

1 蒸留法におけるアンモニア性窒素の試料溶液の調製方法の改良

惠智 正宏¹, 小林 涼斗²

キーワード 肥料, アンモニア性窒素, 蒸留法, ホルムアルデヒド法, 単一試験室による妥当性確認

1. はじめに

肥料中のアンモニア性窒素の分析法として、肥料等試験法¹⁾には蒸留法とホルムアルデヒド法が収載されており、主だった肥料に対しては蒸留法が常用されるが、石灰窒素や尿素のような加熱により分解する化合物を含有する場合にはホルムアルデヒド法が用いられる。今般、有機物を含まない化成肥料において、蒸留法の分析値がホルムアルデヒド法の分析値と比較して有意な差をもって低くなることが認められた^{2, 3)}。ホルムアルデヒド法はアンモニウムの対イオンの酸を滴定する分析法の特性上、有機物を多量に含む肥料は、含有するアミノ酸などが滴定されて誤差となることから適用できず⁴⁾、また、ホルムアルデヒドが労働安全衛生法の特定化学物質等障害予防規則で定める特別管理物質⁵⁾に指定されていることから、ホルムアルデヒド法を多用することは避けるべきである。

今回、蒸留法について試料液の抽出方法を検討した結果、塩酸で抽出した試料溶液を蒸留法に使用する事で改善が図られた。この改良した分析法について単一試験室における妥当性 (SLV: Single Laboratory Validation) を確認し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

肥料生産工場等で製造された流通肥料から、アンモニア性窒素を含有する肥料 13 種類 23 点を使用した (Table 1)。固形肥料については、目開き 500 μm の網ふるいを通過するまで粉砕機 (ZM100; Retsch 製) によりローター回転数 12000 rpm 程度で粉砕したものを分析用試料とし、液状肥料についてはそのまま分析用試料とした。この中から、各妥当性の確認項目ごとに肥料を選択して使用した。

Table 1 Commercial fertilizers and others

Ammonium sulfate	1	By-product compound fertilizer	1
Ammonium nitrate	1	Liquid compound fertilizer	2
Ammonium nitrate lime fertilizer	1	Mixed compost compound fertilizer	1
Mixed nitrogen fertilizer	1	Mixed sludge compound fertilizer	1
By-product botanical fertilizer	1	Magnesium ammonium phosphate	1
Compost	2	Composted sludge fertilizer	1
Chemical fertilizer	9		

¹ 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

² 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) 調製肥料

定量下限及び検出下限の推定には、適切な低濃度のアンモニア性窒素を含有する肥料の入手が困難であったため、主要な肥料原材料に対応する JIS 規格に規定される試薬特級等を用いて調製した肥料(調製肥料)を作成した。アンモニア性窒素が窒素(N)として 0.2%(質量分率)及び 0.02%(質量分率)となるように硫酸アンモニアの使用量を調整し、さらに流通肥料の配合割合等を参考に他の試薬を配合した(Table 2)。なお、アンモニア性窒素 0.02%(質量分率)は低濃度の液状肥料を想定しているため、試薬を水に溶解して調製した。

Table 2 The preparation of analytical samples

Materials	The mixing ratio of the materials (%) ^{a)}	
	AN-0.2 % ^{a)}	AN-0.02 % ^{a)}
Ammonium sulfate	0.94	0.094
Calcium Hydrogen Phosphate Dihydrate	25.00	
Potassium Dihydrogen Phosphate		2.500
Dipotassium Hydrogenphosphate	5.00	
Potassium sulfate	15.00	2.500
Potassium chloride	15.00	
Calcium Sulfate Dihydrate	39.06	
Water		94.906
Total (%)	100.00	100.000

a) Mass fraction

2) 装置及び器具

- (1) 水蒸気蒸留装置
- (2) 電位差自動滴定装置: Metrohm 814 USB Sample Processor
- (3) 上下転倒式回転振り混ぜ機: アドバンテック東洋 THM062FA
- (4) 垂直往復振とう機: タイテック SR2-W

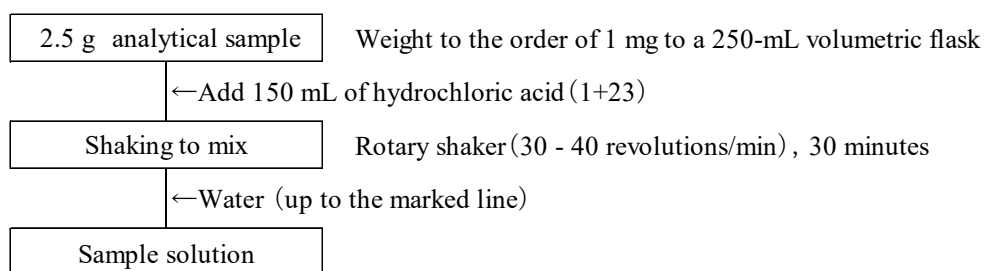
3) 試薬の調製

- (1) 水: 水精製装置(メルク Milli-Q Advantage A10)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) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液: ISO/IEC 17025 対応容量分析用 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(関東化学)
- (3) 0.25 mol/L 硫酸: ISO/IEC 17025 対応容量分析用 0.25 mol/L 硫酸(富士フィルム和光純薬)
- (4) 塩酸: JIS K 8180 精密分析用(富士フィルム和光純薬)
- (5) 塩酸(1+23): 塩酸の体積 1 と水の体積 23 とを混合したもの。
- (6) 塩酸(1+20): 塩酸の体積 1 と水の体積 20 とを混合したもの。
- (7) くえん酸溶液: JIS K 8283 特級試薬 くえん酸一水和物(富士フィルム和光純薬) 20 g を水に溶かして 1000 mL とした。
- (8) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L): JIS K 8576 特級試薬 水酸化ナトリウム(富士フィルム和光純薬) 100 g を水に溶かして 500 mL とした。

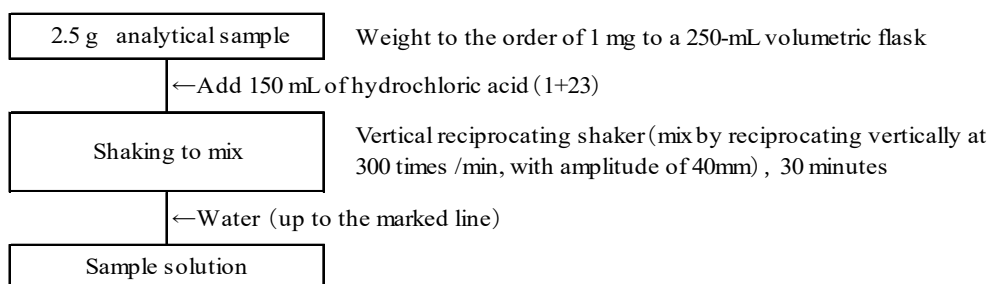
- (9) 酸化マグネシウム: JIS K 8432 特級試薬(関東化学)
- (10) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 特級試薬(富士フィルム和光純薬) 1 容量に対して水 1 容量を加えた.
- (11) 水酸化カリウム溶液: JIS K 8574 特級試薬(関東化学) 170 g を水に溶かして 1000 mL とした.
- (12) 塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物: JIS K 8114 特級試薬(関東化学)
- (13) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 特級試薬 メチルレッド(純正化学) 0.1 g を JIS K 8101 特級試薬 エタノール 99.5(関東化学) 100 mL に溶かした.
- (14) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 メチレンブルー(富士フィルム和光純薬) 0.1 g を JIS K 8102 特級試薬 エタノール 95(関東化学) 100 mL に溶かした.
- (15) メチルレッド-メチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し, メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加えた.

4) 分析の方法

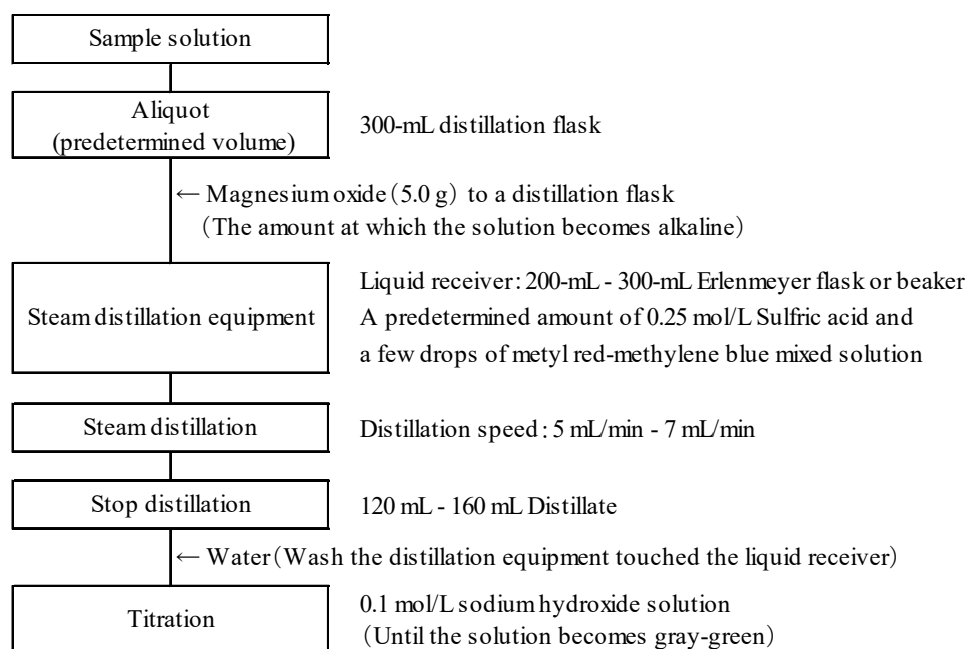
改良した蒸留法の測定フローを Scheme 1 に示した. 試料の一定量(2.5 g)を全量フラスコ 250 mL にとり, 塩酸(1+23)を約 150 mL 加え, 上下転倒式回転振り混ぜ機(回転振とう機)(Scheme 1-1)又は垂直往復振とう機(縦型振とう機)(Scheme 1-2)で 30 分間抽出した後, 水を標線まで加えて試料溶液とした. 試料溶液は蒸留フラスコに一定量採取し, 酸化マグネシウムを加えて蒸留を行い, 留出したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集した. この捕集液を電位差自動滴定装置により 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定した(Scheme 1-3). なお本報ではこれを塩酸抽出蒸留法と標記する.



Scheme 1-1 Flow sheet of ammoniac nitrogen in fertilizer (Extraction)



Scheme 1-2 Flow sheet of ammoniac nitrogen in fertilizer (Extraction)



Scheme 1-3 Flow sheet of ammoniac nitrogen in fertilizers

3. 結果及び考察

1) 抽出方法の検討について

平成30年度全国共通試料手合わせ分析³⁾において、蒸留法とホルムアルデヒド法の測定値に有意な差が認められた肥料(化成肥料①)を使用して、試料の抽出方法の異なった蒸留法とホルムアルデヒド法の分析結果を比較することにより蒸留法における効果的な抽出方法を検討した。

まず、蒸留法の抽出方法の検討として、試料を直接蒸留フラスコにはかりとり蒸留を行う方法(直接蒸留法)、試料を水で抽出した試料溶液を蒸留フラスコに分取して蒸留を行う方法(水抽出蒸留法)、試料を塩酸で抽出した試料溶液を蒸留フラスコに分取して蒸留を行う方法(塩酸抽出蒸留法)及び試料をくえん酸溶液で抽出した試料溶液を蒸留フラスコに分取して蒸留を行う方法(くえん酸抽出蒸留法)の4方法で検討を行った。抽出に使用する塩酸の濃度は、ホルムアルデヒド法の抽出方法で使用する塩酸(1+20)及びいけい酸・石灰・重金属等の多様な分析法で使用している塩酸(1+23)とした。くえん酸溶液のくえん酸濃度は、く溶性成分の抽出で使用される濃度と同じ2%(質量分率)とした。直接蒸留法は、試料0.5gを1mgの桁まではかりとり、蒸留フラスコ300mLに入れScheme 1-3により蒸留・滴定を行った。塩酸抽出蒸留法は、Scheme 1-1により抽出を行い、Scheme 1-3により蒸留・滴定を行った。くえん酸抽出蒸留法は、く溶性成分の抽出方法(試料量1.0gを全量フラスコにはかりとり、くえん酸溶液約150mLを加えて1時間30℃加温条件下で抽出後、水を標線まで加えて試料溶液とする)の他に、試料量により分析値に差が生じるかを確認するため、Scheme 1-1に準じて試料量を2.5gとして同様に抽出を行って試料溶液とし、Scheme 1-3により蒸留・滴定を行った。結果は、ホルムアルデヒド法に対して直接蒸留法及び水抽出蒸留法の分析値が低く、一方で塩酸抽出蒸留法及びくえん酸抽出蒸留法の分析値は8.83%(質量分率)~8.94%(質量分率)であり、直接蒸留法及び水抽出蒸留法と比較して、ホルムアルデヒド法の分析値8.68%(質量分率)に近い結果であった(Table 3)。塩酸、くえん酸ともに試薬コストや廃液処理の手間は同等であるが、塩酸の方がより多くの試験室に普及していると考えられる。また、既存のく溶性成分の抽出方法に分析法を揃えた場合、塩酸抽出蒸留法と比べて作業効率が劣る。従って抽出液を塩酸とし、濃度は肥料等試験法¹⁾で多く用いられている塩酸(1+23)とした。使用する抽出機器は回転振とう機その他、肥料以外の分

析で用いられている汎用的な機器として縦型振とう機への代替要望が寄せられており、他成分においても妥当性確認が行われている⁶⁾ことから、縦型振とう機も使用して同時に分析法の妥当性確認を行った。

Table 3 Comparison of values in various ammonia analysis methods

Measurement conditions and values	Distillation method					Formaldehyde method	
	Direct distillation	Water extraction	Hydrochloric acid(1+23) extraction	Hydrochloric acid(1+20) extraction	Critic acid extraction		
Sampling size (g)	0.5	2.5	2.5	2.5	1.0	2.5	5.0
Flask volume (ml)	-	250	250	250	250	250	500
Shaking time (min.)	-	30	30	30	60	60	30
Aliquot (ml)	-	50	50	50	100	50	10
Measured Values (%) ^{a)}	8.21	7.67	8.94	8.88	8.88	8.83	8.68

a) Mass fraction

2) 真度の評価

(1) 肥料認証標準物質による真度の確認

塩酸抽出蒸留法の真度を確認するため、肥料認証標準物質 A 高度化成肥料 (FAMIC-A-17) を使用して、回転振とう機による抽出及び縦型振とう機による抽出により 3 点併行でアンモニア性窒素を分析した (Table 4)。その分析値の平均値は、回転振とう機による抽出 11.68 % (質量分率)、縦型振とう機による抽出 11.81 % (質量分率) であり、FAMIC-A-17 の認証値の警戒限界の範囲以内 (11.36 % (質量分率) ~ 12.08 % (質量分率)) であり、肥料等試験法¹⁾における認証標準物質を用いた真度の規準を満たした。

Table 4 The estimation of trueness using certified reference material (FAMIC-A-17)

Sample	Rotary shaker extraction		Vertical shaker extraction		Certified value	Warning limit	
	Value ^{a)}	Relative standard deviation	Value ^{a)}	Relative standard deviation		lower limit	upper limit
	(%) ^{b)}	(%)	(%) ^{b)}	(%)		(%) ^{b)}	(%) ^{b)}
FAMIC-A-17	11.68	2.18	11.81	0.22	11.72	11.36	12.08

a) Mean (n=3)

b) Mass fraction

(2) 方法間比較による評価

Table 1 の肥料 23 点について、塩酸抽出蒸留法と既存法 (蒸留法及びホルムアルデヒド法) の分析値から得られた相関並びに回帰直線の周囲に 95 % 予測区間を描き Figure 1 に示した。なお、有機物を多量に含む肥料はホルムアルデヒド法の適用外であることから、ホルムアルデヒド法との比較では該当する肥料を評価から除外して 13 点を使用した。その結果は肥料等試験法¹⁾における推奨基準を満たしており、塩酸抽出蒸留法は既存法と同等の分析値を得られることが確認された。また、蒸留法の分析値がホルムアルデヒド法に対して低かった試料は、塩酸抽出蒸留法と蒸留法との比較においても蒸留法が有意に低い分析値となり、塩酸抽出蒸留法とホルムアルデヒド法との比較では同等の分析値となったことから、塩酸抽出蒸留法は一部の化成肥料で認められた分析法に起因する分析値の差異を解消すると考えられた (Table 5)。

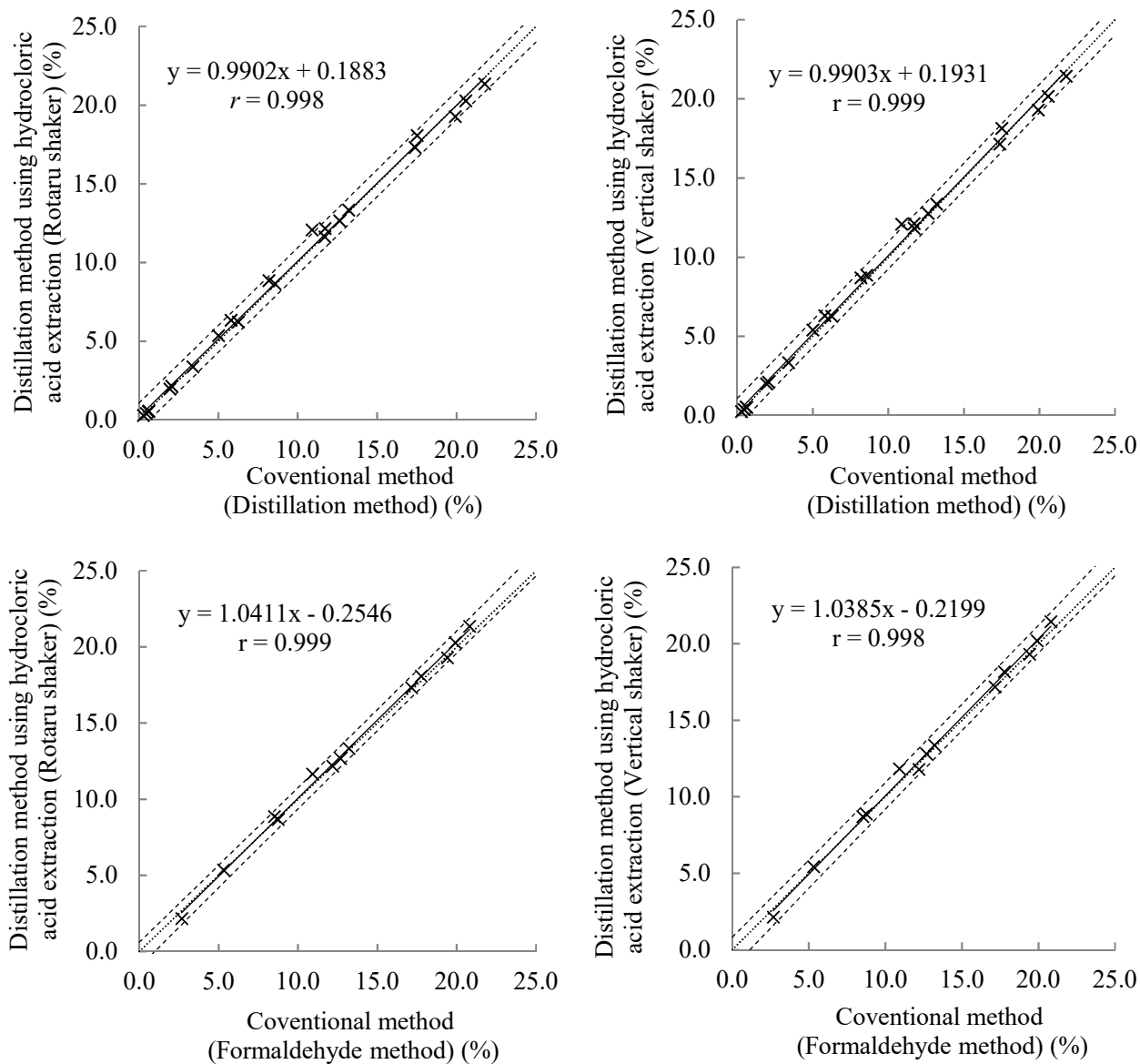


Figure 1 The comparison of analytical value by Distillation method using hydrochloric acid and Conventional method

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and Lower limit of 95 % prediction interval

Thin line : $y=x$

% : Mass fraction

Table 5 The comparison of analytical values of ammonium methods (% (Mass fraction))

Sample	Conventional method		Distillation method using hydrochloric acid extraction	
	Distillation method	Formaldehyde method	Rotary shaker	Vertical shaker
Chemical fertilizer ① ^{a)}	8.18	8.51	8.85	8.70
Chemical fertilizer ② ^{b)}	17.51	18.05	18.07	18.15
Chemical fertilizer ③ ^{c)}	11.72	12.18	12.15	12.14

a) Proficiency testing sample of fertilizer in fiscal year 2018

b) Ammonium phosphate, the measured value of the Distillation method is lower than the Formaldehyde method

c) Proficiency testing sample of fertilizer in fiscal year 2016

3) 併行精度及び中間精度の評価

塩酸抽出蒸留法の併行精度及び中間精度を評価するため、9点の流通肥料を用いて各肥料2点併行で日を変えて5回分析を行った(Table 6)。その結果から、一元配置分散分析を行って算出した併行精度及び中間精度をTable 7に示した。いずれの相対標準偏差も肥料等試験法¹⁾に示される併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の許容範囲以内であり、十分な精度を有することが確認された。

なお、使用した肥料は、過去に方法間差が認められた肥料(化成肥料①及び化成肥料②)、ホルムアルデヒド加工尿素肥料を含む肥料(化成肥料④)、グルタミン酸製造工程から副産された肥料(副産複合肥料)及び鶏ふん堆肥を主要原料とする肥料(混合堆肥複合肥料)等、分析対象以外の物質(マトリックス)による影響を評価する観点から多様な原材料の肥料を選定した。汚泥発酵肥料は、法令上アンモニア性窒素の測定は必要ではないが、各種有機質資材は一定量の無機態窒素を含有しており⁷⁾、今後の肥料規制緩和による有機質資材の利用促進を想定して、より多様なマトリックスによる影響評価の観点から検討に使用した。

Table 6 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (% (Mass fraction))

Test day	1		2		3		4		5	
(Rotary shaker extraction)										
Ammonium sulfate	20.87	20.43	20.90	20.53	20.35	20.90	19.94	20.47	20.04	20.81
By-product botanical fertilizer	0.52	0.54	0.52	0.50	0.57	0.56	0.52	0.51	0.54	0.53
Chemical fertilizer ① ^{a)}	8.81	8.78	8.84	8.92	8.86	8.96	8.81	8.80	8.87	8.81
Chemical fertilizer ② ^{b)}	17.21	17.57	17.70	17.74	17.69	17.55	17.68	17.62	17.60	17.57
Chemical fertilizer ④	2.14	2.15	2.23	2.18	2.17	2.20	2.13	2.19	2.13	2.18
Magnesium ammonium phosphate	5.43	5.45	5.18	5.34	5.35	5.35	5.29	5.42	5.35	5.37
Mixed compost compound fertilizer	11.79	11.47	12.07	11.79	11.76	11.86	11.73	11.75	11.69	11.70
By-product compound fertilizer	8.85	8.45	9.13	8.97	8.88	8.86	8.85	8.86	8.78	8.87
Composted sludge fertilizer	2.17	2.13	2.09	2.10	2.06	2.09	2.06	2.07	2.03	2.06
(Vertical shaker extraction)										
Ammonium sulfate	20.53	20.79	20.67	21.01	20.85	20.75	20.88	20.93	20.67	20.85
By-product botanical fertilizer	0.54	0.55	0.49	0.51	0.51	0.47	0.50	0.52	0.60	0.59
Chemical fertilizer ① ^{a)}	8.90	8.81	8.69	8.96	8.19	8.89	8.77	8.37	8.85	8.55
Chemical fertilizer ② ^{b)}	17.56	17.44	17.62	17.60	17.36	17.17	17.69	17.64	17.61	17.48
Chemical fertilizer ④	2.18	2.06	2.23	2.23	2.18	2.19	2.13	2.18	2.14	2.00
Magnesium ammonium phosphate	5.32	5.35	5.44	5.46	5.37	5.47	5.41	5.43	5.40	5.41
Mixed compost compound fertilizer	11.81	11.84	12.10	12.13	11.86	11.77	11.68	11.73	11.66	11.47
By-product compound fertilizer	8.83	8.92	9.16	9.03	8.80	8.76	8.64	8.85	8.83	8.87
Composted sludge fertilizer	2.12	2.12	2.10	2.01	2.08	2.06	2.07	2.09	2.06	2.05

a) A proficiency testing sample of fertilizer analytical laboratories in fiscal year 2018

b) Ammonium phosphate, the measured value of the Distillation method is lower than the Formaldehyde method

Table 7 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
		s_r ^{c)}	RSD_r ^{d)}	$CRSD_r$ ^{e)}	$s_{I(T)}$ ^{f)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)}	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)}
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
(Rotary shaker extraction)							
Ammonium sulfate	20.52	0.388	1.9	1.5	0.388	1.9	2.5
By-product botanical fertilizer	0.53	0.008	1.4	3.0	0.023	4.3	4.5
Chemical fertilizer①	8.85	0.046	0.5	2.0	0.059	0.7	3.5
Chemical fertilizer②	17.59	0.125	0.7	1.5	0.152	0.9	2.5
Chemical fertilizer④	2.17	0.031	1.4	2.0	0.031	1.4	3.5
Magnesium ammonium phosphate	5.35	0.066	1.2	2.0	0.079	1.5	3.5
Mixed compost compound fertilizer	11.76	0.139	1.2	1.5	0.150	1.3	2.5
By-product compound fertilizer	8.85	0.140	1.6	2.0	0.174	2.0	3.5
Composted sludge fertilizer	2.09	0.019	0.9	2.0	0.042	2.0	3.5
(Vertical shaker extraction)							
Ammonium sulfate	20.79	0.151	0.7	1.5	0.151	0.7	2.5
By-product botanical fertilizer	0.53	0.018	3.4	3.0	0.044	8.4	4.5
Chemical fertilizer①	8.70	0.287	3.3	2.0	0.287	3.3	3.5
Chemical fertilizer②	17.52	0.084	0.5	1.5	0.165	0.9	2.5
Chemical fertilizer④	2.15	0.060	2.8	2.0	0.075	3.5	3.5
Magnesium ammonium phosphate	5.41	0.034	0.6	2.0	0.049	0.9	3.5
Mixed compost compound fertilizer	11.81	0.068	0.6	1.5	0.207	1.8	2.5
By-product compound fertilizer	8.87	0.085	1.0	2.0	0.149	1.7	3.5
Composted sludge fertilizer	2.08	0.030	1.4	2.0	0.034	1.6	3.5

a) Total average(test-days(5)×parallel analysis(2))

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability precision (repeatability relative standard deviation)

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation)

4) 定量下限及び検出下限の推定

Table 2 の調製肥料を使用し、塩酸抽出蒸留法で 7 点併行分析を実施した (Table 8) . 定量下限は「(標準偏差)×10」式、検出下限は「(標準偏差)×2× $t(n-1,0.05)$ 」式を用いて算出した. その結果、固形の調製肥料 (AN-0.2 %) を使用した、回転振とう機による抽出の定量下限は 0.07 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.03 % (質量分率) 程度、縦型振とう機による抽出の定量下限は 0.03 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.01 % (質量分率) 程度であった. また、液状の調製肥料 (AN-0.02 %) における回転振とう機による抽出の定量下限は 0.003 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.001 % (質量分率) 程度、縦型振とう機による抽出の定量下限は 0.005 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.002 % (質量分率) 程度であった. 公定規格⁸⁾ において、普通肥料 (家庭園芸用複合肥料を除く) の含有すべき主成分及び肥料の品質の確保等に関する法律施行規則⁹⁾ に定める指定混合肥料 (家庭園芸用肥料を除く) の保証成分の最小量は、アンモニア性窒素として質量分率 1.0 % である. また、家庭園芸用複合肥料の含有すべき主成分及び指定混合肥料 (家庭園芸用肥料に限る) の保証成分の最小量は、アンモニア性窒素として質量分率 0.1 % である. 従って塩酸抽出蒸留法は、流通する肥料のアンモニア性窒素の含有量を確認するための分析法として十分な定量下限を有することを確認した.

Table 8 Calculated *LOQ* and *LOD* values

Sample	Design component (%) ^{d)}	Mean ^{a)} (%) ^{d)}	Standard deviation (%) ^{d)}	<i>LOQ</i> ^{b)} (%) ^{d)}	<i>LOD</i> ^{c)} (%) ^{d)}
(Rotary shaker extraction)					
Preparation sample AN-0.2 %	0.2	0.218	0.007	0.068	0.033
Preparation sample AN-0.02 %	0.02	0.019	0.0003	0.003	0.001
(Vertical shaker extraction)					
Preparation sample AN-0.2 %	0.2	0.200	0.003	0.027	0.013
Preparation sample AN-0.02 %	0.02	0.020	0.0005	0.005	0.002
a) Mean value (n=7)			c) Standard deviation $\times 2 \times t$ (n-1, 0.05)		
b) Standard deviation $\times 10$			d) Mass fraction		

4. まとめ

肥料中のアンモニア性窒素の分析において、蒸留法がホルムアルデヒド法と比較して有意な差をもって分析値が低くなることが認められたことから、蒸留法の改良を行い、改良した分析法について単一試験室における妥当性確認を実施したところ、次のとおり分析法として十分な性能を有していることを確認した。

(1) 塩酸及びくえん酸抽出液を蒸留したところ、ホルムアルデヒド法と同等の分析値を得たことから、試験の効率性等を考慮して塩酸(1+23)を抽出液とした。

(2) 真度は認証標準物質を使用する方法と方法間比較による方法の2つの方法により確認し、評価を行った。FAMIC-A-17を使用して真度を確認したところ、分析値の平均値(n=3)は認証値の警戒限界範囲以内であり、肥料等試験法における認証標準物質を用いた真度の規準を満たした。また、流通肥料23点により、塩酸抽出蒸留法と既存法(蒸留法及びホルムアルデヒド法)の分析値を回帰分析したところ、肥料等試験法の推奨基準を満たしており、塩酸抽出蒸留法により既存法と同等の分析値を得られることが確認された。

(3) 中間精度及び併行精度を評価するため、流通肥料9点を各2点併行で日を変えて5回分析を行い、いずれも肥料等試験法が示す併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の許容範囲以内であり、塩酸抽出蒸留法は十分な精度を有することが確認された。

(4) 定量下限及び検出下限の推定用試料を調製し、塩酸抽出蒸留法により7点併行分析を実施したところ、定量下限は、回転振とう機による抽出液を用いる場合は固形肥料で0.07%(質量分率)及び液状肥料で0.003%(質量分率)程度であり、縦型振とう機による抽出液を用いる場合は固形肥料で0.03%(質量分率)及び液状肥料で0.005%(質量分率)程度と推定され、十分な定量下限を有することが確認された。

文 献

- 1) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2020)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2020.pdf>
- 2) 伊藤浩平, 藤田敏史, 千田正樹, 鈴木孝一郎, 筒井久司, 松尾信吾, 八木啓二, 五十嵐総一, 白井裕治, 今川俊明:2016年度 外部精度管理のための全国共通試料を用いた肥料の共同試験成績の解析, 肥料研究報告, **10**, 141~167(2017)

- 3) 加藤まどか, 義本将之, 惠智正宏, 山岡孝生, 神川孝文, 平田絵理香, 白井裕治, 引地典雄: 2018 年度外部精度管理のための全国共通試料を用いた肥料の共同試験成績の解析, 肥料研究報告, **12**, 136~159 (2019)
- 4) 佐藤内匠, 蜷木翠: Formol 法による肥料中のアンモニア性窒素の定量についての研究, 農業技術研究所報告. B, 土壤肥料, **7**, 1-29 (1957)
- 5) 厚生労働省令: 特定化学物質障害予防規則, 昭和 47 年 9 月 30 日労働省令第 39 号, 最終改正令和 3 年 1 月 26 日, 厚生労働省令第 12 号 (2021)
- 6) 川口伸司, 汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **10**, 1~8 (2017)
- 7) 古賀伸久, 新美洋, 井原 啓貴, 山口典子, 山根剛, 草場敬: 各種有機質資材における酸性デタージェント可溶有機態窒素含量-資材ごとの特徴および C/N 比との関係-, 日本土壤肥料学雑誌, **90**, 107-115 (2019)
- 8) 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 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1010 号 (2021)
- 9) 農林水産省令: 肥料の品質の確保等に関する法律施行規則, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林省令第 64 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省令第 38 号 (2021)

Improvement of Method for Preparing Sample Solution of Ammoniac Nitrogen by Distillation Method

ECHI Masahiro¹, KOBAYASHI Ryoto²

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

² FAMIC, Sendai Regional Center

(Now) FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

For some fertilizers, we confirmed that measured value of ammoniac nitrogen by distillation method had lower than that by formaldehyde method. Therefore, we improved the distillation method to an extraction process using hydrochloric acid. Considering efficiency of the test, we selected the extract solution mixed hydrochloric acid with water at a ratio of 1:23. As a single-laboratory, we validated the distillation method to extract by hydrochloric acid. We verified and evaluated the accuracy by two ways. The one was that we confirmed the mean of measured value within our management range using a certified reference material (CRM): high-analysis compound fertilizer (FAMIC-A-17). The other was that the measured value of distillation method equal to an existence method using 23 fertilizers, satisfying recommended reference by Testing Methods for Fertilizers. Repetition test was analyzed the 9 fertilizers. The reproducibility relative standard deviation (RSD_r) and the intermediate relative standard deviation ($RSD_{I(T)}$) indicated the method had acceptable precision for the analysis. The lower limit of quantitation and the lower limit of detection were estimated the 7 replicate measurements using of preparation samples. The limit of quantitative value (LOQ) for solid fertilizer were 0.07 % (by a rotary shaker) and 0.03 % (by a vertical shaker), respectively. This extraction method are valid for the determination of the ammoniac nitrogen in the fertilizers.

Key words fertilizer, ammoniac nitrogen, distillation method, formaldehyde method, single-laboratory method validation

(Research Report of Fertilizer, **14**, 1-11, 2021)