

# Application News

## No. L513

高速液体クロマトグラフィー  
High Performance Liquid Chromatography

### 肥料中の亜硝酸及び硫青酸化物 (チオシアン酸アンモニウム) の分析

Analysis of Nitrous Acid and Ammonium Thiocyanate in Fertilizers

農地に散布された窒素肥料は、硝酸性窒素や亜硝酸性窒素に変化し、地下水や河川水に溶けだして地下水を汚染します。硝酸性・亜硝酸性窒素が飲料水などに多く含まれていると、血液の酸素運搬能力を阻害するメトヘモグロビン血症を引き起こし、特に外国では乳児が死亡した例もあるなど、人の健康を害するおそれがあります。

また、亜硝酸および硫青酸化物（以下、チオシアン酸アンモニウム）は、肥料中に高濃度で存在すると植物の生育の害となるため、肥料取締法に基づく普通肥料の公定規格<sup>1)</sup>によって、含有を許される有害成分の最大量（含有許容量）が規定されています。

ここでは、独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）監修の肥料等試験法（2016）に掲載された試験法（5.8.b と 5.9.a）<sup>2)</sup> に準拠して、HPLC による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの同時分析例をご紹介します。

A. Uchida

#### 標準溶液の分析

Analysis of Standard Solution

分析条件を Table 1 に示します。また、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの混合標準溶液（各 20 mg/L）のクロマトグラムを Fig. 1 に示します。移動相の調製方法の詳細は試験法<sup>2)</sup> を参照ください。標準溶液は水で溶解・希釈して調製しました。分析カラムには NH2 カラムを使用しました。

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

System	: Prominence
Column	: Shodex Asahipak NH2P-50 4E (250 mm L. × 4.6 mm I.D., 5 μm)
Guard Column	: Shodex Asahipak NH2P-50G 4A (10 mm L. × 4.0 mm I.D., 5 μm)
Mobile Phase	: (Sodium) phosphate buffer containing sodium perchlorate
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Detection	: UV-VIS detector (SPD-20AV) at 210 nm
Injection Vol.	: 10 μL

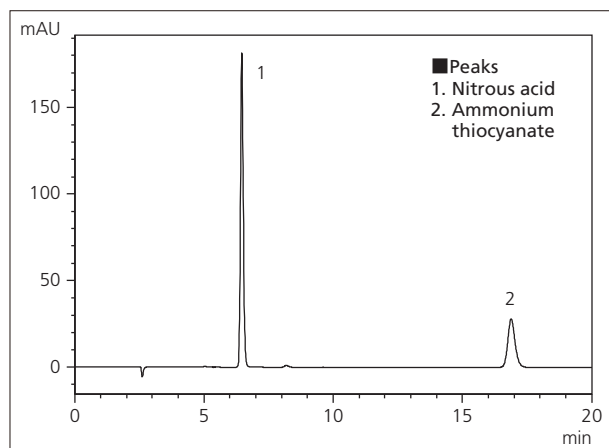


Fig. 1 標準溶液（各 20 mg/L）のクロマトグラム  
Chromatogram of Standard Mixture (20 mg/L each)

#### 検量線の直線性

Linearity of Calibration Curves

Fig. 2 に Table 1 の条件で分析した亜硝酸およびチオシアン酸アンモニウムの検量線を示します。検量線の範囲は 1 - 20 mg/L です。いずれの場合も、寄与率（R<sup>2</sup>）は 0.9999 以上と良好な直線性が得られました。

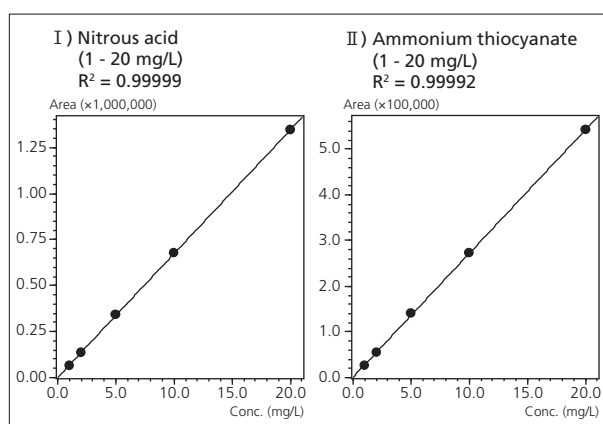


Fig. 2 検量線の直線性  
Linearity of Calibration Curves  
I) Nitrous acid (1 - 20 mg/L),  
II) Ammonium thiocyanate (1 - 20 mg/L)

#### 再現性

Repeatability

検量線の最低濃度である 1 mg/L の 1/10 に相当する 0.1 mg/L で、6 回繰り返し分析における保持時間とピーク面積の相対標準偏差（% RSD）を Table 2, 3 に示します。保持時間、ピーク面積ともに良好な再現性が得られました。

Table 2  
亜硝酸のピーク面積および保持時間の再現性  
Repeatability of Retention Time and Peak Area of Nitrous Acid

	R.T. (min)	Area
1st	6.452	6,752
2nd	6.452	6,801
3rd	6.450	6,722
4th	6.452	6,794
5th	6.452	6,727
6th	6.451	6,823
Ave.	6.452	6,770
%RSD	0.012	0.62

Table 3  
チオシアン酸アンモニウムのピーク面積および保持時間の再現性  
Repeatability of Retention Time and Peak Area of Ammonium Thiocyanate

	R.T. (min)	Area
1st	16.868	2,551
2nd	16.870	2,534
3rd	16.882	2,524
4th	16.881	2,519
5th	16.885	2,546
6th	16.868	2,553
Ave.	16.876	2,538
%RSD	0.046	0.57

## ■肥料中の亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムの分析

Analysis of Nitrous Acid and Ammonium Thiocyanate in Fertilizers

肥料の前処理方法を Fig. 3 に示します。試料が粉状か液状か、また抽出液の pH によって、前処理方法が異なります。分析試料（肥料）に、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムを標準添加して Fig. 3 に従って前処理を行い<sup>3) 4)</sup>、分析した結果を Fig. 4 に示します。

肥料等試験法（2016）には、チオシアン酸アンモニウムの分析方法としてイオンクロマトグラフを用いた方法（5.8.a）も収載されています。しかしこの方法は溶離液が複雑なため、ベースライン安定化に時間がかかります。また、複数のシステムピークが出現し、チオシアン酸アンモニウムの溶出位置と近い点も課題でしたが、今回の方法では肥料中の夾雑成分とも良好に分離できていることが分かります。

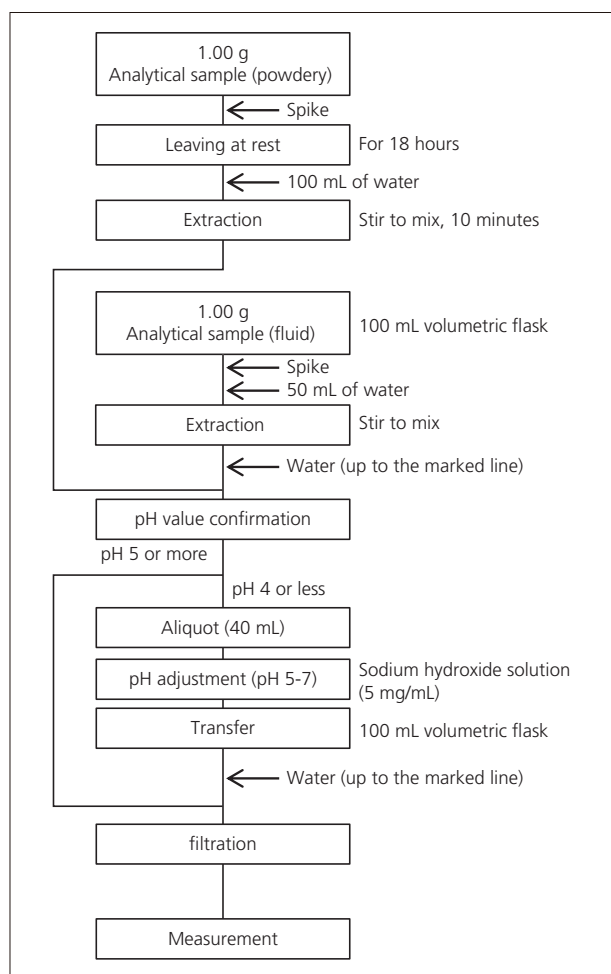


Fig. 3 前処理方法  
Pretreatment

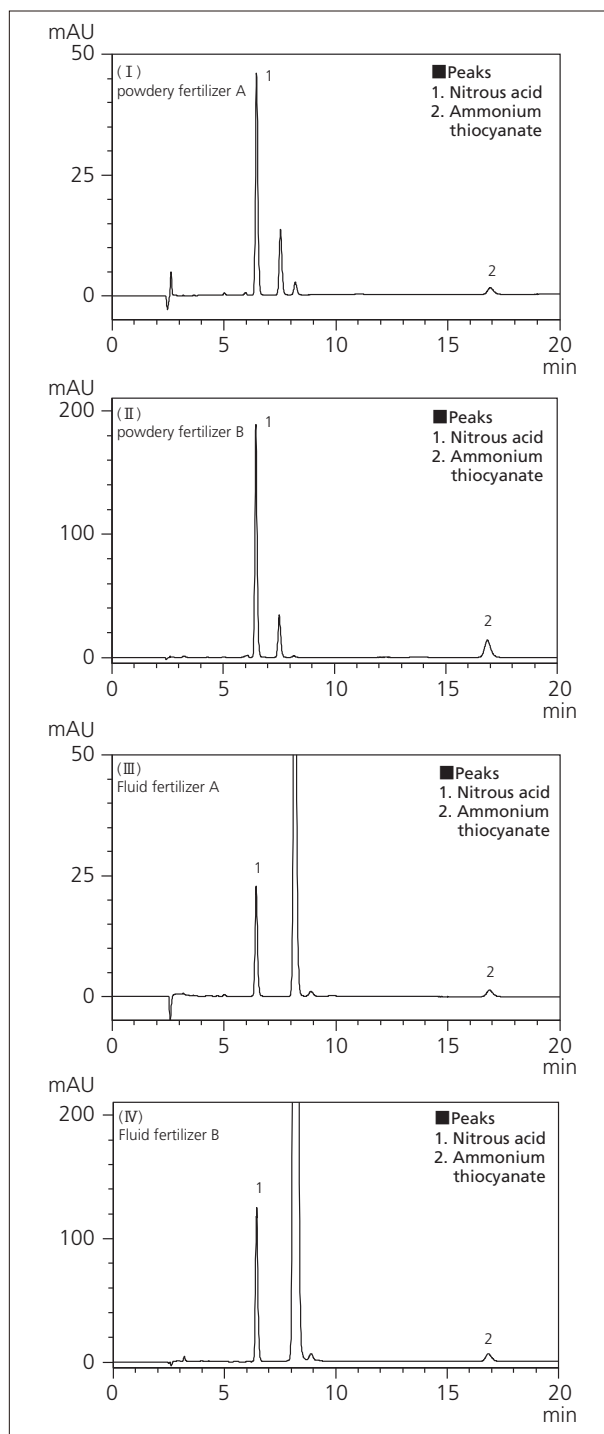


Fig. 4 試料溶液のクロマトグラム  
(I) 粉状肥料 A (II) 粉状肥料 B (III) 液状肥料 A  
(IV) 液状肥料 B  
Chromatograms of Fertilizers  
(I) Powdery Fertilizer A (II) Powdery Fertilizer B  
(III) Fluid Fertilizer A (IV) Fluid Fertilizer B

### 参考文献

- 1) 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，昭和 61 年 2 月 22 日，農林水産省告示第 284 号，最終改正 平成 28 年 3 月 30 日 農林水産省告示第 884 号 施行 平成 28 年 4 月 1 日
- 2) 肥料等試験法（2016），独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）：< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho\\_2016.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2016.pdf) >
- 3) 長谷川正憲，木村康晴：高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）の測定－共同試験成績－，肥料研究報告，8，70～78（2015）
- 4) 伊藤浩平，木村康晴，長谷川正憲，白井裕治：高速液体クロマトグラフ法を用いた肥料中の亜硝酸およびチオシアン酸塩の同時測定，日本土壌肥科学雑誌，87（3），120～124（2016）

株式会社 島津製作所 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2016年8月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。