酸カルシウム四水和物を除き、抽出時間を延長することによる分析値への影響はみられなかったことから、本法の振り混ぜ時間は 30 分間とした。

(3) 異なる 4 濃度の試料について、4 抽出方法で、それぞれ 3 点併行で分析し、測定値の平均値を用いて回収率を算出する方法で真度を推定して評価した結果、全ての濃度レベルで、いずれの抽出方法においても回収率が肥料等試験法<sup>7)</sup>附属書 A で定める真度の目標の範囲内であった。

(4) 水溶性石灰を含有している 4 種類の試料について、4 抽出方法で、各 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った結果、全ての濃度レベル、抽出方法において併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差が肥料等試験法附属書 A に示されている精度の目安の許容範囲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。

(5) 肥料等試験法附属書 A に示されている試験法の妥当性確認の手順に従って、併行試験により定量下限を推定した結果、本法の定量下限は、上下転倒式回転振り混ぜ機での抽出の場合、分析試料 1 g-全量フラスコ 500 mL の定量下限は 0.05 % (質量分率) 程度、分析試料 0.5 g-全量フラスコ 250 mL の定量下限は 0.06 % (質量分率) 程度、垂直往復振り混ぜ機での抽出の場合、分析試料 1 g-全量フラスコ 500 mL の定量下限は 0.08 % (質量分率) 程度、分析試料 0.5 g-全量フラスコ 250 mL の定量下限は 0.06 % (質



量分率)程度と推定された。

以上のことから、本法は固形肥料中の水溶性石灰を測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

## 文 献

- 1) 越野正義 1988. 第二改訂 詳解肥料分析法, p152. 養賢堂.
- 2) 鎌田淳, 江村薫:家畜ふん堆肥の連用によるカリ過剰とブロッコリーの花蕾黒変症について生態工学会誌, 20(2), p.53~58(2008)
- 3) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条第八項第三号の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 令和 3 年 12 月 1 日, 農林水産省告示第 1018 号 (2021)
- 4) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第十一条の二第一項、第二項、第三項及び第四項の規定に基づき普通肥料の原料の種類等の保証票への記載に関する事項を定める件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 700 号, 最終改正令和 5 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1055 号 (2023)
- 5) 農林水産省農産園芸局肥料機械課長通知:カルシウムを肥料の効果の発現を促進する材料として使用することについて, 平成 9 年 9 月 30 日, (1997)
- 6) 農林水産省告示:肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正令和 5 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1053 号 (2023)
- 7) 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 (2023)  
< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenhoh/shikenhoh\\_2023.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenhoh/shikenhoh_2023.pdf) >
- 8) 共立出版株式会社:化学大辞典 (1960)
- 9) 越野正義 1988. 第二改訂 詳解肥料分析法, p167. 養賢堂.

## Development of Determination Method of Water-soluble Calcium in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrometer — Single Laboratory Validation —

NUMAZAKI Kanako<sup>1</sup>, ECHI Masahiro<sup>2</sup>, ABE Shin<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Sendai Regional Center  
(Now) Tohoku Regional Agricultural Administration Office

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Sendai Regional Center  
(Now) FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

Act on the Quality Control of Fertilizer was amended on December, 2021 and guarantee of water-soluble calcium (W-CaO) became possible. Testing method of W-CaO has not listed on Testing Methods for Fertilizers, so regarding the analysis method of W-CaO using Atomic Absorption Spectrometer, the performance of the analysis method by a single laboratory was confirmed.

We conducted preliminary examinations relating to extraction and decided its method. Extract the sample by adding water and shaking to mix using vertical rotary mixer or vertical reciprocating shaker for 30 minutes. Scale was set to 1 g of analytical sample-500 mL of volumetric flask or 0.5 g of analytical sample -250 mL of volumetric flask. Put a predetermined amount of the sample solution in a 100-mL volumetric flask and add about 10 mL of interference suppressor solution, then add water up to the marked line and analyzed sample solution by Atomic Absorption Spectrometer.

As a result of 3 replicate analysis of 4 preparation samples contains CaO (Calcium propionate 30.11 %, Calcium nitrate tetrahydrate 23.75 %, Sample contains Calcium propionate 10.00 %, Sample contains Calcium propionate 1.00 % (mass fraction)) on different 4 methods, the recovery range were 96.1 % - 101.4 %. Repeatability relative standard deviation of W-CaO were estimated 0.1 % - 3.1 % by analyzing 3 fertilizers and 1 preparation samples contains CaO (Calcium sulfate, Calcium nitrate, Compound fertilizer, Sample contains Calcium citrate tetrahydrate) on different 4 methods. Similarly, intermediate relative standard deviations of them were estimated 0.3 % - 3.8 %. The limits of quantification of preparation sample were estimates 0.05 % - 0.08 % and the limits of detection of them were estimated 0.02 % - 0.03 % on different 4 methods. Those results indicated that the developed method was valid for-the determination of W-CaO in fertilizers.

*Key words* Fertilizer, Water-soluble calcium, Flame atomic absorption spectrometry

(Research Report of Fertilizer, 17, 1-18, 2024)