

3 加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加

宮野谷杏¹, 天野忠雄¹, 八木寿治¹

キーワード 加里, 苦土, マンガン, 原子吸光法, 測定波長

1. はじめに

現在, フレイム原子吸光法において加里, 苦土を測定する際の測定波長は, 加里で 766.5 nm 及び 769.9 nm, 苦土で 285.2 nm が肥料等試験法¹⁾に記載されている. 加里や苦土は肥料中の有効成分として数%~数十%と多量に含まれることがあり, 現行の波長で高濃度領域を測定した場合には, 応答が検量線の直線範囲外になることがある. また, 原子吸光分析装置の補正方法によって感度が異なり, 所有する機器の最適な検量線測定範囲で測定ができるように試料液を調製する必要性が生じ, 高濃度の成分を含有する試料を測定する場合, 2 段階希釈操作を行うことがある. それに伴い, 希釈誤差やコンタミネーションが懸念され, さらに, 操作が煩雑になることにより分析結果を得るまでに時間を要している.

フレイム原子吸光法で測定可能なほとんどの元素は数種類の分析線を有しており, 分析線によって吸収感度が異なるため, 感度の低い波長を選択することにより, より高濃度の領域に検量線の直線範囲を得て測定することが可能となる. 肥料等試験法に未記載の測定波長としては, 加里で 404.4 nm, 苦土で 202.5 nm が原子吸光分析装置で設定可能である. いずれの波長においても, 現行の波長に比べ感度が低く高濃度試料であっても, 希釈倍率を低く抑えた測定が可能であると考えられる. また, 当該波長については他分野の分析法においても高濃度試料分析時の波長として掲載されている^{2, 3)}. さらに, 原子吸光分析装置の機種によっては, バーナー角度を調節することにより感度を低減しての分析ができないことから, このような機種には低感度の波長を選択することは有効であると考えられた.

そこで今回は, 現行の測定波長及び肥料等試験法に未記載の測定波長について, その検量線の直線領域を確認し, 各波長の分析法への適用性について判断するため, 単一試験室での妥当性確認を実施した. また, マンガンについても, 肥料等試験法に未記載の 403.1 nm は感度が低く, 他分野の分析法にも掲載されており^{4, 5)}同様の傾向があると考えられたため, マンガンも対象に追加し検討を行ったので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

市場に流通している肥料について, 今回の検討成分を含有するのべ 32 種類合計 114 点を用いた. 試料については, 目開き 500 μm (熔成りん肥及び鉍さいけい酸質肥料等については 212 μm) のふるいを通過するまで粉碎したものを分析に使用した. なお, 分析に用いた肥料は以下のとおりである.

(1) 加里: 化成肥料 10 点, 堆肥 3 点 (鶏糞, 豚糞, 馬糞), 下水汚泥肥料 2 点, し尿汚泥肥料 2 点, 汚泥発酵肥料 2 点, 乾燥菌体肥料 1 点, なたね油かす及びその粉末 1 点, 副産複合肥料 3 点, 配合肥料 7 点, 混合加里肥料 1 点, けい酸加里肥料 1 点, 液状複合肥料 1 点, 塩化加里 1 点, 硫酸加里 1 点, 重炭酸加里 1 点, 硫酸加里苦土 1 点及び指定配合肥料 1 点.

(2) 苦土: 化成肥料 9 点, 堆肥 4 点 (鶏糞, 豚糞, 馬糞, 牛糞), 加工家きんふん肥料 1 点, 下水汚泥肥料

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター

2点, し尿汚泥肥料2点, 汚泥発酵肥料1点, 副産複合肥料3点, 配合肥料6点, 混合加里肥料2点, けい酸加里肥料1点, 液状複合肥料2点, 硫酸加里苦土1点, 家庭園芸用複合肥料1点, 液状窒素肥料1点, 加工ほう素肥料1点, 硫酸苦土肥料1点, 腐植酸苦土肥料1点, 鉍さいけい酸質肥料4点, 混合りん酸肥料3点, 熔成けい酸りん肥2点, 加工鉍さいりん酸肥料1点, 熔成りん肥1点及び副産苦土肥料1点.

(3) マンガン: 化成肥料7点, 配合肥料4点, 液状複合肥料2点, 鉍さいけい酸質肥料1点, 混合りん酸肥料1点, 熔成けい酸りん肥1点, 加工鉍さいりん酸肥料1点, 鉍さいマンガン肥料1点, 混合微量要素肥料5点及び硫酸マンガン肥料1点.

2) 試薬等の調製

(1) カリウム標準液(K:1000 mg/L): 富士フィルム和光純薬 JCSS

(2) マグネシウム標準液(Mg:1000 mg/L): 富士フィルム和光純薬 JCSS

(3) マンガン標準液(Mn:100 mg/L): 富士フィルム和光純薬 JCSS

(4) 水: 水精製装置(Merck Millipore Elix Advantage 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水.

(5) 塩酸(JIS K 8180 に規定する試薬): 富士フィルム和光純薬 精密分析用

(6) 硝酸(JIS K 8541 に規定する試薬): 富士フィルム和光純薬 精密分析用

(7) 干渉抑制剤溶液 1: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー2000 mL にはかりとり, 少量の水を加え, 塩酸 105 mL を徐々に加え, 少時加熱し, 放冷後, 水を加えて 1000 mL とした. 加里の分析に用いた.

(8) 干渉抑制剤溶液 2: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 152.1 g をビーカー2000 mL にはかりとり, 少量の水を加えた後, 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. 苦土及びマンガンの分析に用いた.

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-2310 (偏光ゼーマン補正法, バックグラウンド補正有)

(2) 超遠心粉碎機: Retsch ZM-200

(3) 電子天びん: Sartorius CPA423S

(4) ホットプレート: 柴田科学 NP-6

(5) 上下転倒式恒温回転振り混ぜ機: 三喜製作所 RS-12

(6) 全量フラスコ: クラス A

(7) 全量ピペット: クラス A

(8) ろ紙3種

4) 分析方法

肥料等試験法¹⁾に記載されているフレイム原子吸光法による肥料中の加里, 苦土及びマンガンの測定波長のほか, 測定波長を変えた分析の実施にあたって, 試料溶液及び測定溶液の調製を肥料等試験法により行った. それぞれの成分に対する分析項目は Table 1 のとおりである. 測定は原子吸光分析装置により行い, 各成分における分析波長は Table 2 のとおりとした.

また, 本検討で用いた原子吸光分析装置の機種において推奨されている測定上限濃度を大幅に超える濃度では, キャピラリーチューブからバーナーヘッドまでの試料導入部・燃焼経路に塩が付着・残留することによる

吸光度の低下が認められたことから, 連続測定時に影響を与えない濃度で測定を実施した. なお, **3.3)** 測定波長間比較による真度の評価においては試料溶液分取量の違いから起因する吸光度への影響を避けるため, 同一の測定溶液を用い, それぞれの波長で測定した. その際, 波長間で感度差があることから, 肥料等試験法に記載されている現行の測定波長において, 測定溶液濃度が検量線の直線領域外となった高濃度試料については, 認証標準物質や外部精度管理試料を用いて検量線の適正性を確認しつつ二次曲線を用いて測定して比較することとした.

Table 1 Component and measurement

Component	Testing Methods for Fertilizers	The extraction method
Total potassium (T-K ₂ O)	4.3.1.a AAS ^{a)}	Incineration-aqua regia digestion
Citric acid-soluble potassium (C-K ₂ O)	4.3.2.a AAS	Citric acid solution - Rotational shaking (30 °C)
Water-soluble potassium (W-K ₂ O)	4.3.3.a AAS	Water - Rotational shaking
Total magnesium (T-MgO)	4.6.1.a AAS	Incineration-aqua regia digestion
Soluble magnesium (S-MgO)	4.6.2.a AAS	Hydrochloric acid (1+23) solution - Boiling
Citric acid-soluble magnesium (C-MgO)	4.6.3.a AAS	Citric acid solution - Rotational shaking (30 °C)
Water-soluble magnesium (W-MgO)	4.6.4.a AAS	Water - Boiling
Citric acid-soluble manganese (C-MnO)	4.7.2.a AAS	Citric acid solution - Rotational shaking (30 °C)
Water-soluble manganese (W-MnO)	4.7.3.a AAS	Water - Rotational shaking

a) Flame atomic absorption spectrometry

Table 2 Measurement wavelength of each element

Element	Measurement wavelength (nm)		
	1	2	3
K	766.5 ^{a)}	769.9 ^{a)}	404.4 ^{b)}
Mg	285.2 ^{a)}	202.5 ^{b)}	-
Mn	279.5 ^{a)}	280.1	403.1 ^{b)}

a) Measurement wavelength listed on Testing Methods for Fertilizers

b) Examined measurement wavelength

3. 結果及び考察

1) 検量線の直線性等の確認

肥料等試験法¹⁾では, 決定係数(r^2)が 0.99 以上であれば, その検量線を使用可能としているが, 精密な分析には 0.999 以上であることを推奨している.

各成分の測定波長における試料導入・燃焼経路への負担を考慮した検量線濃度範囲を Table 3 に示した. それぞれ検量線は上記の推奨基準を満たし, いずれも良好な直線性を示した(Figure 1~3).

肥料等試験法の別添, 試験法の妥当性確認手順には, 検量線を用いて定量下限を推定する方法が記載されている. そこで, 肥料等試験法に未記載の測定波長における検量線を用い, 回帰直線から推定した濃度ゼロ

におけるシグナルの標準偏差と検量線の傾きを用いて、定量下限の推定を行ったところ、加里(404.4 nm)は 3 $\mu\text{g/mL}$ 程度、苦土(202.5 nm)は 0.07 $\mu\text{g/mL}$ 程度、マンガン(403.1 nm)は 0.3 $\mu\text{g/mL}$ 程度であった。

なお、D2 補正型のようにバーナーヘッド周りに補正機構がない原子吸光分析装置では、バーナー角度が可変であることによる感度調整が可能なため、それらの機種における検量線濃度範囲はこの限りではないと考えられた。

Table 3 Concentration range of culibration curve

Measurement Wavelength (nm)	Element or component	Concentration range ($\mu\text{g/mL}$)
766.5	K	0 ~ 4
	K ₂ O	0 ~ 4.8
769.9	K	0 ~ 40
	K ₂ O	0 ~ 48
404.4	K	0 ~ 80
	K ₂ O	0 ~ 96
285.2	Mg	0 ~ 0.4
	MgO	0 ~ 0.6
202.5	Mg	0 ~ 3.2
	MgO	0 ~ 5.3
279.5	Mn	0 ~ 5
	MnO	0 ~ 6.4
403.1	Mn	0 ~ 15
	MnO	0 ~ 19

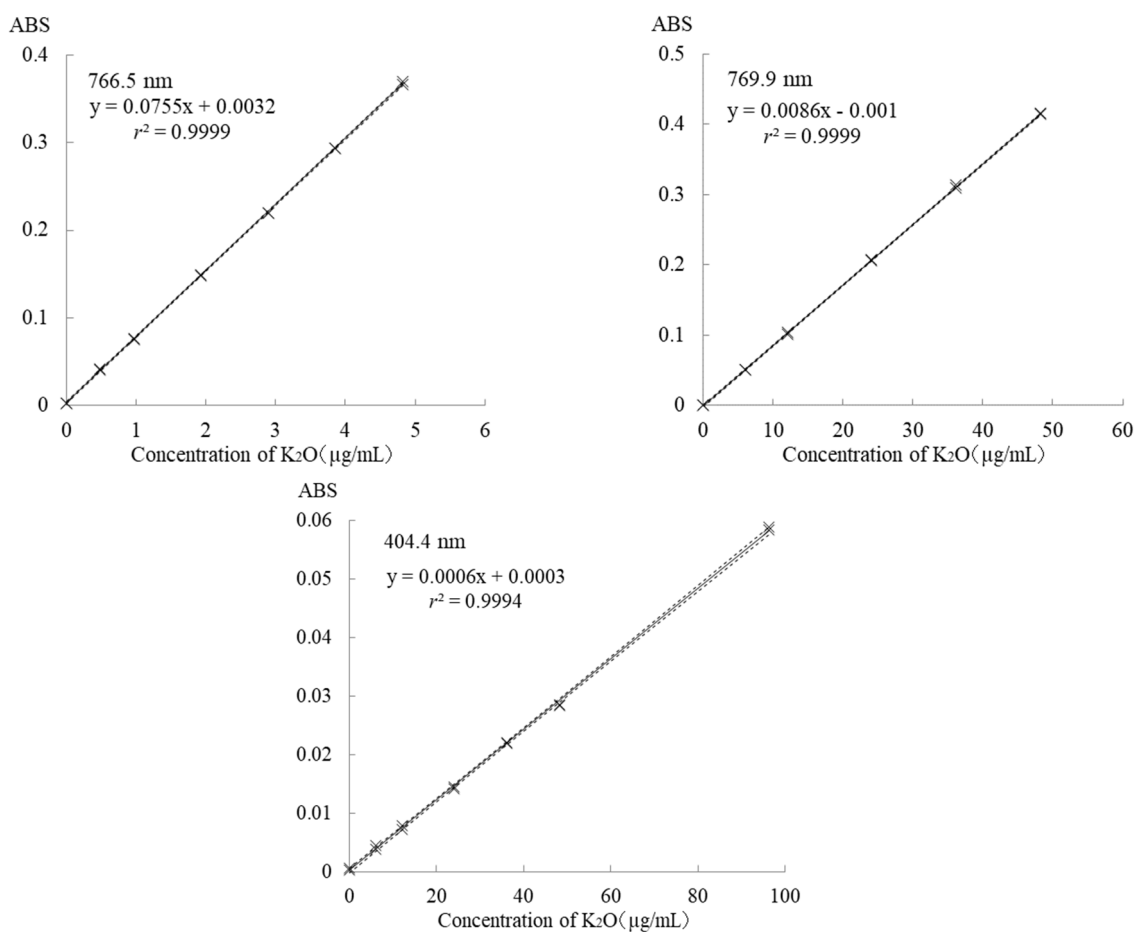


Figure 1 Example of calibration curve for potassium

Full line: Regression line

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

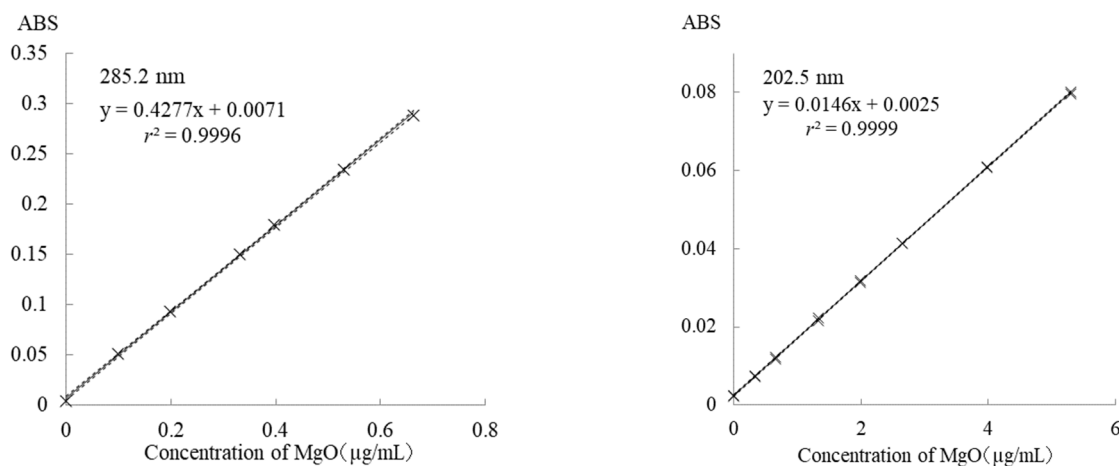


Figure 2 Example of calibration curve for magnesium

Full line: Regression line

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

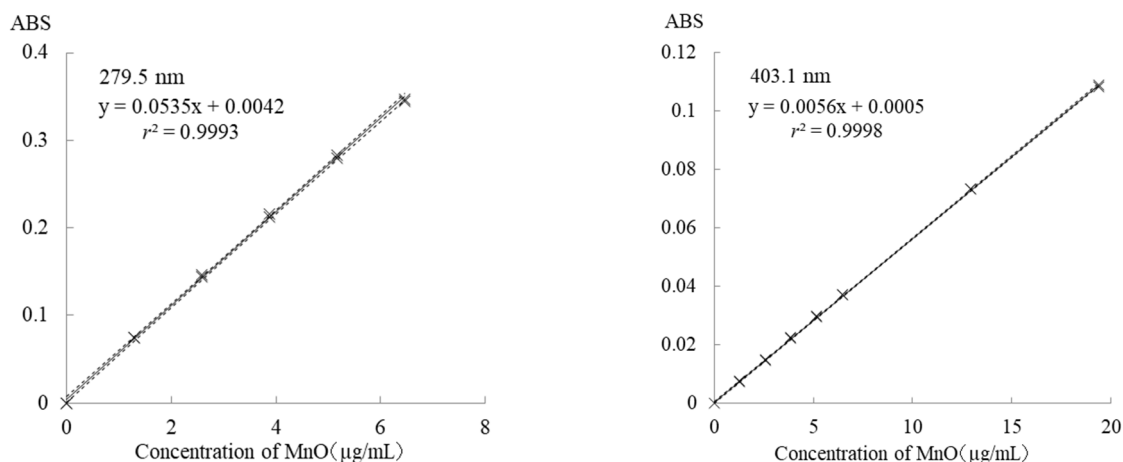


Figure 3 Example of calibration curve for manganese

Full line: Regression line

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

2) 認証標準物質等による真度の評価

肥料等試験法¹⁾に未記載の測定波長における定量値の適正性を確認するため、測定波長を K_2O は 404.4 nm, MgO は 202.5 nm, MnO は 403.1 nm として, $T-K_2O$, $C-K_2O$, $W-K_2O$, $C-MgO$, $C-MnO$ について肥料認証標準物質⁶⁾を用いて, 3 点併行により分析を実施した. 得られた結果を Table 4 に示した. いずれも平均値は認証値に対する警戒限界の範囲内であり, 肥料等試験法に示されている真度評価基準を満たしていた.

また, 適切な肥料認証標準物質がない $S-MgO$, $W-MgO$, $W-MnO$ については参考として外部精度管理試料^{7, 8)}を用いて, 2 点併行により試験を実施した. 得られた結果を Table 5 に示した. いずれも平均値は外部精度管理試験において満足と判定される範囲内であった.

Table 4 The estimation of trueness using certified reference materials

Component	Certified reference material	Type of fertilizer	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Certified value (%) ^{b)}	Warning limit range for the certified value (%) ^{b)}
$T-K_2O$	FAMIC-C-12-2	Composted sludge fertilizer	0.56	0.58	0.50 ~ 0.66
$C-K_2O$	FAMIC-A-17	Chemical fertilizer	13.75	13.96	13.53 ~ 14.39
$W-K_2O$	FAMIC-B-14	Chemical fertilizer	8.17	8.32	8.08 ~ 8.56
$C-MgO$	FAMIC-A-17	Chemical fertilizer	3.48	3.54	3.39 ~ 3.69
$C-MnO$	FAMIC-A-17	Chemical fertilizer	0.33	0.31	0.29 ~ 0.34

a) Mean value of parallel test ($n = 3$)

b) Mass fraction

Table 5 The estimation of trueness using proficiency test samples

Component	sample	Type of fertilizer	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Median (%) ^{b)}	Range evaluated as satisfaction (%) ^{b)}
S-MgO	Proficiency test sample in 2019	Silicate slug fertilizer	7.28	7.43	7.13 ~ 7.73
W-MgO	Proficiency test sample in 2015	Liquid compound fertilizer	1.20	1.15	1.07 ~ 1.23
W-MnO	Proficiency test sample in 2015	Liquid compound fertilizer	0.09	0.09	0.09 ~ 0.10

a) Mean value of parallel test ($n = 2$)

b) Mass fraction

3) 測定波長間比較による真度の評価

T-K₂O については試料 12 点, C-K₂O については試料 12 点, W-K₂O については試料 15 点, T-MgO については試料 12 点, S-MgO については試料 13 点, C-MgO については試料 12 点, W-MgO については試料 14 点, C-MnO については試料 12 点, W-MnO については試料 12 点を用いて, 肥料等試験法¹⁾に記載されている現行の測定波長を用いた分析値と, 未収載の測定波長を用いた分析値との相関及び本法の 95 %予測区間を回帰直線の周囲に描き Figure 4~6 に示した. また, 95 %信頼区間の傾き (b), 切片 (a) 及び回帰直線の相関係数 (r) を Table 6 に示した. 肥料等試験法では, 傾き (b) の 95 %信頼区間に 1 が含まれ, 切片 (a) の 95 %信頼区間に原点 (0) が含まれ, 相関係数 (r) が 0.99 以上を推奨している. Table 6 に示した結果のとおりすべての分析項目において推奨基準の範囲内であった. なお, それぞれの測定波長で測定した試料の測定溶液中濃度は加里で 9.37 $\mu\text{g/mL}$ ~61.9 $\mu\text{g/mL}$, 苦土で 0.84 $\mu\text{g/mL}$ ~2.41 $\mu\text{g/mL}$, マンガンで 1.24 $\mu\text{g/mL}$ ~8.45 $\mu\text{g/mL}$ であった.

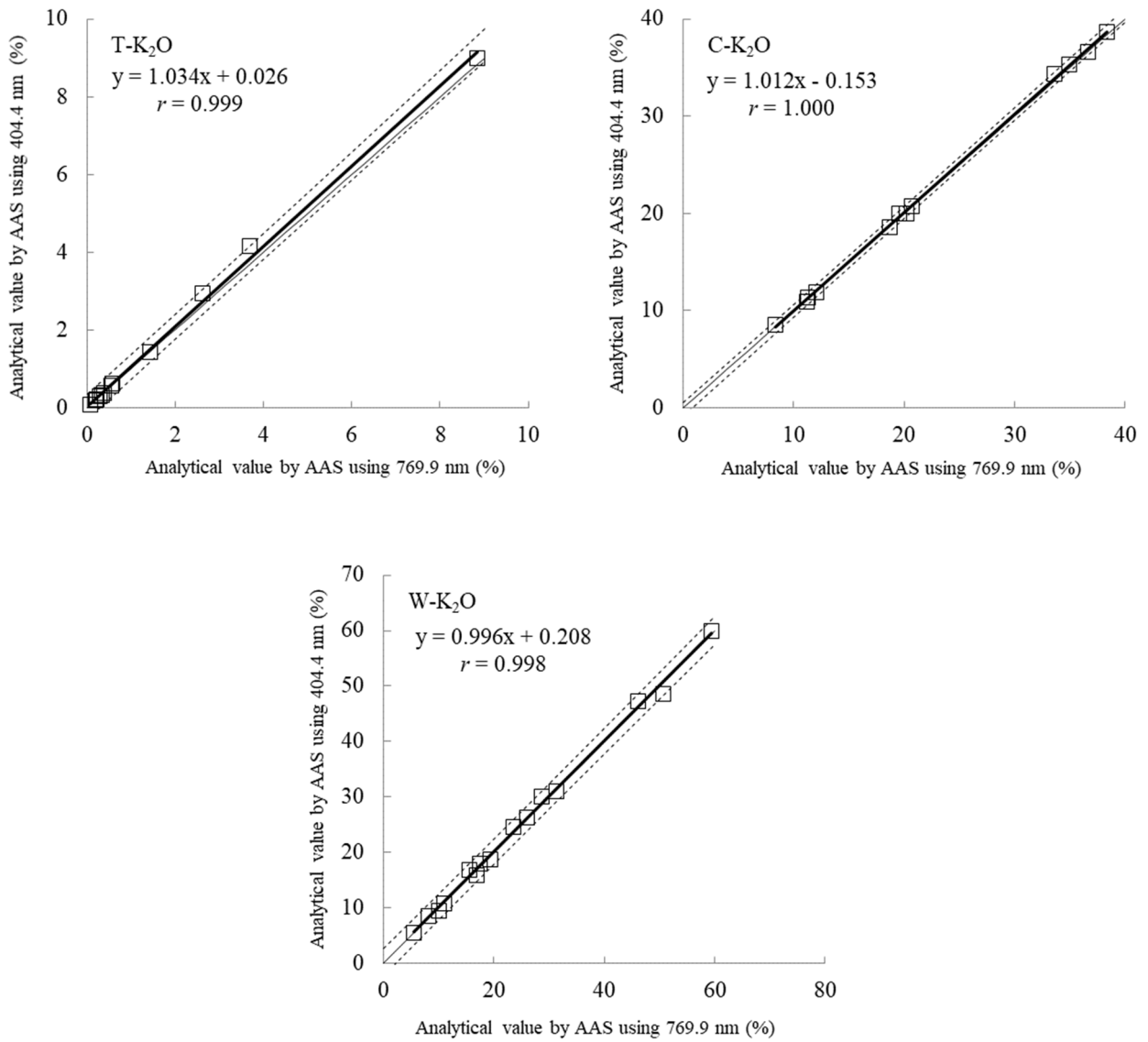


Figure 4 Comparison of analytical values by AAS using different measurement wavelengths for potassium

%: Mass fraction

Full line: Regression line

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

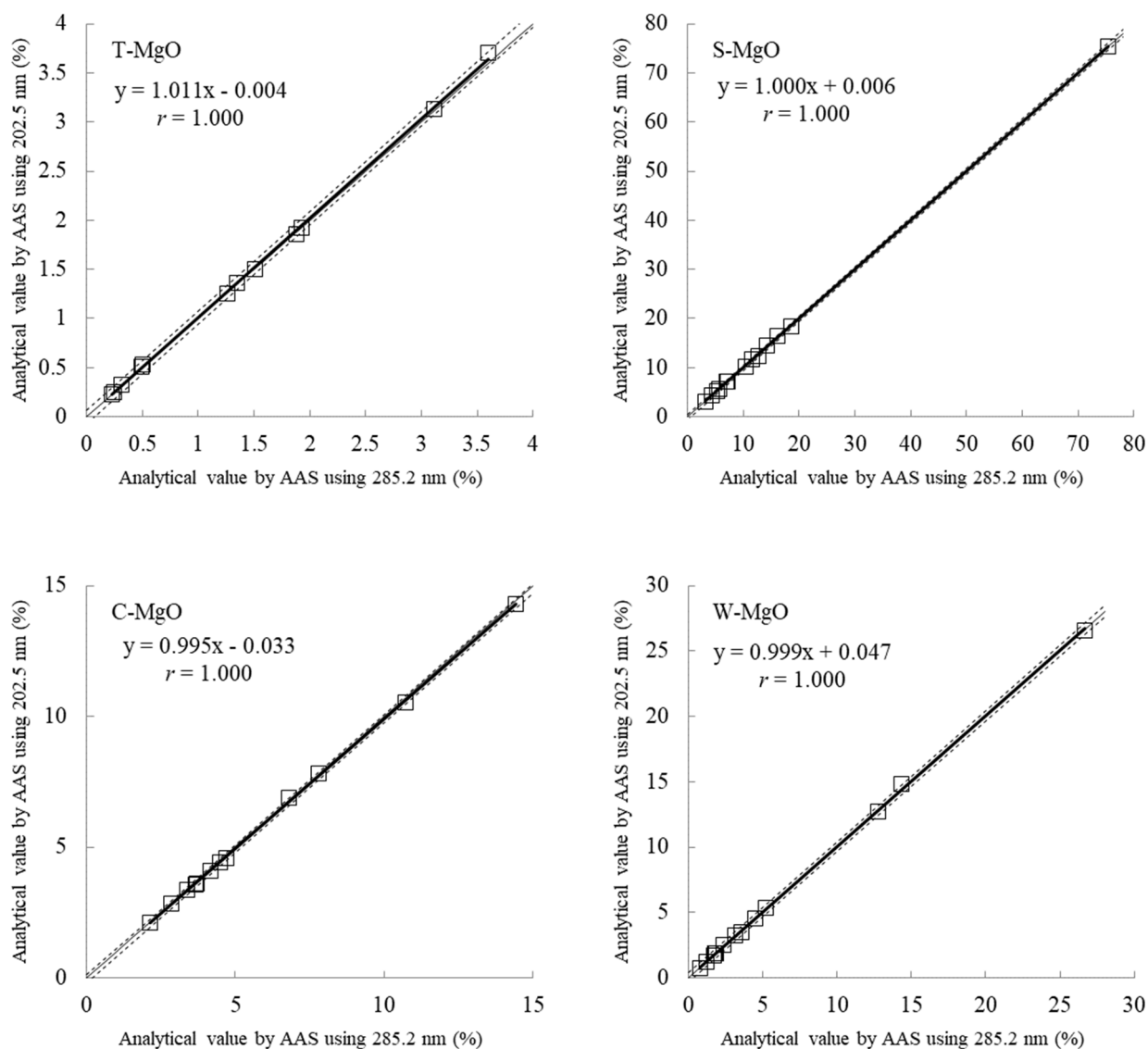


Figure 5 Comparison of analytical values by AAS using different measurement wavelengths for magnesium

%: Mass fraction

Full line: Regression line

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

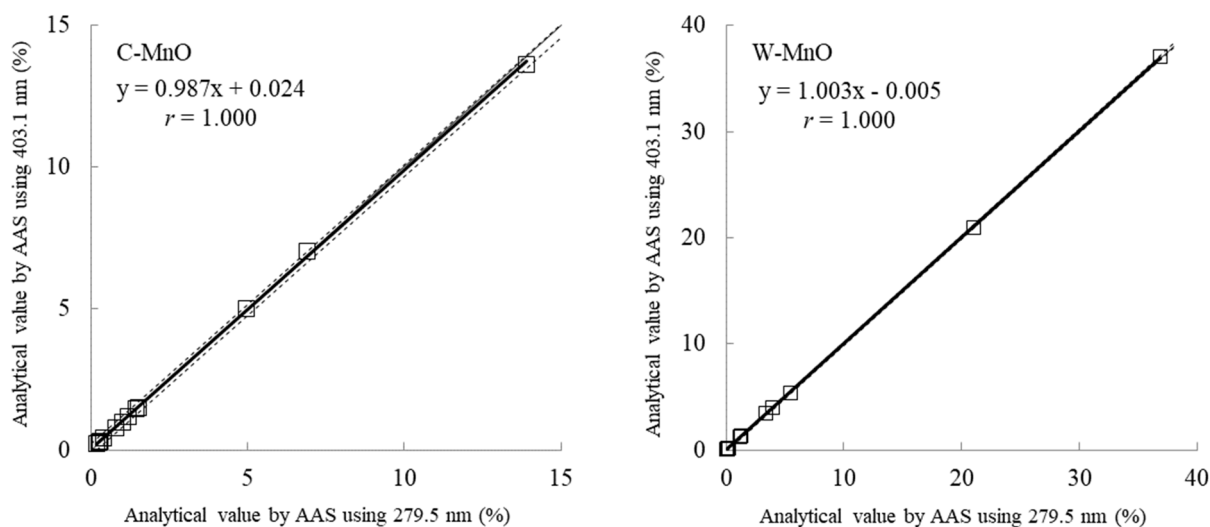


Figure 6 Comparison of analytical values by AAS using different measurement wavelengths for manganese
 %: Mass fraction
 Full line: Regression line
 Dotted lines: Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Table 6 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between measurement wavelength

Component	95 % confidence interval		Correlation coefficient (<i>r</i>)
	Inclination (<i>b</i>)	Intercept (<i>a</i>)	
T-K ₂ O	0.9980 ~ 1.069	-0.078 ~ 0.130	0.999
C-K ₂ O	0.9960 ~ 1.028	-0.546 ~ 0.239	1.000
W-K ₂ O	0.9609 ~ 1.032	-0.832 ~ 1.247	0.998
T-MgO	0.9942 ~ 1.029	-0.034 ~ 0.026	1.000
S-MgO	0.9924 ~ 1.008	-0.173 ~ 0.185	1.000
C-MgO	0.9829 ~ 1.007	-0.113 ~ 0.048	1.000
W-MgO	0.9865 ~ 1.012	-0.071 ~ 0.165	1.000
C-MnO	0.9735 ~ 1.000	-0.040 ~ 0.088	1.000
W-MnO	0.9997 ~ 1.007	-0.051 ~ 0.040	1.000

4) 併行精度及び中間精度の確認

2) 及び 3) において肥料等試験法¹⁾に定められた基準を満たした各波長について、本法の併行精度及び中間精度を確認するために、下水汚泥肥料, 化成肥料, 配合肥料, 塩化加里, 混合加里肥料, 混合りん酸肥料, 副産複合肥料, 液状複合肥料, 硫酸苦土肥料, 鉍さいマンガン肥料, 硫酸マンガン肥料を用いて各成分 2 濃度 2 点併行で 5 日間の反復分析を行った結果を Table 7 に, それらを基に一元配置分散分析を行って得られた統計解析結果を Table 8 に, それぞれ示した。

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。

Table 7 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation
(%(mass fraction))

Component	Sample	Test day					
		1	2	3	4	5	
T-K ₂ O	Sewage sludge fertilizer	0.380	0.373	0.397	0.396	0.376	
		0.368	0.362	0.372	0.377	0.372	
	Chemical fertilizer	11.6	11.4	11.4	11.8	11.3	
		11.2	11.1	11.5	11.7	11.6	
C-K ₂ O	Chemical fertilizer	8.23	8.61	8.23	8.53	8.19	
		8.39	8.65	8.13	8.65	7.99	
	Chemical fertilizer	36.0	38.2	34.5	37.9	36.4	
		36.5	38.1	35.1	37.7	35.8	
		Compound fertilizer	9.74	10.8	9.82	10.8	10.3
			10.0	11.0	9.95	10.8	10.1
W-K ₂ O	Potassium chloride	60.7	63.1	60.1	62.6	58.8	
		60.1	62.8	57.7	63.9	58.8	
		T-MgO	Sewage sludge fertilizer	0.235	0.216	0.223	0.208
0.233	0.221			0.239	0.192	0.224	
Chemical fertilizer	3.17		3.08	3.20	2.89	3.14	
	3.21		3.08	3.27	2.98	3.13	
S-MgO	Potassium fertilizer mixture	4.13	4.11	4.53	4.10	4.18	
		4.44	4.05	4.36	4.02	4.33	
	Phosphate fertilizer mixture	18.3	17.4	18.9	17.5	18.4	
		18.4	17.3	19.5	17.3	18.5	
C-MgO	Chemical fertilizer	2.89	2.88	2.96	2.67	2.68	
		2.88	2.87	2.88	2.69	2.71	
	Byproduct compound fertilizer	14.3	14.4	14.9	13.8	13.8	
		14.4	14.2	15.3	13.9	14.6	
W-MgO	Liquid compound fertilizer	1.59	1.65	1.64	1.58	1.64	
		1.54	1.61	1.64	1.58	1.63	
	Magnesium sulfate fertilizer	26.9	25.6	27.1	25.4	26.4	
		25.7	25.2	27.3	24.6	26.7	
C-MnO	Chemical fertilizer	0.826	0.689	0.780	0.796	0.798	
		0.826	0.681	0.787	0.802	0.800	
	Slag manganese fertilizer	15.0	14.7	14.5	14.4	14.4	
		14.8	14.6	14.3	14.2	14.3	
W-MnO	Chemical fertilizer	0.146	0.132	0.138	0.143	0.144	
		0.145	0.130	0.140	0.144	0.144	
	Manganese sulfate fertilizer	39.5	35.7	38.5	37.3	38.0	
		39.5	36.4	38.9	39.3	37.1	

Table 8 Statistical analysis of repeatability test

Component	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$2*CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$2*CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
T-K ₂ O	Sewage sludge fertilizer	0.377	0.011	3.0	6	0.011	3.0	9
	Chemical fertilizer	11.5	0.196	1.7	3	0.229	2.0	5
C-K ₂ O	Chemical fertilizer	8.36	0.097	1.2	4	0.252	3.0	7
	Chemical fertilizer	36.6	0.326	0.9	2	1.376	3.8	4
W-K ₂ O	Compound fertilizer	10.3	0.111	1.1	3	0.492	4.8	5
	Potassium chloride	60.9	0.886	1.5	2	2.223	3.7	4
T-MgO	Sewage sludge fertilizer	0.222	0.007	3.4	6	0.015	6.6	9
	Chemical fertilizer	3.12	0.036	1.2	4	0.119	3.8	7
S-MgO	Potassium fertilizer mixture	4.22	0.125	3.0	4	0.182	4.3	7
	Phosphate fertilizer mixture	18.1	0.201	1.1	3	0.798	4.4	5
C-MgO	Chemical fertilizer	2.81	0.027	1.0	4	0.117	4.2	7
	Byproduct compound fertilizer	14.4	0.283	2.0	3	0.506	3.5	5
W-MgO	Liquid compound fertilizer	1.61	0.021	1.3	4	0.038	2.4	7
	Magnesium sulfate fertilizer	26.1	0.489	1.9	2	0.953	3.7	4
C-MnO	Chemical fertilizer	0.779	0.004	0.5	6	0.055	7.0	9
	Slag manganese fertilizer	14.5	0.093	0.6	3	0.254	1.8	5
W-MnO	Chemical fertilizer	0.141	0.001	0.7	6	0.006	4.4	9
	Manganese sulfate fertilizer	38.0	0.734	1.9	2	1.407	3.7	4

a) Total average (test-days (5)×parallel test (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. まとめ

加里、苦土及びマンガンのフレイム原子吸光法の測定条件について、肥料等試験法¹⁾に未記載の測定波長の分析法への適用の可能性を検討するため、検量線の直線範囲の確認及び単一試験室における分析法の妥当性確認を実施したところ、次の結果を得た。

(1) 検量線を作成したところ、直線性については、加里の 766.5 nm は K₂O として 0 µg/mL ~4.8 µg/mL, 769.9 nm は 0 µg/mL ~48 µg/mL, 404.4 nm は 0 µg/mL ~96 µg/mL の範囲、苦土の 285.2 nm は MgO として 0 µg/mL ~0.6 µg/mL, 202.5 nm は 0 µg/mL ~5.3 µg/mL の範囲、マンガンの 279.5 nm は MnO として 0 µg/mL ~6.4 µg/mL, 403.1 nm は 0 µg/mL ~19 µg/mL の範囲において確認され、いずれも決定係数(r^2)が 0.999 以上であった。

(2) 真度確認のため、T-K₂O, C-K₂O, W-K₂O, C-MgO, C-MnO について肥料認証標準物質⁶⁾を用いて、3点併行により分析を実施した。いずれも平均値は認証値に対する警戒限界の範囲内であり、肥料等試験法に示されている真度評価基準を満たしていた。

また、肥料認証標準物質がない S-MgO, W-MgO, W-MnO については参考として外部精度管理試料^{6, 7)}を用いて、2点併行により分析を実施した。いずれも平均値は外部精度管理試験において満足と判定される範囲内であった。

(3) 真度確認のため、肥料等試験法に記載されている現行の測定波長と未記載の測定波長により、流通肥料で T-K₂O を含有する肥料 12 点、以下同様に C-K₂O 12 点、W-K₂O 15 点、T-MgO 12 点、S-MgO 13 点、C-MgO 12 点、W-MgO 14 点、C-MnO 12 点及び W-MnO 12 点をそれぞれ分析し、回帰分析による方法間比較を実施した。すべての成分において、回帰直線の傾きは 95 %信頼区間に 1 が含まれ、切片の 95 %信頼区間に 0 が含まれ、相関係数が 0.99 以上であり、肥料等試験法に示されている推奨基準を満たしていた。

(4) 中間精度及び併行精度を推定するため、各 2 種類の試料を用い、2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った結果、肥料等試験法に示されている併行精度及び中間精度の目安の許容範囲内であった。

以上の妥当性確認の結果から、肥料等試験法に現在記載されている原子吸光法(加里, 苦土及びマンガン)に、今回検討した測定波長の適用は可能であることを確認した。

文 献

- 1) 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 (2020)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2020.pdf >
- 2) 文部科学省: 日本食品標準成分表 2015 年版(七訂) 分析マニュアル (2015)
< https://www.mext.go.jp/component/a_menu/science/detail/_icsFiles/afiedfile/2016/03/25/1368932_02_1.pdf >
- 3) 地方独立行政法人北海道立総合研究機構 農業研究本部: 土壌・作物栄養診断のための分析法 2012 (2012)
< <https://www.hro.or.jp/list/agricultural/center/bunseki2012/4.pdf> >
- 4) JIS H 1055 銅及び銅合金中のマンガ定量方法 (2003)
- 5) JIS G 1257-1 鉄及び鋼—原子吸光分析方法—第 1 部: マンガン定量方法—酸分解フレイム法 (2013)
- 6) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) : 肥料認証標準物質の配布申請手続き
< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub6.html> >
- 7) 伊藤浩平, 長谷川正憲, 藤田敏史, 千田正樹, 平原稔夫, 筒井久司, 神川孝文, 八木啓二, 白井裕治, 今川俊明: 2015 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, **9**, 110-135 (2016)
- 8) 秋元里乃, 白澤優子, 恵智正宏, 白井小枝, 井上直, 小堀拓也, 加藤まどか, 引地典雄: 2019 年度 全国共通試料を用いた肥料の外部精度管理試験成績の解析, 肥料研究報告, **13**, 168-187 (2020)

Addition of Measurement Wavelength for Flame Atomic Absorption Spectrophotometry of Potassium, Magnesium and Manganese

MIYANOYA Kyo¹, AMANO Tadao¹, YAGI Toshiharu¹

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

For the flame atomic absorption spectrophotometry (AAS) of potassium, magnesium and manganese using the current measurement wavelengths (K 766.5 nm and 769.9 nm, Mg 285.2 nm and Mn 279.5 nm) listed on the Testing Methods of Fertilizers. We examined multiple new measurement wavelengths (K 404.4 nm, Mg 202.5 nm and Mn 403.1 nm) not listed on that. We confirmed the linear region of the calibration curve, and validated the analytical method in a single laboratory. The concentration range of the calibration curve for potassium (as K₂O) was 0 µg/mL to 4.8 µg/mL at 766.5 nm, 0 µg/mL to 48 µg/mL at 769.9 nm and 0 µg/mL to 96 µg/mL at 404.4 nm. The concentration range of the calibration curve for magnesium (as MgO) was 0 µg/mL to 0.6 µg/mL at 285.2 nm and 0 µg/mL to 5.3 µg/mL at 202.5nm. The concentration range of the calibration curve for manganese (as MnO) was 0 µg/mL to 6.4 µg/mL at 279.5 nm and 0 µg/mL to 19 µg/mL at 403.1 nm. All calibration curve had a coefficient of determination (r^2) of 0.999 or higher. In order to confirm the accuracy, parallel tests ($n=3$) were conducted on T-K₂O, C-K₂O, W-K₂O, C-MgO and C-MnO using certified reference materials. In all cases, the mean values were within warning limit range for the certified value. For S-MgO, W-MgO and W-MnO, which do not have certified reference materials, parallel tests ($n=2$) were conducted using proficiency test samples. In all cases, the mean values were within the range evaluated as satisfaction. In order to confirm the accuracy, 12-15 samples that contain T-K₂O, C-K₂O, W-K₂O, T-MgO, S-MgO, C-MgO, W-MgO, C-MnO and W-MnO respectively were analyzed using the current measurement wavelength and the new measurement wavelength, the analytical value were compared. As a result, we confirmed the equivalence between the analytical values of the two measurement wavelengths. Line of regression and correlation coefficient; T-K₂O ($r = 0.999, y = 0.026 + 1.034x$), C-K₂O ($r = 1.000, y = -0.153 + 1.012x$), W-K₂O ($r = 0.998, y = 0.208 + 0.996x$), T-MgO ($r = 1.000, y = -0.004 + 1.011x$), S-MgO ($r = 1.000, y = 0.006 + 1.000x$), C-MgO ($r = 1.000, y = -0.033 + 0.995x$), W-MgO ($r = 1.000, y = 0.047 + 0.999x$), C-MnO ($r = 1.000, y = 0.024 + 0.987x$), W-MnO ($r = 1.000, y = -0.005 + 1.003x$). Intermediate precision and repeatability were estimated by duplicate test per 5 tests on different days using two analytical samples of different concentration respectively. As a result, repeatability relative standard deviations (RSD_r) and intermediate relative standard deviations ($RSD_{I(T)}$) were within the tolerance of repeatability and intermediate precision of the Testing Methods for Fertilizers. Those results indicated that AAS using the new measurement wavelength was valid for the determination of potassium, magnesium and manganese in fertilizers.

Key words Potassium, Magnesium, Manganese, Flame atomic absorption spectrometry, Measurement wavelength

(Research Report of Fertilizer, **14**, 25-38, 2021)