

### 3 ICP 発光分光分析法によるチタンの測定

青山恵介<sup>1</sup>

キーワード チタン, 湿式分解法, 融解法, 硫酸水素アンモニウム, ICP 発光分光分析法

#### 1. はじめに

肥料の公定規格では化成肥料, 混合りん酸肥料, 鉍さいけい酸質肥料及び液状複合肥料等について, 有害成分としてチタン(Ti)の含有許容量が規定されている. 肥料中の Ti の分析は, 肥料分析法(1992 年版)<sup>1)</sup>に吸光度法及びフレーム原子吸光法が掲載されているが, 吸光度法では融解操作に熟練を要することから正確さを担保することが難しい. また, フレーム原子吸光法においては, 一酸化二窒素-アセチレンフレーム(高温フレーム)を必要とするが, 多くの分析機関では汎用的でそれ以上の性能を有する ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に置き換わっている. また, いずれの分析法においても試料の分解操作で毒物であるフッ化水素酸を使用するが, 分析者や環境への影響から, 使用しない事が望ましい.

本検討では ICP-OES を用いたより簡便な分解法を検討することとし, カドミウム及び鉛等の分析<sup>2)</sup>で用いられる乾式灰化法(Dry ashing method)及びひ素の分析<sup>2)</sup>で用いられる湿式分解法(Wet digestion method)について比較した. その結果, 湿式分解法の方が良好であった. しかし, 鉍さいけい酸質肥料を酸分解する際に激しい突沸が起り, 分解液が容器の外に飛散することがあるため, 分析値及び精度の低下の要因となる. そこで, 鉍さいけい酸質肥料については, 湿式分解法以外の分解法についても検討した.

酸化チタン等の難溶性金属酸化物の分析は, 硫酸水素アンモニウム融解法(NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> fusion method)が簡便かつ有効な方法であると報告<sup>3)~7)</sup>されている. 肥料分析法(1992 年版)では二硫酸カリウムを融解材と使用しているが, 白金るつぼを用いて直火による強熱処理を行うこととされている. 一方, 硫酸水素アンモニウムを用いた融解法は, ガラスビーカーを破損することはなく, また, 融解材としては比較的融点が高いためホットプレートによる加熱処理が可能のため, より簡便な手法である. さらに, 鉍さいけい酸質肥料を分解する際の突沸も認められないため, 鉍さいけい酸質肥料については, 硫酸水素アンモニウム融解法の適用を検討した.

#### 2. 材料及び方法

##### 1) 分析試料

流通している鉍さいけい酸質肥料, 混合りん酸肥料, 化成肥料, 配合肥料, 鉍さいマンガン肥料, 形成複合肥料, 軽量気泡コンクリート粉末肥料, 混合堆肥複合肥料, 液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた. 液状複合肥料を除く固形肥料については, 目開き 500  $\mu\text{m}$  のスクリーンを通過するまで粉碎したものを分析した.

##### 2) 試薬等の調製

- (1) Ti 標準液(Ti 1 mg/mL): チタン標準液(Ti: 1000  $\mu\text{g/mL}$ ) (和光純薬工業; JCSS)
- (2) 検量線用標準液: チタン標準液(Ti 1 mg/mL)を塩酸(1+23)で希釈し, 検量線用混合標準液を調製した.

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

- (3) 水: JIS K 0211 に規定する超純水(比抵抗値 18 M $\Omega$  cm 以上)
- (4) 塩酸: 精密分析用
- (5) 硝酸: 精密分析用
- (6) 硫酸: 精密分析用
- (7) 過塩素酸: 精密分析用
- (8) 硫酸水素アンモニウム: 特級 (純度 98%以上)

### 3) 装置及び器具

- (1) ICP 発光分光分析装置(ICP-OES): 島津製作所 ICPS-8100(横方向観測方式, シーケンシャル形分光器)
- (2) 超純水製造装置: Millipore Elix UV5
- (3) ホットプレート: SIBATA NP-6 及びアサヒ理化製作所 AHS-500
- (4) 電気炉: Yamato FO 610
- (5) マイクロピペット: Eppendorf
- (6) 全量フラスコ
- (7) 全量ピペット
- (8) ろ紙 3 種

### 4) 分析方法

乾式灰化法, 湿式分解法, 硫酸水素アンモニウム融解法について検討した. なお, 肥料試験法に掲載されている原子吸光測光法ではフッ化水素酸を用いて酸分解を行うこととされていることから, 酸分解法の違いにおける Ti の分析値の同等性を確認するため, フッ化水素酸分解法による分析も実施した.

#### (1) 乾式灰化法

分析試料 5.00 g をトールビーカー 200 mL に入れ, 電気炉に入れて穏やかに加熱して炭化させた後, 450 °C で灰化させた. 放冷後, 少量の水で残留物を潤し, 硝酸 10 mL 及び塩酸 30 mL を加えた. トールビーカーを時計皿で覆い, 砂浴上で加熱分解した. 時計皿をずらし, 加熱を続けて乾固近くまで濃縮した. 放冷後, 塩酸 (1+5) 25 mL を加えてトールビーカーを時計皿で覆い, 加熱溶解した. 放冷後, 水で全量フラスコ 100 mL に移し, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過し, 試料溶液とした. 試料溶液の濃度が検量線の範囲を超える場合は, 塩酸(1+23)で希釈した.

#### (2) 湿式分解法

分析試料 1.00 g をトールビーカー 300 mL に入れ, 硝酸 10 mL 及び硫酸 5 mL を加えて時計皿で覆い, 一昼夜放置した. 砂浴上で窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱し, 放冷後, 過塩素酸 5 mL を加えてさらに 2 時間加熱分解した. 時計皿をずらし, 加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮した. 放冷後, 塩酸(1+10) 約 5 mL 及び水約 20 mL を加えて時計皿で覆い, 加熱溶解した. 放冷後, 水で全量フラスコ 100 mL に移し, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過し, 一定量を塩酸(1+23)で希釈した.

#### (3) 硫酸水素アンモニウム融解法

分析試料 1.00 g を 200 mL トールビーカーに入れ, 硫酸水素アンモニウム 10 g を加えた後, ホットプレートで

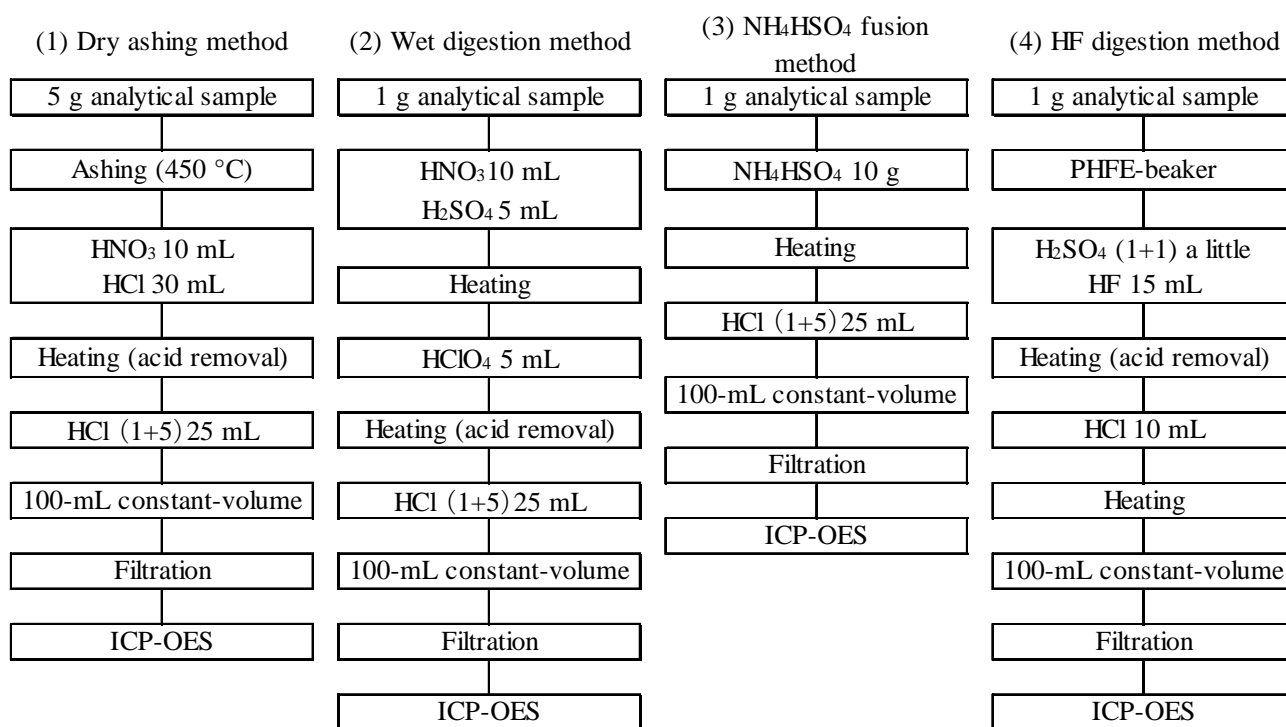
350 °C 以上で加熱して硫酸水素アンモニウムを融解させ試料とよく混合した後, 60 分間加熱した. 放冷後, 塩酸(1+5) 25 mL を加えて数分間加熱し溶解した. 100 mL 全量フラスコに移し, 水で 100 mL に定容した後, ろ過した. ろ液の 10 mL を別の 100 mL 全量フラスコに入れ, 塩酸(1+23) で定容し試料溶液とした.

#### (4) フッ化水素酸分解法

分析試料 1.00 g を 100 mL テフロンビーカーに入れ硫酸(1+1)を少量加え, さらにフッ化水素酸 15 mL を加え砂浴場で加熱し, 乾固近くまで濃縮した. 塩酸 10 mL を加えて加熱溶解し, 放冷後, 水で全量フラスコ 100 mL に移し, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過し, 試料溶液とした. ろ液の 10 mL を別の 100 mL 全量フラスコに入れ, 塩酸(1+23) で定容し試料溶液とした.

(1)～(4)で調製した試料溶液を ICP-OES で分析し, Ti 濃度を定量した.

各分析方法のフローシートは Scheme 1 のとおり.



Scheme 1 Flow of the Ti analysis method examined in this examination

### 3. 結果及び考察

#### 1) 検量線の直線性

Ti 濃度が 0 mg/L, 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L 及び 20 mg/L の標準液を ICP-OES で測定し, 絶対検量線法により検量線を作成したところ, Fig. 1 のとおり直線性 ( $r^2=0.999$  以上)を示した.

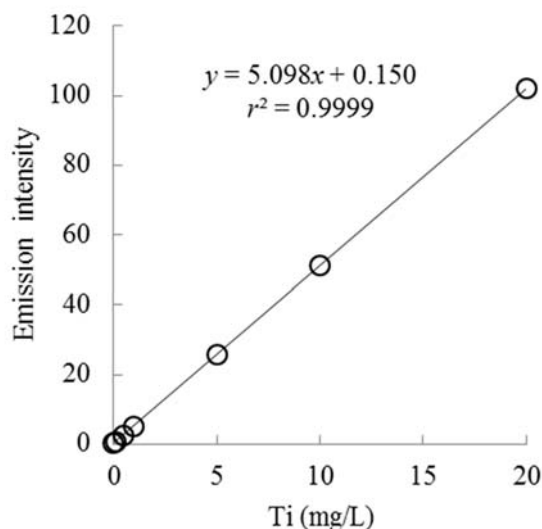


Fig. 1 Calibration curves of Ti

## 2) 硫酸水素アンモニウムの添加量

硫酸水素アンモニウム融解法における硫酸水素アンモニウムの添加量について検討した。鉍さいけい酸質肥料 1 g に対して、硫酸水素アンモニウムを 1 g, 2 g, 5 g 及び 10 g 添加し、350 °C で 10 分間加熱分解した後、Ti を定量した。結果は Table 1 のとおり。硫酸水素アンモニウムの添加量を 1 g 及び 2 g とした場合は 20 分程度の加熱で乾固してしまい、それ以上分解は進まなかった。5 g 及び 10 g とした場合の分析値は同等であったが、分解中の乾固防止を目的として添加量を 10 g とした。

Table 1 Additive amount of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 

Sample	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$ (g)	Measured value (%) <sup>a) b)</sup>	RSD (%) <sup>c)</sup>
Slag silicate fertilizer	1	0.264	1.7
	2	0.277	2.6
	5	0.285	1.3
	10	0.290	1.4

a) Mass fraction

b)  $n=3$ 

c) Relative standard deviation

## 3) 硫酸水素アンモニウムによる分解時間

硫酸水素アンモニウムによる分解時間を検討した。試料 1 g に硫酸水素アンモニウム 10 g を添加した後、350 °C で 10 分, 30 分, 60 分及び 120 分間分解した。結果は Fig 2 のとおり。試料 1 は 10 分以上の分解で分析値が安定するが、試料 2 は 60 分以上の分解が必要であった。試料はいずれも鉍さいけい酸質肥料であるが、試料 1 の原料は製鉄鉍さいの水砕スラグを用いているのに対し、試料 2 は水砕スラグと徐冷スラグの混合品であった。

鉍さいけい酸質肥料においては、原料の種類を表示する必要がなく、分析をする際に原料の種類を把握することが困難なことから分解時間は 60 分とした。

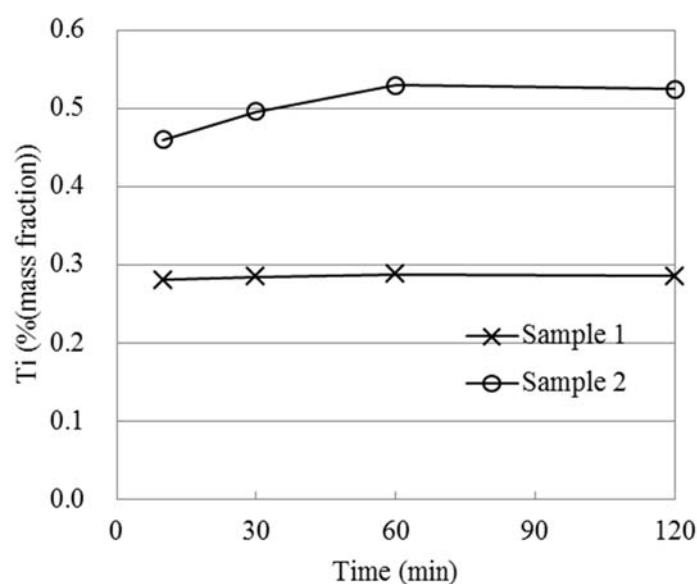


Fig. 2 Determination of the melting time with NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> in 350 °C

#### 4) 硫酸水素アンモニウムの純度

使用する硫酸水素アンモニウムの純度について検討した. 市販されている硫酸水素アンモニウムのうち, 純度が98.0%以上及び99.9%以上のものを用いて鉍さいけい酸質肥料を7点分析した. 結果は Fig. 3 のとおり. 得られた結果に対して対応のある *t* 検定を行ったところ, これら純度が異なる硫酸水素アンモニウムを使用しても, Ti の分析値において有意水準 5% で有意な差は認められなかった. したがって, 本法で使用する硫酸水素アンモニウムの純度は 98.0% 以上とした.

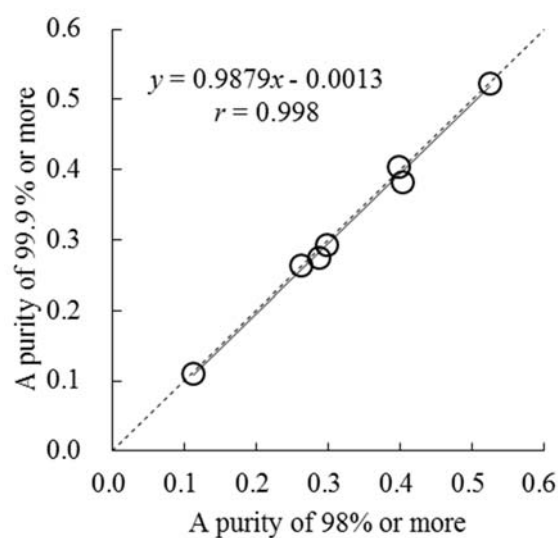


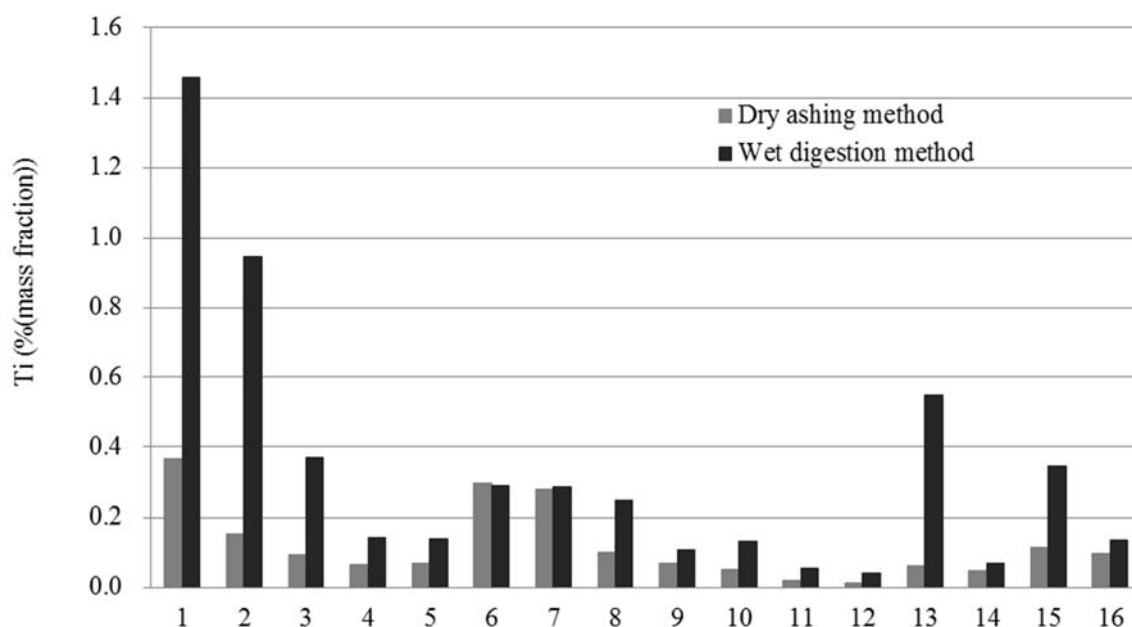
Fig. 3 The comparison of Ti values by the difference of the NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> purity (%:Mass fraction)

### 5) 分析法の検討

混合りん酸肥料(5点), 鉍さいけい酸質肥料(4点), 化成肥料(3点), 軽量気泡コンクリート粉末肥料(2点)及び鉍さいマンガン肥料(2点)を用いて, 分析法の検討を行った.

まず, 乾式灰化法と湿式分解法による分析値(3点併行分析の平均値)をFig.4に示す. 一部の鉍さいけい酸質肥料を除いて湿式分解法の方が1.4倍~8.9倍高い分析値が得られ, 湿式分解法の方が良好であった. しかし, 鉍さいけい酸質肥料においては, 湿式分解法の酸分解中に激しい突沸が認められたが, 突沸による分解液の飛散は分析値の低下の要因となる. そこで, 鉍さいけい酸質肥料については硫酸水素アンモニウム融解法の適用を検討した. 鉍さいけい酸質肥料(7点)を用いて, それぞれ湿式分解法及び硫酸水素アンモニウム融解法により分析した. 結果はFig.5のとおり, 2方法間において同等の分析値が得られた.

よって, 鉍さいけい酸質肥料を除く肥料については湿式分解法, 鉍さいけい酸質肥料については硫酸水素アンモニウム融解法を適用することとした.



1~5: Mixed phosphate fertilizer, 6~9: Slag silicate fertilizer, 10~12: Chemical fertilizer, 13~14: Lightweight aerated concrete fertilizer, 15~16: Slag manganese fertilizer

Fig. 4 Ti analysis values of the Dry ashing method and Wet digestion method ( $n=3$ )

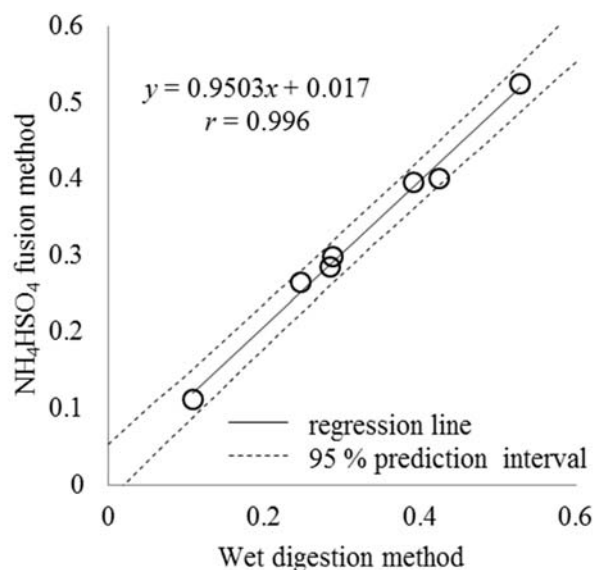


Fig. 5 The comparison of Ti values by  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  fusion method and Wet digestion method

#### 6) 肥料分析法との同等性の確認

湿式分解法については、鉍さいけい酸質肥料(7点)、混合りん酸肥料(5点)、化成肥料(3点)、軽量気泡コンクリート粉末肥料(2点)及び鉍さいマンガン肥料(2点)、硫酸水素アンモニウム融解法については鉍さいけい酸質肥料(7点)を用いて本法と肥料分析法で定められているフッ化水素酸分解法との同等性の確認を行った。

結果、湿式分解法については Fig. 6、硫酸水素アンモニウム融解法については Fig. 7 のとおりであり、いずれの分析法においてもフッ化水素酸分解法と同等であることが確認できた。

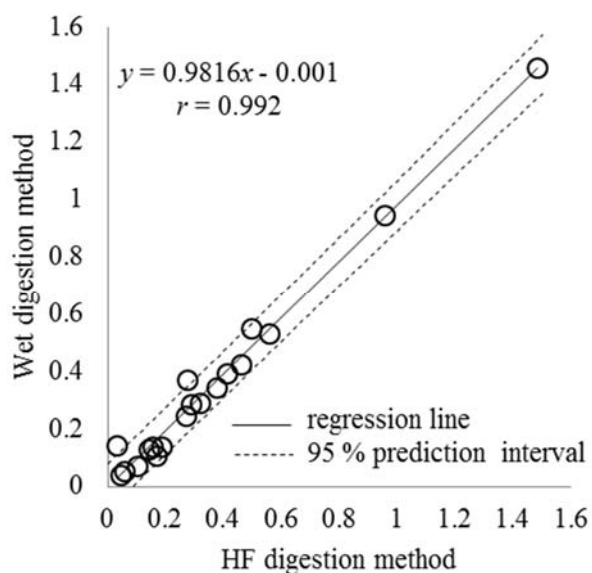


Fig. 6 The comparison of Ti values by Wet digestion method and HF digestion method

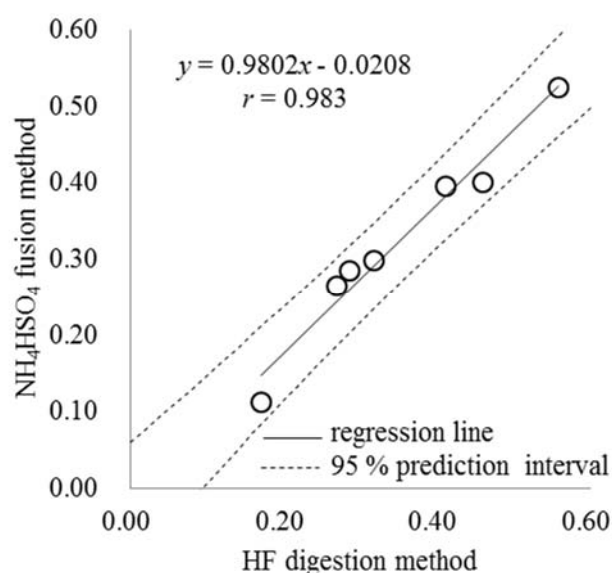


Fig. 7 The comparison of Ti values by  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  fusion method and HF digestion method

#### 7) 添加回収試験による真度の評価

鉍さいけい酸質肥料、軽量気泡コンクリート粉末肥料、混合りん酸肥料、化成肥料、鉍さいマンガン肥料、成

形複合肥料, 液状複合肥料, 混合堆肥複合肥料及び配合肥料に質量分率 0.01 %～質量分率 0.5 %相当量の Ti 標準液を添加した試料を用いて, 鉍さいけい酸質肥料を除く肥料は湿式分解法, 鉍さいけい酸質肥料は硫酸水素アンモニウム融解法で分析した.

結果は Table 2 のとおり, 湿式分解法による回収率は, 92.9 %～99.5 %であり, 硫酸水素アンモニウム融解法による回収率は 95.1 %～98.2 %であった. いずれの結果も, 肥料等試験法<sup>2)</sup>で定めた真度(回収率)の目標の範囲内であった.

Table 2 Addition recovery tests

Sample	Method	Spike level (%) <sup>a)</sup>	Recovery <sup>b)</sup> (%)	RSD <sup>c)</sup> (%)	Criteria of the trueness <sup>d)</sup> (%)
Lightweight aerated concrete fertilizer		0.5	98.4	3.1	94～106
Mixed phosphate fertilizer		0.1	98.1	0.6	94～106
Chemical fertilizer		0.1	95.9	0.8	94～106
Slag manganese fertilizer	Wet digestion	0.2	99.5	1.0	94～106
Formed fertilizer	method	0.02	96.2	0.8	92～108
Liquid fertilizer		0.01	92.9	1.8	92～108
Mixed compost fertilizer		0.01	97.3	2.1	92～108
Mixed fertilizer		0.01	93.2	4.3	92～108
Slag silicate fertilizer	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	0.1	95.1	0.2	94～106
Slag silicate fertilizer	fusion method	0.2	98.2	0.8	94～106

a) Mass fraction

b) Mean value ( $n=3$ )

c) Relative standard deviation

d) Criteria of trueness (recovery) show in Testing Methods for Fertilizers

## 8) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を確認するため, 湿式分解法は混合りん酸肥料及び化成肥料, 硫酸水素アンモニウム融解法は鉍さいけい酸質肥料 2 点を用いて, Ti 濃度を 2 点併行で日を変えて 7 回試験を実施した. 得られた結果を Table 3 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 4 に示した.

湿式分解法については, 混合りん酸肥料及び化成肥料の Ti 濃度の平均値は質量分率 0.950 %及び 0.130 %, 併行相対標準偏差は 1.7 %及び 1.4 %, 中間相対標準偏差は 4.3 %及び 3.2 %であった.

硫酸水素アンモニウム融解法については, 鉍さいけい酸質肥料 1 及び 2 の Ti 濃度の平均値は質量分率 0.525 %及び 0.112 %, 併行相対標準偏差は 1.0 %及び 1.6 %, 中間相対標準偏差は 1.0 %及び 2.4 %であった.

この濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法<sup>2)</sup>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)の目安以内であった.



Table 3 Repeatability test results on different days (% (Mass fraction))

Sample	Method	Test day (factor)						
		1	2	3	4	5	6	7
Mixed phosphate fertilizer	Wet digestion	0.933	0.936	0.912	0.931	1.01	0.945	0.941
	method	0.944	0.939	0.958	0.943	1.02	0.940	0.942
Chemical fertilizer	Wet digestion	0.124	0.135	0.131	0.138	0.134	0.125	0.124
	method	0.122	0.133	0.134	0.134	0.131	0.121	0.129
Slag silicate fertilizer	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	0.530	0.535	0.526	0.521	0.524	0.522	0.530
	fusion method	0.520	0.523	0.520	0.531	0.519	0.524	0.528
Slag silicate fertilizer	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	0.112	0.107	0.113	0.110	0.110	0.112	0.112
	fusion method	0.111	0.109	0.118	0.113	0.112	0.116	0.112

Table 4 Repeatability and intermediate precision

Sample	Method	Total mean <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
			$s_r$ <sup>c)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$RSD_r$ <sup>d)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>e)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>f)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup> (%)
Mixed phosphate fertilizer	Wet digestion	0.950	0.013	1.7	3	0.031	4.3	4.5
Chemical fertilizer	method	0.130	0.002	1.4	3	0.006	3.2	4.5
Slag silicate fertilizer	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	0.525	0.005	1.0	3	0.005	1.0	4.5
Slag silicate fertilizer	fusion method	0.112	0.002	1.6	3	0.003	2.4	4.5

a)  $n=14$  (duplication  $\times 7$  days)

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability relative standard deviation

f) Intermediate standard

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate relative standard deviation

### 9) 定量下限等の確認

湿式分解法及び硫酸水素アンモニウム融解法の定量下限等を確認するため、家庭園芸用複合肥及び鉍さいけい酸質肥料を7点併行で試験を実施した結果を Table 5 に示した。平均値は質量分率 0.00416 % 及び質量分率 0.111 % であり、その標準偏差は質量分率 0.00033 % 及び質量分率 0.002 % であった。定量下限は標準偏差  $\times 10$ 、また、検出下限は標準偏差  $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$  として示される<sup>2), 8)</sup>ので、湿式分解法及び硫酸水素アンモニウム融解法による定量下限は質量分率 0.001 % 及び質量分率 0.02 %、検出下限は質量分率 0.0005 % 及び質量分率 0.008 % 程度と推定された。

肥料中において最も低い Ti の含有許容量は質量分率 0.004 % であり、いずれの分析法においても含有許容量に対して十分な定量下限を有していた。

Table 5 Estimation of the lower limit of quantitation and lower limit of detection of Ti

(%(Mass fraction))					
Sample	Method	Mean	$s_r$ <sup>a)</sup>	$LOQ$ <sup>b)</sup>	$LOD$ <sup>c)</sup>
Home garden-use mixed fertilizer	Wet digestion method	0.00399	0.00014	0.001	0.0005
Slag silicate fertilizer	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> fusion method	0.111	0.002	0.020	0.008

a) Repeatability standard deviation

b) Lower limit of quantitation ( $LOQ = s_r \times 10$ )

c) Lower limit of detection ( $LOD = s_r \times 2 \times t(n-1, 0.05)$ )

#### 4. まとめ

ICP-OES を用いた肥料中の Ti の分析法の単一試験室における妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

- (1) 検量線は 0.1 mg/L ~ 20 mg/L の濃度範囲で原点付近をとる直線性を示した。
- (2) 湿式分解法の方が乾式灰化法よりも高い分析値が得られたが、鉍さいけい酸質肥料を過塩素酸で加熱分解する際、激しい突沸が認められた。
- (3) 鉍さいけい酸質肥料の分析については、硫酸水素アンモニウム融解法の適用を検討した。試料採取量 1 g に硫酸水素アンモニウム 10 g を添加し、350 °C 以上の温度で 60 分間処理することにより十分に分解できた。
- (4) 硫酸水素アンモニウムの純度は 98.0 % 以上であれば、同等の結果が得られた。
- (5) 乾式灰化法と湿式分解法を検討したところ、湿式分解法の方が高い分析値が得られた。しかし、鉍さいけい酸質肥料においては、酸分解中に激しい突沸が認められたため、硫酸水素アンモニウム融解法を適用した。
- (6) 湿式分解法及び硫酸水素アンモニウム融解法は肥料分析法の分解方法と同等の分析値が得られた。
- (7) 真度を確認するため添加回収試験を実施した。湿式分解法は濃度 0.01 % (質量分率) ~ 0.5 % (質量分率) 相当量の Ti を添加した試料 8 点に対して分析した結果、平均回収率は 92.9 % ~ 99.5 % であった。硫酸水素アンモニウム融解法は濃度 0.1 % (質量分率) ~ 0.2 % (質量分率) 相当量の Ti を添加した試料 2 点に対して分析した結果、平均回収率は 95.1 % ~ 98.2 % であった。いずれの結果においても肥料等試験法に示されている目標以内であった。
- (8) 中間精度及び併行精度を確認した。湿式分解法は混合りん酸肥料及び化成肥料を用いて 2 点併行で日を変えて 7 回試験を実施した。Ti の平均値は 0.950 % (質量分率) 及び 0.130 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 1.7 % 及び 1.4 %、中間相対標準偏差は 4.3 % 及び 3.2 % であった。硫酸水素アンモニウム融解法は鉍さいけい酸質肥料 2 点を用いて 2 点併行で日を変えて 7 回試験を実施した。硫酸水素アンモニウムの Ti の平均値は、0.525 % (質量分率) 及び 0.112 % (質量分率)、併行相対標準偏差は 1.0 % 及び 1.6 %、中間相対標準偏差は 1.0 % 及び 2.4 % であった。こ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。
- (9) 湿式分解法及び硫酸水素アンモニウム融解法の定量下限は質量分率 0.001 % 及び質量分率 0.02 %、検出下限は質量分率 0.0005 % 及び質量分率 0.008 % と推定された。いずれの方法も含有許容量に対して十分な定量下限を有していた。

## 文 献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992)
- 2) 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/shikhenho\\_2016.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2016.pdf)>
- 3) 松本健:難溶解性物質の分解法, ふんせき, **2**, 60~66(2002)
- 4) 松本健, 北川真由美:硫酸水素アンモニウム融解による難溶性酸化セリウム(IV)の迅速分解と分析への応用, 分析化学, **47**, 491~495(1998)
- 5) 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**, 807~811(2001)
- 6) 松本健, 油野まゆみ:硫酸水素アンモニウム融解による難溶性タングステン化合物の迅速分解と分析への応用, 分析化学, **46**, 101~105(1997)
- 7) 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, ふんせき, **8**, 653~657(1994)
- 8) Codex:“Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009(2009)

## Determination of Titanium in Fertilizer using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Keisuke AOYAMA<sup>1</sup>

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

A single-laboratory validation study was conducted for the determination of titanium (Ti) in fertilizer products by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The fertilizer without the slag silicate fertilizer was heating and digested by HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, then was heating and digested by HClO<sub>4</sub>. As a result of 3 replicate analysis of 8 fertilizer samples spiked with Ti at 0.01 % ~ 0.5 % (mass fraction), the mean recoveries were 92.9 % ~ 99.5 %. Repeatability of Ti were 1.4 % ~ 1.7 %, intermediate precision of there were 3.2 % ~ 4.3 %. Minimum limit of quantification of there were estimated 0.001 % (mass fraction). The slag silicate fertilizer was heated with melted NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> over 350 °C. The slag silicate fertilizer was easy to bump when it was heating and digested by HClO<sub>4</sub>. But heating and digested by NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> prevented sample bumping. As a result of 3 replicate analysis of 2 fertilizer samples spiked with Ti at 0.1 % ~ 0.2 % (mass fraction), the mean recoveries were 95.1 % ~ 98.2 %. Repeatability of Ti was 1.0 % ~ 1.6 %, intermediate precision of there were 1.0 % ~ 2.4 %. Minimum limit of quantification of there were estimated 0.02 % (mass fraction). Those results indicated that the developed method was valid for the determination of Ti.

*Key words* titanium, wet digestion method, fusion method, ammonium hydrogen sulfate, ICP-OES

(Research Report of Fertilizer, **10**, 29-40, 2017)