

4 焼成汚泥肥料中のクロム測定

－ひ素測定 of 分解法の適用－

顯谷久典¹, 竹葉佳己², 廣井利明³

キーワード 焼成汚泥肥料, クロム, 原子吸光法, 過塩素酸

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. 平成 11 年 7 月に肥料取締法が改正¹⁾され, 汚泥肥料等が農林水産大臣に登録されることとなり, 公定規格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²⁾た. 汚泥肥料の重金属等含有量の分析検査は, 汚泥肥料等の品質保全の強化及び安全性確保の観点から重要性が増している.

現在 FAMIC では, 肥料分析法^{3, 4)}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」⁵⁾を策定し, ホームページに掲載している. そのうち, 焼成汚泥肥料中の重金属の試料溶液調製法は, カドミウム, 鉛及びニッケルの測定については王水分解法, クロムについてはりん酸－硝酸－硫酸分解法が掲載されている. しかしながら, その分解方法によるクロムの小規模共同試験を実施したところ, 十分な室間再現精度が得られなかった. 肥料分析法に記載されているアルカリ融解法は, 白金るつぽを使用すること等その他の重金属とは異なる熟練を要する方法である. 筆者らは, 肥料等試験法のひ素の試料溶液調製に記載されている硝酸－硫酸－過塩素酸による分解方法を焼成汚泥肥料中のクロム測定に適用し, 同一の試料溶液からのクロム及びひ素測定を可能とし, 検査業務の効率化を図ったので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の採取及び調製

登録されている焼成汚泥肥料 6 点を試験品として収集し, それぞれ 100 °C で 5 時間乾燥した後, 粉砕機で目開き 500 µm の網ふるいを通すまで粉砕して分析用試料を調製した.

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) 砂浴及びホットプレート

3) 試薬

(1) クロム標準液: 市販のクロム標準液(1 mg/mL, JCSS)を標準原液として用い, 塩酸(1+23)で希釈し, 最終希釈液に 1/10 容量の干渉抑制剤溶液をそれぞれ加え, 塩酸(1+23)で希釈し調製した.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター (現)福岡センター

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

- (2) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1,000 mL とした。
 (3) 硝酸, 硫酸, 塩酸及び過塩素酸: 精密分析用又は有害金属測定用を使用した。
 (4) 無水炭酸ナトリウム及び硝酸ナトリウム: 特級を使用した。
 (5) 水: 水精製装置(ADVANTEC RDF240NA)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。

4) 試料溶液の調製

(1) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法による試料溶液の調製

分析試料 1.00 g を量りとり, 200~300 mL トールビーカーに入れ, 少量の水で試料を浸した後, 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え, 時計皿で覆い一夜放置した後, 170~220 °C の砂浴上で穏やかに 30 分以上加熱後, 300 °C 以上で強熱し, 黄褐色煙が発生しなくなってから砂浴から下ろした。室温まで放冷後, 過塩素酸約 5 mL を加え, 時計皿で覆い, 徐々に温度を上げ, 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 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, 静かに加熱して溶かした。放冷後, 水を用いて 100 mL 全量フラスコに移し, 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(図 1)。

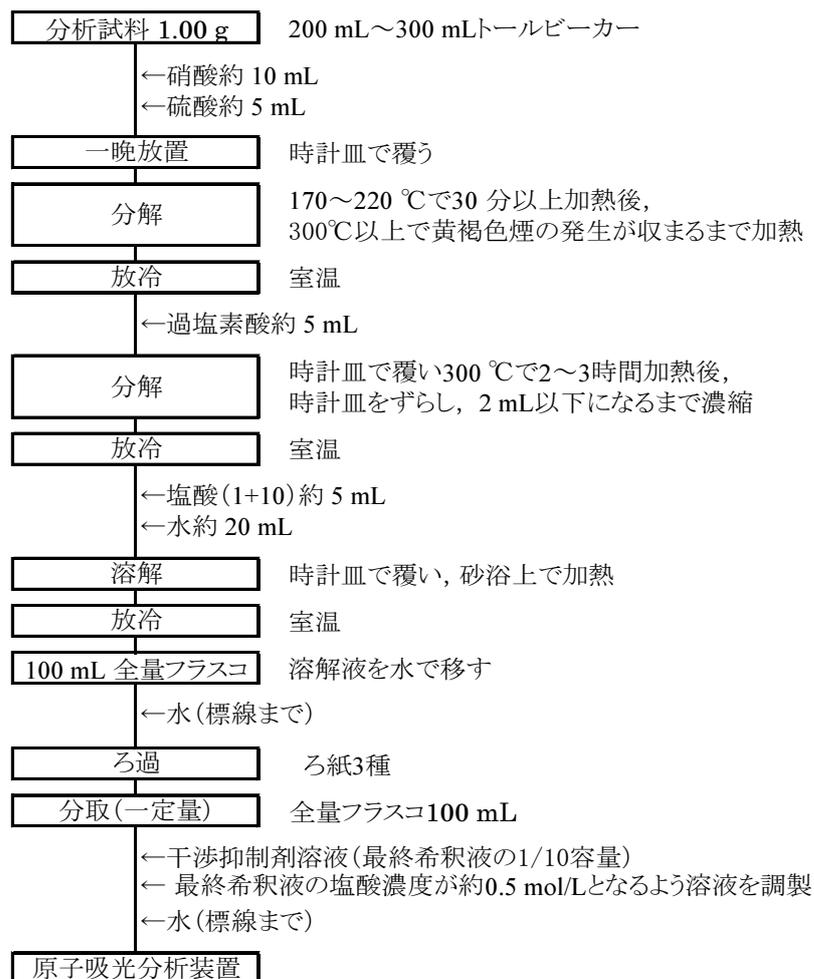


図1 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法を用いたクロム測定

(2) アルカリ融解による試料溶液の調製

分析試料 0.50 g を白金るつぼに量りとり、無水炭酸ナトリウム 5 g 及び硝酸ナトリウム 0.5 g を加え、よく混合した。白金るつぼはガスバーナーで初め徐々に加熱し、試料を融解した後、蓋をして磁製マッフル中に入れ約1時間強熱した。放冷後、白金るつぼごと 300 mL トールビーカーに移し、塩酸約 20 mL 及び温水を加え、融成物を加熱し溶かした。白金るつぼを温水で洗浄し取り出した後放冷し、200 mL 全量フラスコ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(図 2)。

5) クロムの測定

試料溶液の一定量を全量フラスコ 100 mL にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、塩酸濃度が約 0.5 mol/L になるよう調製及び定容し、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。

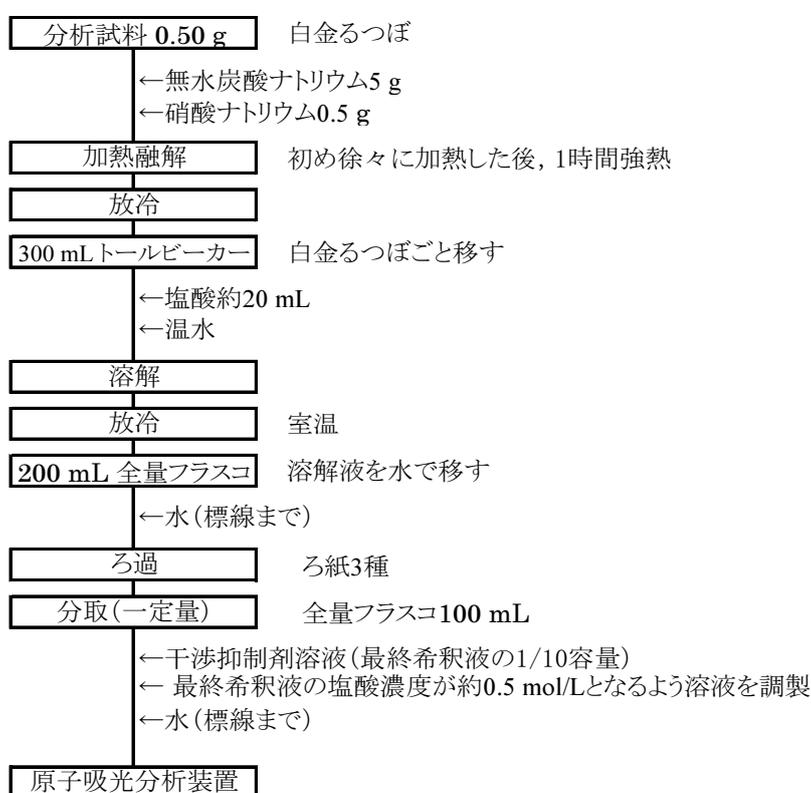


図2 アルカリ融解を用いたクロム測定

3. 結果及び考察

1) 硝酸—硫酸—過塩素酸分解法による測定溶液の沈殿生成について

既報⁶⁾において、肥料分析法^{3, 4)}のカドミウム分析法に記載されている硝酸—過塩素酸分解の試料溶液に干渉抑制剤溶液を加えた際に沈殿が生じ、クロムの測定に問題が生じた。このことから、焼成汚泥肥料 6 点について、硝酸—硫酸—過塩素酸による分解により調製した試料溶液 25 mL をそれぞれ全量フラスコ 100 mL に採取し、干渉抑制剤溶液 10mL を加えた後、塩酸濃度が約 0.5 mol/L になるよう調製及び定容し、良く振り混ぜ測定溶液を作成した。その結果、測定溶液に沈殿の生成は認められなかった。

2) アルカリ融解法との測定値の比較

2.4) (1) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法及び 2.4) (2) アルカリ融解の試料溶液調製法を用いて得られた分析試料中のクロムの測定値を表 1 に示した. クロムの分析において, アルカリ融解による試料溶液の調製は肥料分析法^{3, 4)}に記載されており(ジフェニルカルバジド法), 土壌, 環境試料中の試料溶液調製法にも用いられていることから, 同分解操作により得られた測定値を基準に硝酸－硫酸－過塩素酸分解法による測定値を比較することとした. その結果, クロムのアルカリ融解による測定値に対する硝酸－硫酸－過塩素酸分解法による測定値(81.9~121.6 mg/kg)の割合は 91.6~103.9 % であった. また, 一対の標本による平均値の差の検定を行ったところ, 有意水準 5 % で方法間に有意な差は認められなかった.

表1 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法及びアルカリ融解によるクロムの測定値

肥料の種類	硝酸－硫酸－過塩素酸分解法 ^{a)}	アルカリ融解 ^{b)}	測定値の比較 (A/B)×100 (%)
	A (mg/kg)	B (mg/kg)	
焼成汚泥肥料A	81.9	82.2	99.6
焼成汚泥肥料B	121.6	124.1	98.0
焼成汚泥肥料C	102.5	105.8	96.9
焼成汚泥肥料D	114.3	110.0	103.9
焼成汚泥肥料E	104.0	113.5	91.6

a) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法による分析試料中のクロム測定値

b) アルカリ融解による分析試料中のクロム測定値

3) 併行試験成績

硝酸－硫酸－過塩素酸分解法によるクロム測定 of 併行精度を確認するため, 焼成汚泥肥料 5 点について, 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法により 3 点併行で測定した平均値, 併行標準偏差(SD_r)及び併行相対標準偏差(RSD_r)を表 2 に示した. また, 参考として, 得られた併行 HorRat 値についても表 2 に示した. HorRat 値は分析方法の精度の評価をするために用いられており, 併行 HorRat 値は $RSD_r/RSD_r(P)$ により求められる⁹⁾. なお, $RSD_r(P)$ は, 平均定量値から Horwitz 式⁷⁾により求めた^{8, 9)}.

その結果, クロムは, 平均値 82.4~123.6 mg/kg の範囲で, それらの併行標準偏差及び併行相対標準偏差は 0~3.4 mg/kg 及び 0~2.8 % であった. また, 併行 HorRat 値は 0~0.57 であり, いずれも 2 以下であった¹⁰⁾.

表2 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法によるクロムの併行試験

肥料の種類	平均値 ^{a)} (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	相対標準偏差 (%)	併行HorRat値
焼成汚泥肥料A	82.4	0.9	1.0	0.20
焼成汚泥肥料B	123.6	3.4	2.8	0.57
焼成汚泥肥料C	105.4	2.6	2.4	0.49
焼成汚泥肥料D	114.3	0	0	0
焼成汚泥肥料E	104.5	0.9	0.8	0.16

a) 3点併行試験の平均値

4) 定量下限の確認

硝酸－硫酸－過塩素酸分解法によるクロム測定の定量下限を確認するため、焼成汚泥肥料 1 点について、2.4) (1) により 7 点併行で分析を行い、測定して得られた定量下限等の確認試験結果を表 3 に示した。平均値は 14.2 mg/kg であり、その標準偏差は 0.60 mg/kg 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¹¹⁾ので、本法の定量下限及び検出下限は 6 mg/kg 程度及び 2 mg/kg 程度と推定された。

表3 定量下限等の確認試験

肥料の種類	平均値 ^{a)} (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	定量下限の推定 ^{b)} (mg/kg)	検出下限の推定 ^{c)} (mg/kg)
焼成汚泥肥料F	14.2	0.6	6	2

a) 7点併行試験の平均値

b) 標準偏差×10

c) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

4. まとめ

焼成汚泥肥料中のクロム測定における試料溶液調製法について、肥料等試験法のひ素試験法に記載されている硝酸－硫酸－過塩素酸分解法の適用を検討したところ、以下の結果を得た。

- (1) 調製した測定溶液は沈殿が生じなかった。
- (2) 硝酸－硫酸－過塩素酸分解法及びアルカリ融解を比較した。その結果、これらの測定値はほぼ一致した。
- (3) 焼成汚泥肥料(5点)について併行試験を実施したところ、クロムの併行相対標準偏差(RSD_r)は0～2.8%であった。また、その評価に用いる併行 HorRat 値は0～0.57であり、いずれも2以下であった。
- (4) 本法の定量下限は6 mg/kg 程度と推定された。

文 献

- 1) 肥料取締法:一部改正 平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号(1999)
- 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 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 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) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.209~216, 養賢堂, 東京(2005)
- 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(2010)
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>
- 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－無機質肥料の分解法の適用－, 肥料研究報告, 3, 30~42(2010)
- 7) Fearn, T., Thompson, M., A new test for 'sufficient homogeneity', *Analyst*, 126, 1414~1417 (2001)

- 8) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 9) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, 63 (6), 1344~1354 (1980)
- 10) Codex Alimentarius: “Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement”, Vol.13, p.129 (1994)
- 11) Codex Alimentarius: “Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement”, Vol.13, p.129 (1994)

Evaluation of Digest Method for Determination of Chromium in Calcined Sludge Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry

Hisanori ARAYA¹, Yoshimi TAKEBA², Toshiaki HIROI³

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center
(Now) Fukuoka Regional Center

³ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

We validated a method using atomic absorption spectrometry for determination of chromium in calcined sludge fertilizer. The sample was digested by nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid. Chromium was measured by an atomic absorption spectrometer at the wavelength of 359.3 nm, respectively. The results showed that samples were appropriately digested for the analysis of chromium with nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid. The relative standard deviations (RSD_r) ranged from 0 to 2.8 % were obtained from 3 replicate measurements of 5 samples of different calcined sludge fertilizer. The HorRat values (RSD_r/predicted RSD_r) ranged from 0 to 0.57 %. These results indicated that the method (digestion methods using nitric acid, sulfuric acid and perchloric acid) was valid for the determination of chromium in calcined sludge fertilizer.

Key words chromium, calcined sludge fertilizer, atomic absorption spectrometry, perchloric acid

(Research Report of Fertilizer, 4, 23~29, 2011)