

3 肥料中の鉄全量の測定方法の開発

— 単一試験室による妥当性確認 —

松尾信吾¹

キーワード 鉄, 鉄全量, フレーム原子吸光法

1. はじめに

植物にとって鉄は、葉緑素の生成や銅・マンガンなどと拮抗作用があり重要な成分となっている。また、肥料中の鉄としては、「肥料取締法に基づく告示の一部改正に伴う措置等について(通知)(昭和60年1月21日60農蚕第54号農蚕園芸局長)¹⁾」(以下、「通知」という。)により特殊肥料の含鉄物が定められているほか、効果発現促進材等として酸化鉄や硫酸鉄が使用されている。さらに、鉍物、スラグ、動物性たん白質、汚泥等の原料由来も考慮すると、幅広い種類の肥料に鉄が含まれていることになる。

通知により含鉄物中の「鉄分」の定量方法は旧公定法の肥料分析法²⁾によると定められているが、含鉄物以外の肥料も含め、現公定法の肥料等試験法³⁾には「鉄全量」の定量方法の定めがない。この件に関して、事業者による肥料等試験法への収載の要望があり、また農林水産省からも分析法の開発の要請を受け、定量方法を開発し鉄全量(T-Fe)の単一試験室における妥当性の確認を行った。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) 流通肥料, 肥料原料及び試薬類

肥料製造工場等で製造され市場に流通している肥料 11 点(含鉄物 2 種, 鉍さいけい酸質肥料, 熔成微量元素複合肥料, 熔成りん肥, 汚泥肥料 3 種, 特殊肥料等入り指定複合肥料, 魚かす粉末, 被覆加里肥料), 肥料の原料として使用されているもの 2 点(りん鉍石, 肉粉), 肥料の材料として使用されている試薬 3 点(酸化鉄(Ⅲ), 硫酸鉄(Ⅱ)7水和物, エチレンジアミン四酢酸鉄)を分析用試料とした。

分析用試料の粉碎は、熔融物が主原料の肥料及び鉍物(含鉄物, 鉍さいけい酸質肥料, 熔成微量元素複合肥料, 熔成りん肥, 特殊肥料等入り指定複合肥料, りん鉍石)は振動ミル型粉碎機で粉碎し目開き 212 μm のふるいを通させたものを用いた。それ以外の分析用試料は、目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで遠心型粉碎機にて粉碎したものを用いたが、最初から粉末状のものは粉碎せずに使用した。

(2) 調製肥料

添加回収試験、マトリックスの影響の確認及び定量下限・検出下限の推定には、実際に登録申請されている肥料を参考にして Table 1 の材料を混合し、Table 2 の鉄含有設計量になるよう調製した試料を用いた。材料に使用した試薬は、試薬メーカーから販売されているもので、JIS 規格又は試薬純度 99.0 %以上の特級グレードのものを用いたが、これらに該当しないものは可能な限り純度が高いものを用いた。この際、添加回収試験用の調製肥料は、試薬の分子式から鉄の理論値を算出し濃度を設計した。またマトリックスの影響を確認するため使

¹ 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(現)仙台センター

用した流通肥料や肥料原料は、本法により鉄濃度を分析した上で、その値から調製肥料の鉄濃度を設計した。

| Table 1 Properties of material | | | | (% (mass)) |
|------------------------------------|--------------------|---|----------------------|------------|
| Material | Iron content | Material | Iron content | |
| A Iron (III) Oxide | 69.9 ^{a)} | K Copper(II) Sulfate Pentahydrate | - | |
| B Iron (II) Sulfate Heptahydrate | 20.1 ^{a)} | L Calcium Carbonate | - | |
| C Fe (III) - EDTA | 13.3 ^{a)} | M Soda Lime | - | |
| D Ammonium Sulfate | - | N Silicon Dioxide | - | |
| E Urea | - | O Silicate slag fertilizer | 0.879 ^{b)} | |
| F Ammonium Dihydrogenphosphate | - | P Sludge fertilizer (Raw sewage sludge) | 0.906 ^{b)} | |
| G Potassium Sulfate | - | Q Fish meal | 0.132 ^{b)} | |
| H Magnesium Sulfate | - | R Phosphate ore | 0.208 ^{b)} | |
| I Manganese(IV) Oxide | - | S Meat meal | 0.0630 ^{b)} | |
| J Disodium Tetraborate Decahydrate | - | T Water | - | |

a) Theoretical value

b) Analysis value ($n=3$)

2) 試薬

- (1) 水：純水製造装置(メルク Milli-Q IX 7005)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水
- (2) 硝酸：有害重金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (3) 塩酸：有害重金属測定用(富士フィルム和光純薬)
- (3) 酸化鉄(III)：和光一級(富士フィルム和光純薬)
- (4) 硫酸鉄(II)：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (5) エチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸鉄(III)ナトリウム塩三水和物：((株)同仁化学研究所)
- (6) 硫酸アンモニウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (7) 尿素：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (8) リン酸二水素アンモニウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (9) 硫酸カリウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (10) 硫酸マグネシウム：和光特級(富士フィルム和光純薬)
- (11) 酸化マンガン(IV)：(富士フィルム和光純薬)
- (12) 四ほう酸ナトリウム十水和物：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (13) 硫酸銅(II)五水和物：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (14) 炭酸カルシウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (15) ソーダ石灰：二酸化炭素吸収用 1 号(富士フィルム和光純薬)
- (16) 二酸化けい素：試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (17) 鉄標準液(Fe 1000 µg/L)：JCSS 鉄標準液(Fe: 1000 µg/mL)(富士フィルム和光純薬)
- (18) 検量線用標準液(Fe 0.5 mg/L～5 mg/L)：Fe 1000 µg/mL を塩酸(1+23)で段階的に希釈し、1 mL 中に Fe として 0.5 µg～5 µg を含有する標準液を段階的に 5 濃度調製した。なお、検量線は、希釈溶媒(塩酸(1+23))の測定値を原点とした。
- (19) 塩酸(1+5)：水に塩酸を加え、塩酸 1, 水 5 の容量割合で混合し調製した。
- (20) 塩酸(1+23)：水に塩酸を加え、塩酸 1, 水 23 の容量割合で混合し調製した。

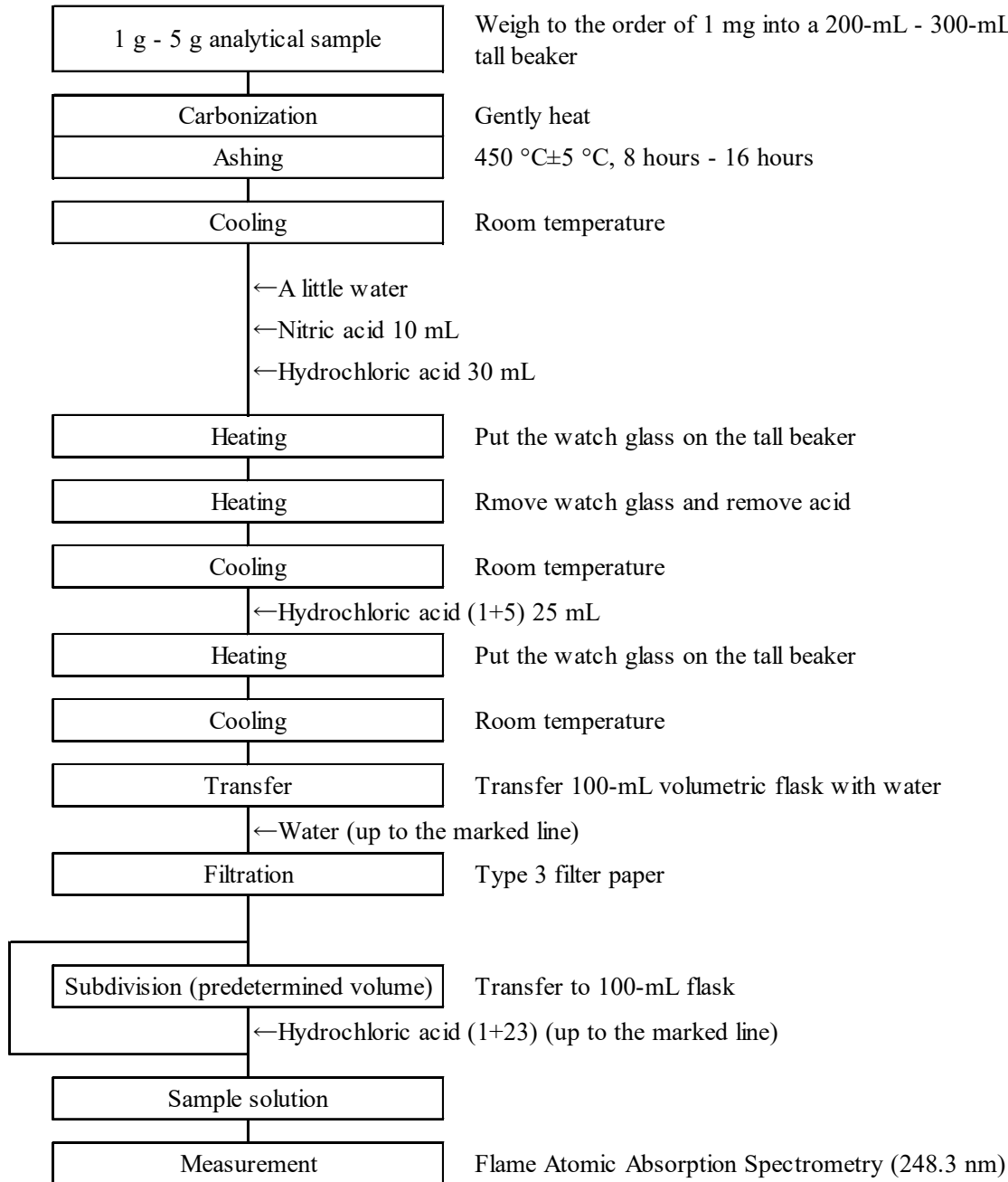
3) 装置及び器具

- (1) 原子吸光分析装置：日立ハイテクノロジーズ Z-3300(偏光ゼーマン補正法, バックグラウンド補正有)
- (2) 遠心型粉碎機：Retsch ZM-200
- (3) 振動ミル型粉碎機：HEIKO TI-100
- (4) 電子天びん：A&D Company GH202
- (5) 電気炉：光洋サーモシステム KBF828N1
- (6) ホットプレート：アズワン ND-3LA
- (7) 全量フラスコ：クラス A
- (8) 全量ピペット：クラス A
- (9) ろ紙 3 種

4) 分析方法

分析用試料 1 g～5 g を 1 mg の桁まで 200 mL～300 mL のトルビーカーにはかりとり、電気炉に入れ 250 °C で穏やかに加熱し炭化した後、更に 450 °C で 12 時間加熱して灰化した(有機物含有しない分析試料は炭化

灰化の工程を省略). トールビーカー内の残留物を放冷後, 少量の水で潤し, 硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加え, ホットプレート上で加熱して分解し, 更に加熱を続けて酸をほとんど蒸発させた. 放冷後, 塩酸(1+5)約 25 mL を分解物に加え, 加熱して溶解した. 放冷後, 溶解物を水で全量フラスコ 100 mL に移し, さらに標線まで水を加え, ろ紙でろ過して試料溶液とした. 原子吸光分析装置(分析線波長 248.3 nm)にて試料溶液中の鉄濃度を測定した. なお, 検量線の上限を超える場合は, 一定量を塩酸(1+23)で希釈した上で測定した. 本法のフローシートを以下の Scheme に示す.



Scheme Flow sheet for measuring total amount of iron in fertilizer

5) 検討方法

本法は旧公定法の肥料分析法を参考としたが, 肥料等試験法附属書 B⁴⁾の抽出操作(灰化－王水分解)に適

用させるため(1)及び(2)について検討を行い、妥当性確認のため(3)～(5)について評価を行った。

(1) 分析試料量の検討

肥料等試験法附属書 B に対応している各成分の分析方法は、分析試料量が 5 g に定められており、これに習い本法も分析試料量を 5 g に定めてしまうと、鉄が高濃度の場合は検量線の上限を超えてしまうため、原子吸光分析装置で測定する前に多量の塩酸(1+23)で段階希釈をする必要が生じた。一方、市場に流通している登録肥料の鉄含有設計量は 0.001 %～48 %と幅が広く、また肥料分析法は、無機質肥料が 1 g～2.5 g、有機質肥料が 2 g～5 g と分析試料量に幅をもたせていた。そこで、分析試料 5 g を秤量すれば肥料等試験法附属書 B に適用でき他の成分と抽出液を共用することができ、あるいは鉄が高濃度の場合は秤量 1 g に抑えることで希釈操作の煩雑さを軽減するなど、状況に応じて分析試料量を変更可能とするための検討を行った。

肥料分析法で無機質肥料は、分析試料量の上限が 2.5 g であったところ、本法では肥料等試験法附属書 B に対応するため 5 g まで増加した際の検討を行った。効果発現促進材としてよく用いられているエチレンジアミン四酢酸鉄(鉄含有理論値:13.26 %)について、分析試料量 5 g と 1 g で各 8 点併行分析を行い、その結果を比較した。また、肥料分析法で有機質肥料は、分析試料量の下限が 2 g であったところ、1 g まで減量した際の検討を行った。下水汚泥と工業汚泥が主原料の汚泥肥料について、分析試料量 5 g と 1 g で各 8 点併行分析を行い、その結果を比較した。

(2) 炭化・灰化の前処理

肥料分析法で、無機質肥料は王水(硝酸 1:塩酸 3)40 mL を加え加熱分解するところ、有機質肥料は王水 40 mL を 2 回に分けて繰り返す方法(20 mL を 2 回)となっていた。しかし、粒状化促進材にパルプ廃液や廃糖蜜などの有機物を使用している溶融物が主原料の肥料において、酸・加熱分解時の激しい泡立ちによりトルビーカーから分解液が溢れ出す事例が確認された。一方、肥料等試験法附属書 B に対応している成分・分析方法では、有機物を含有する肥料は電気炉による炭化・灰化を行う方法となっていることから、これに習い酸・加熱分解前に電気炉による炭化・灰化工程の追加を検討した。

(3) 添加回収試験による真度の評価及びマトリックスの影響の確認

本法の真度の評価及びマトリックスの影響を確認するため、Table 2 の調製肥料について各 3 点併行で分析を行った。分析は、調製肥料の材料に使用した鉄を含有する試薬原体も含め 14 種類とし、鉄含有量が質量分率 0.001 %～69.9 %相当となるよう設計した。

(4) 併行精度及び中間精度の評価

本法の併行精度及び中間精度を評価するため、含鉄物、熔成りん肥、汚泥肥料 2 種類(下水汚泥肥料及びし尿汚泥肥料)、りん鉱石及び被覆加里肥料を用いて、それぞれ各 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。

(5) 定量下限等の推定

市場に流通している登録肥料で鉄含有設計量の最も低いものは、固形肥料が約 0.01 %、液状肥料が約 0.001 %であることを踏まえ、Table 2 に示した調製肥料 5(粉状、鉄含有設計量 約 0.01 %)及び調製肥料 6(液状、鉄含有設計量 約 0.001 %)を用いて定量下限等の推定を行った。

3. 結果及び考察

1) 検量線の濃度範囲

肥料分析法は検量線の濃度範囲が 0 mg/L~10 mg/L であったが、本法では肥料等試験法に記載されている水溶性鉄のフレイム原子吸光法⁵⁾と同じ標準液を併用することを考慮し、濃度範囲を 0 mg/L~5 mg/L に変更した。なお、肥料等試験法の方法を参考としたため、検量線の直線性の確認は省略した。

2) 分析試料量の検討

肥料の効果発現促進材としてよく利用されているエチレンジアミン四酢酸鉄について、分析試料量 5 g と 1 g の各 8 点併行で分析を行った。得られた分析値について比較したところ、*F* 検定により等分散であることが確認されたので、分散が等しいと仮定した *t*-検定を行った結果、両者の分析値に有意差は認められなかった。またエチレンジアミン四酢酸鉄の鉄含有理論値(13.26%)に対する回収率は、いずれの場合も肥料等試験法附属書 A⁶⁾ に示される真度の目標を満していた (Table 3-1)。

下水汚泥と工業汚泥を主原料とした汚泥肥料について、分析試料量 5 g と 1 g の各 8 点併行で分析を行った。得られた分析値について比較したところ、*F* 検定により等分散であることが確認されたので、分散が等しいと仮定した *t*-検定を行った結果、両者の分析値に有意差は認められなかった (Table 3-2)。

以上の結果から、肥料分析法では無機質肥料と有機質肥料で異なる分析試料量だったところ、本法では肥料の種類にかかわらず分析試料量は 1 g~5 g で分析可能と考えられた。

Table 3-1 Comparison of analysis values about of sample mass

| Sample | Theoretical iron content (%) ^{a)} | Analysis sample mass | Analysis value (%) | Recovery (%) | RSD ^{b)} (%) | Criteria of the trueness ^{c)} (%) |
|-----------------|--|----------------------|--------------------|--------------|-----------------------|--|
| Fe (III) - EDTA | 13.26 | 5 g | 13.5 | 101.6 | 1.4 | 97 - 103 |
| | | | 13.2 | 99.4 | | |
| | | | 13.1 | 98.6 | | |
| | | | 13.5 | 101.4 | | |
| | | | 13.1 | 98.9 | | |
| | | | 13.4 | 101.4 | | |
| | | | 13.5 | 101.6 | | |
| | | | 13.2 | 99.2 | | |
| | | 1 g | 13.0 | 98.3 | 1.2 | 97 - 103 |
| | | | 13.1 | 98.7 | | |
| | | | 13.0 | 98.0 | | |
| | | | 13.1 | 98.7 | | |
| | | | 13.2 | 99.4 | | |
| | | | 13.2 | 99.5 | | |
| | | | 13.3 | 100.2 | | |
| | | | 13.5 | 101.7 | | |

a) Mass fraction

b) Relative standard deviation

c) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Method for Fertilizers

Table 3-2 Comparison of analysis values about
 of sample mass

| Sample | Analysis sample mass | Analysis value (%) ^{a)} | RSD ^{b)} (%) |
|---|-------------------------|--|--------------------------|
| Sludge fertilizer (Raw sewage sludge and industrial sludge) | 5 g | 3.02 | 0.8 |
| | | 3.01 | |
| | | 2.96 | |
| | | 3.00 | |
| | | 2.96 | |
| | | 3.02 | |
| | | 2.99 | |
| | 1 g | 3.01 | 0.9 |
| | | 3.04 | |
| | | 2.99 | |
| | | 2.98 | |
| | | 2.97 | |
| | | 2.96 | |
| | | 2.96 | |
| 2.99 | | | |
| 3.00 | | | |

a) Mass fraction

b) Relative standard deviation

3) 炭化・灰化の前処理

粒状化促進材にパルプ廃液や廃糖蜜などの有機物を使用している肥料 3 種(鉍さいけい酸質肥料, 含鉄物, 熔成微量元素複合肥料)及び原料に家畜ふんを使用している肥料 1 種(特殊肥料等入り指定混合肥料)について, 電気炉による炭化・灰化の前処理を行った場合と, 前処理を行わない場合の分析を比較した. 酸・加熱分解時に最も激しい泡立ちの見られた鉍さいけい酸質肥料は 8 点併行で, それ以外の肥料は 4 点併行で分析を行い, 得られた分析値について比較したところ, *F* 検定により等分散であることが確認されたので, 分散が等しいと仮定した *t*-検定を行った結果, すべての肥料で電気炉による炭化・灰化の有無による有意差は認められなかった (Table 4-1, 4-2). また電気炉による炭化・灰化を行ってから酸・加熱分解を行うことで泡立ちは解消され, 操作性を向上させることができた.

Table 4-1 Comparison ashing or not ashing

| Sample | Analysis value (%) ^{a)} | Mean value (%) ^{a)} | RSD ^{b)} (%) ^{a)} |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Slag silicate fertilizer (Ashing) | 0.860 | 0.892 | 0.02 |
| | 0.884 | | |
| | 0.903 | | |
| | 0.889 | | |
| | 0.897 | | |
| | 0.910 | | |
| | 0.898 | | |
| | 0.898 | | |
| Slag silicate fertilizer (Not ashing) | 0.864 | 0.892 | 0.01 |
| | 0.882 | | |
| | 0.905 | | |
| | 0.893 | | |
| | 0.907 | | |
| | 0.894 | | |
| | 0.894 | | |
| | 0.898 | | |

a) Mass fraction

b) Relative standard deviation

Table 4-2 Comparison ashing or not ashing

| Sample | Analysis value (%) ^{a)} | Mean value (%) ^{a)} |
|--|----------------------------------|------------------------------|
| Iron-containing substances (Ashing) | 4.04 | 3.99 |
| | 3.96 | |
| | 3.98 | |
| | 4.00 | |
| Iron-containing substances (Not ashing) | 3.96 | 3.97 |
| | 3.95 | |
| | 3.98 | |
| | 3.98 | |
| Melted trace element compound fertilizer (Ashing) | 7.05 | 7.04 |
| | 7.09 | |
| | 6.96 | |
| | 7.08 | |
| Melted trace element compound fertilizer (Not ashing) | 7.07 | 7.13 |
| | 7.06 | |
| | 7.19 | |
| | 7.22 | |
| Designated mixed fertilizers containing special fertilizers (Ashing) | 10.9 | 11.2 |
| | 11.3 | |
| | 11.5 | |
| | 11.3 | |
| Designated mixed fertilizers containing special fertilizers (Not ashing) | 10.9 | 11.0 |
| | 11.2 | |
| | 10.9 | |
| | 10.9 | |

a) Mass fraction

4) 添加回収試験による真度の評価及びマトリックスの影響の確認

本法の真度を推定し評価するため、試薬のみを混合した調製肥料 (Table 2 の Sample 1~9) について 3 点併行で分析を行った。その結果、回収率はいずれも肥料等試験法附属書 A が示す真度の目標を満たしていた (Table 5-1)。

またマトリックスが回収率に与える影響を確認するため、試薬と鉄を含有している流通肥料並びに肥料原料を混合した調製肥料 (Table 2 の Sample 10~14) について 3 点併行で分析を行った。その結果想定された鉄含有設計量に対し、一部の回収率について肥料等試験法附属書 A が示す真度の目標を上回っていたが、回収率の平均値はいずれも上記目標を満たしており、マトリックスの影響を受けないものと推察された (Table 5-2)。

| Sample for recovery test | Spiked level (%) ^{a)} | Recovery (%) | Mean value of recovery (%) | Criteria of the trueness ^{b)} (%) |
|--------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------------|--|
| 1 | 50.0 | 99.8 | 100.0 | 98 - 102 |
| | | 100.2 | | |
| | | 100.1 | | |
| 2 | 7.02 | 102.9 | 103.2 | 96 - 104 |
| | | 103.5 | | |
| | | 103.3 | | |
| 3 | 5.02 | 102.0 | 102.6 | 96 - 104 |
| | | 103.6 | | |
| | | 102.0 | | |
| 4 | 0.100 | 101.5 | 100.6 | 94 - 106 |
| | | 98.7 | | |
| | | 101.6 | | |
| 5 | 0.0102 | 106.3 | 101.2 | 92 - 108 |
| | | 101.1 | | |
| | | 96.3 | | |
| 6 | 0.00102 | 109.7 | 105.5 | 90 - 110 |
| | | 103.3 | | |
| | | 103.5 | | |
| 7 | 69.9 | 99.3 | 99.8 | 98 - 102 |
| | | 99.9 | | |
| | | 100.2 | | |
| 8 | 20.1 | 100.1 | 100.2 | 97 - 103 |
| | | 99.7 | | |
| | | 100.9 | | |
| 9 | 13.3 | 100.7 | 100.9 | 97 - 103 |
| | | 100.7 | | |
| | | 101.2 | | |

a) Mass fraction

b) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Method for Fertilizers

| Sample for recovery test | Spiked level (%) ^{a)} | Recovery (%) | Mean value of recovery (%) | Criteria of the trueness ^{b)} (%) |
|--------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------------|--|
| 10 | 18.1 | 102.4 | 101.6 | 97 - 103 |
| | | 100.7 | | |
| | | 101.7 | | |
| 11 | 14.7 | 103.3 | 100.1 | 97 - 103 |
| | | 98.6 | | |
| | | 98.5 | | |
| 12 | 12.1 | 101.7 | 102.5 | 97 - 103 |
| | | 101.8 | | |
| | | 103.9 | | |
| 13 | 10.1 | 103.1 | 103.0 | 97 - 103 |
| | | 103.6 | | |
| | | 102.4 | | |
| 14 | 3.55 | 102.7 | 102.5 | 96 - 104 |
| | | 102.5 | | |
| | | 102.1 | | |

a) Mass fraction

b) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Method for Fertilizers

5) 併行精度及び中間精度の評価

含鉄物、熔成りん肥、汚泥肥料 2 種類、りん鉱石及び被覆加里肥料を用いて 2 点併行で日を変えて 5 回繰り返し分析を行った (Table 6)。また得られた結果を基に一元配置分散分析を行ったところ、併行相対標準偏差及び中間相対標準偏差は、肥料等試験法付属書 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と評価された (Table 7)。

Table 6 Individual result of repetition test of changing the date (%(mass))

| Sample | Test days | | | | |
|---------------------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Iron-containing substances | 18.4 | 18.5 | 18.8 | 18.5 | 18.4 |
| | 18.4 | 18.4 | 18.6 | 18.4 | 18.5 |
| Fused magnesium phosphate | 3.26 | 3.17 | 3.38 | 3.38 | 3.35 |
| | 3.35 | 3.17 | 3.35 | 3.42 | 3.34 |
| Sludge fertilizer (Raw sewage sludge) | 0.899 | 0.883 | 0.899 | 0.906 | 0.895 |
| | 0.903 | 0.880 | 0.884 | 0.887 | 0.905 |
| Sludge fertilizer (Human waste) | 0.349 | 0.340 | 0.363 | 0.364 | 0.359 |
| | 0.354 | 0.345 | 0.363 | 0.365 | 0.357 |
| Phosphate ore | 0.208 | 0.197 | 0.196 | 0.192 | 0.200 |
| | 0.199 | 0.199 | 0.200 | 0.191 | 0.204 |
| Coated potassium fertilizer | 0.0285 | 0.0275 | 0.0284 | 0.0279 | 0.0277 |
| | 0.0277 | 0.0282 | 0.0287 | 0.0279 | 0.0274 |

Table 7 Repeatability and intermediate precision

| Sample | Quantitative value of iron ^{a)} | Repeatability | | | Intermediate precision | | |
|---------------------------------------|--|---------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | | s_r ^{c)} | RSD_r ^{d)} | $CRSD_r$ ^{e)} | $s_{I(T)}$ ^{f)} | $RSD_{I(T)}$ ^{g)} | $CRSD_{I(T)}$ ^{h)} |
| | | (%) ^{b)} | (%) | (%) | (%) ^{b)} | (%) | (%) |
| Iron-containing substances | 18.5 | 0.09 | 0.5 | 1.5 | 0.13 | 0.7 | 2.5 |
| Fused magnesium phosphate | 3.32 | 0.03 | 0.9 | 2 | 0.09 | 2.8 | 3.5 |
| Sludge fertilizer (Raw sewage sludge) | 0.894 | 0.008 | 0.9 | 3 | 0.010 | 1.1 | 4.5 |
| Sludge fertilizer (Human waste) | 0.356 | 0.002 | 0.6 | 3 | 0.009 | 2.5 | 4.5 |
| Phosphate ore | 0.199 | 0.003 | 1.7 | 3 | 0.005 | 2.6 | 4.5 |
| Coated potassium fertilizer | 0.0280 | 0.0004 | 1.3 | 4 | 0.0004 | 1.6 | 6.5 |

a) $n=10$ (2 repetition×5 days)

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Acceptable range of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Acceptable range of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

6) 定量下限等の推定

市場に流通している登録肥料で鉄含有設計量の最も低いものは、固形肥料において約 0.01 % (質量分率)、液状肥料において 0.001 % (質量分率)であることを踏まえ定量下限等の推定を行った。Table 2 に示した調製肥料 (Sample 5: 粉状, 鉄含有設計量 約 0.01 % (質量分率)) 及び調製肥料 (Sample 6: 液状, 鉄含有設計量 約 0.001 % (質量分率)) を本法により 7 点併行で分析を行い、得られた併行標準偏差から肥料等試験法に従い定

量下限等の推定を行った。その結果、固形肥料は定量下限 0.004 % (質量分率), 検出下限 0.002 % (質量分率), 液状肥料は定量下限 0.0002 % (質量分率), 検出下限 0.00007 % (質量分率)であると推定された (Table 8)。

Table 8 Estimation of the lower limit of quantitation (*LOQ*)

| Sample for recovery test | Spiked level (%) ^{a)} | Mean ^{b)} (%) ^{a)} | s_r ^{c)} (%) ^{a)} | <i>LOQ</i> ^{d) f)} (%) ^{a)} | <i>LOD</i> ^{e) f)} (%) ^{a)} |
|--------------------------|-----------------------------------|---|--|--|--|
| 5 | 0.0102 | 0.0104 | 0.0004 | 0.004 | 0.002 |
| 6 | 0.00102 | 0.00105 | 0.00002 | 0.0002 | 0.00007 |

a) Mass fraction

b) Mean value ($n=7$)

c) Repeatability standard deviation

d) Estimation of the lower limit of quantitation of Iron content ($LOQ=s_r \times 10$)

e) Estimation of the lower limit of detection of Iron content ($LOD=s_r \times 2 \times t(n-1, 0.05)$)

f) Procedure(3.6.1) and (3.7.1) for validating the testing method in annex of Testing Methods for Fertilizers

4. まとめ

原子吸光分析装置による肥料中の鉄全量(T-Fe)の測定方法について検討したところ、以下の結果を得た。

なお本法は旧公定法の肥料分析法を参考としたが、分析試料量の変更及び電気炉での前処理の追加を行ったことで、肥料等試験法附属書 B に適用可能となった。

(1) 検量線は、肥料等試験法の水溶性鉄のフレイム原子吸光法⁵⁾と同じ濃度範囲(0 mg/L~5 mg/L)とした。

(2) 登録肥料の濃度範囲(鉄含有設計量 0.001 %~48 %)に対応するため、分析試料量は一定量に定めず 1 g~5 g をはかり取ることとした。

(3) あらかじめ電気炉で炭化・灰化することで、一部の有機物を含む肥料において酸・加熱分解時の泡立ちが解消され操作性が向上した。

(4) 本法の真度を推定し評価するため、調製肥料 9 種類(質量分率として鉄含有設計 0.001 %~69.9 %)による添加回収試験を行ったところ、3 点併行分析の回収率の平均値は肥料等試験法附属書 A に示す真度の目標を満たしていた。またマトリックスの影響を確認するため調製肥料 5 種類を本法により分析したところ、想定された鉄含有設計量に対し、肥料等試験法附属書 A が示す真度の目標を満たす回収率であった。

(5) 流通肥料又は肥料原料計 6 種類を用いて繰り返し分析を行い、併行精度及び中間精度を推定し評価を行ったところ、併行相対標準偏差は 0.5 %~1.7 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %~2.8 %となり、肥料等試験法附属書 A が示す許容範囲内であり、十分な精度を有していると評価された。

(6) 本法は、固形肥料の定量下限 0.004 % (質量分率), 検出下限 0.002 % (質量分率), 液状肥料の定量下限 0.0002 % (質量分率), 検出下限 0.00007 % (質量分率)であると推定された。

以上のことから、本法は肥料中の鉄全量(T-Fe)を測定するのに十分な性能を有していることが確認された。

文 献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局長通知:肥料取締法に基づく告示の一部改正に伴う措置等について, 昭和 60 年 1 月 21 日, 60 農蚕第 54 号, 最終改正令和 2 年 12 月 1 日 2 消安第 3846 号
- 2) 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)
- 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 (2023)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023.pdf >
- 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 (2023)附属書 B
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023_fuzokusho_B.pdf >
- 5) 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), 4.13.1 水溶性鉄,
4.13.1.a フレーム原子吸光法, 394~397
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023_4_13.pdf >
- 6) 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)附属書 A
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2023_fuzokusho_A.pdf >

Development of a Method for Measuring the Total Iron in Fertilizer

MATSUO Shingo¹

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

The Testing Methods for Fertilizers (2023) does not describe a method for analyzing total iron in fertilizers. Therefore, we developed a method for analyzing total iron in fertilizers by atomic absorption. Heat decomposed 1 g to 5 g of the sample in 40 mL of aqua regia (1 part nitric acid: 3 parts hydrochloric acid), then measured the sample solution by atomic absorption after diluting the sample solution to a fixed volume with dilute hydrochloric acid (1 part hydrochloric acid: 23 parts water).

As a result of 3 replicate analysis of 90 fertilizer samples prepared to contain with iron (0.001 % - 69 % (mass fraction)), the average of recovery rate were 99.8 % - 105.5 %. Repeatability relative standard deviation of total iron were estimated 0.5 % - 1.7 % by analyzing 6 fertilizer and samples (Iron-containing substances, Fused magnesium phosphate, Sludge fertilizer (Raw sewage sludge), Sludge fertilizer (Human waste), Phosphate ore and Coated potassium fertilizer). Similarly, intermediate relative standard deviations of there were estimated 0.7 % - 2.8 %. The limits of quantification for solid fertilizers of there were estimated 0.004 %, and the limits of detection of there were estimated 0.002 %. The limits of quantification for liquid fertilizers of there were estimated 0.0002 %, and the limits of detection of there were estimated 0.00007 %. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of total iron in fertilizers.

Key words iron, total iron, atomic absorption, flame atomic absorption,

(Research Report of Fertilizer, **17**, 36-49, 2024)