

1 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法

杉村 靖¹

キーワード 振とう恒温水槽, く溶性主成分, 肥料, 単一試験室の妥当性確認

1. はじめに

肥料等試験法¹⁾及び肥料分析法²⁾に定められている上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出方法は肥料以外の分析法には用いられてはいないこと, 更に恒温上下転倒式回転振り混ぜ機は特注品であることから, 近年, 各方面からこれらの装置を用いない抽出方法の確立について要望が寄せられている. これらの抽出装置は水溶性主成分, く溶性主成分, 可溶性けい酸, 水溶性効果発現促進材等に用いられており, 順次汎用的な機器を用いた抽出方法を検討することとし, 既に水溶性主成分について簡易的抽出方法³⁾及び垂直往復振とう機を用いた抽出方法⁴⁾を報告した.

今回は, 肥料中のく溶性りん酸 (C-P₂O₅), く溶性加里 (C-K₂O), く溶性苦土 (C-MgO), く溶性マンガン (C-MnO) 及びく溶性ほう素 (C-B₂O₃) を対象として振とう恒温水槽を用いた抽出方法を検討したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

分析用試料として, いずれも流通している加工りん酸肥料, 副産りん酸肥料, 混合りん酸肥料, 化成肥料, 配合肥料, 副産複合肥料, ほう酸塩肥料, 熔成ほう素肥料, 混合微量要素肥料及び指定配合肥料を, 目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕したものを用いた. また, 同様に熔成りん肥, 鉍さいけい酸質肥料, 水酸化苦土肥料及び鉍さいマンガン肥料を, 目開き 212 μm のふるいを全通するまで粉砕したものを用いた.

2) 試薬

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水を使用した.
- (2) 塩酸: JIS K 8180 に規定する試薬.
- (3) 硝酸: JIS K 8541 に規定する試薬.
- (4) くえん酸溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とした.
- (5) エチレンジアミン四酢酸塩溶液: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とした.
- (6) 酢酸アンモニウム溶液: JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし, 硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1 に調整した.
- (7) アズメチン H 溶液: アズメチン H 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 2 g に水を加え, 35 °C~40 °C に加温して溶かし, 冷却後水を加えて 100 mL とした.
- (8) りん酸標準液 (P₂O₅ 10 mg/mL): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2

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

時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加えた。

(9) リン酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)：リン酸標準液(P_2O_5 10 mg/mL) 50 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加えた。

(10) カリウム標準液(K_2O 1 mg/mL)：カリウム標準液(K 1000 mg/L) (関東化学;JCSS)を使用した。

(11) マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL)：マグネシウム標準液(Mg 1000 mg/L) (関東化学;JCSS)を使用した。

(12) マンガン標準液(MnO 1 mg/mL)：マンガン標準液(Mn 100 mg/L) (関東化学;JCSS)を使用した。

(13) ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/mL)：JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加えた。

(14) ほう素標準液(B_2O_3 0.05 mg/mL)：ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで水を加えた。

(15) 発色試薬溶液：JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定するセモリブデン酸六アンモニウム四水和物 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とした。

(16) 干渉抑制剤溶液(加里測定用)：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。

(17) 干渉抑制剤溶液(苦土及びマンガン測定用)：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。

3) 器具及び装置

(1) 電子天びん：sartorius CPA423S

(2) 振とう恒温水槽：タイテック MM-10(ツメクランプ CF-0250 を用い全量フラスコ 250 mL を水面に対して垂直に固定した)

(3) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機：三喜製作所 RS-12

(4) ホットプレート：柴田科学 NP-6, ADVANTEC HTP552AA

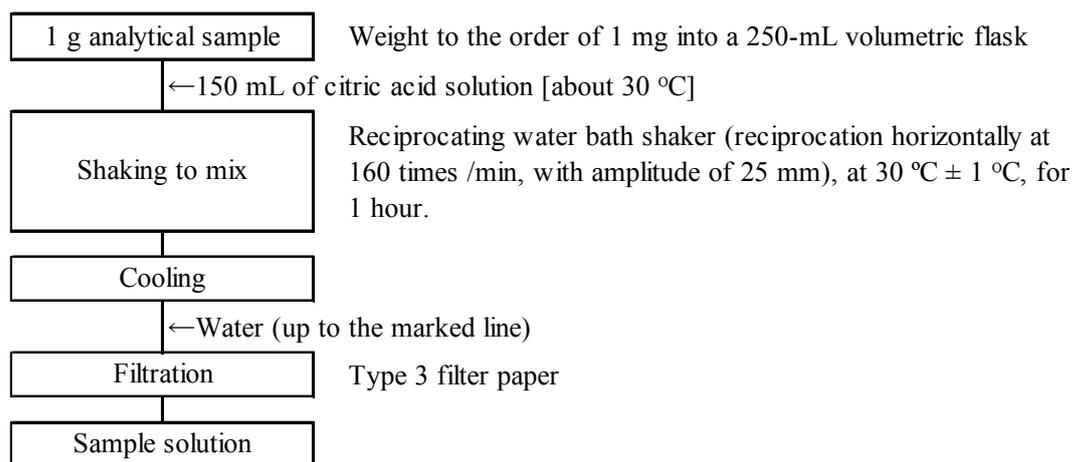
(5) 分光光度計：島津製作所 UVmini-1240

(6) 原子吸光分析装置：日立ハイテクノロジーズ Z-2310

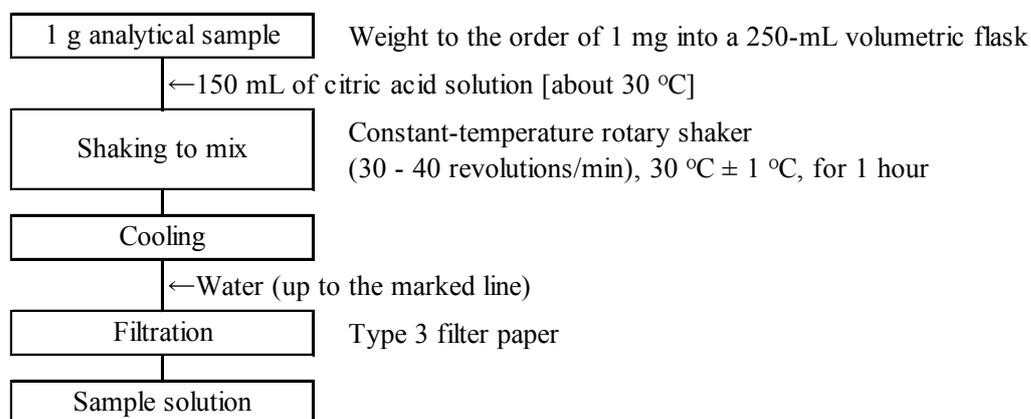
4) 分析方法

試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れ、約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30 °C の振とう恒温水槽で 1 時間振り混ぜ放冷した後標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し試料溶液とした(Scheme 1)。また、方法間比較による真度の評価に使用した従来の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出手順を Scheme 2 に示した。

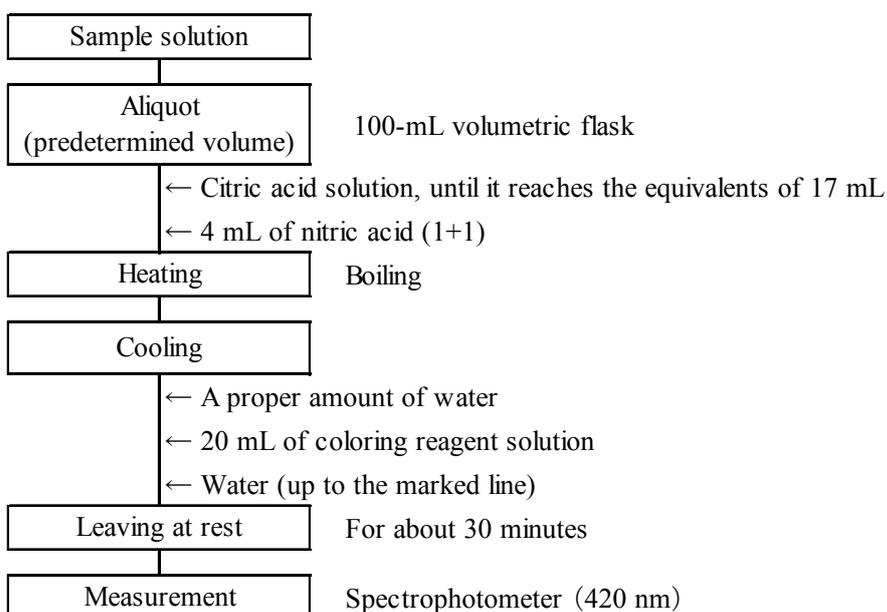
これらの試料溶液について、く溶性りん酸(C- P_2O_5)はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(Scheme 3 及び Scheme 4)、く溶性加里(C- K_2O)、く溶性苦土(C-MgO)及びく溶性マンガン(C-MnO)は原子吸光法(Scheme 5)、く溶性ほう素(C- B_2O_3)はアゾメチン H 法(Scheme 6)の手順でそれぞれ測定した。

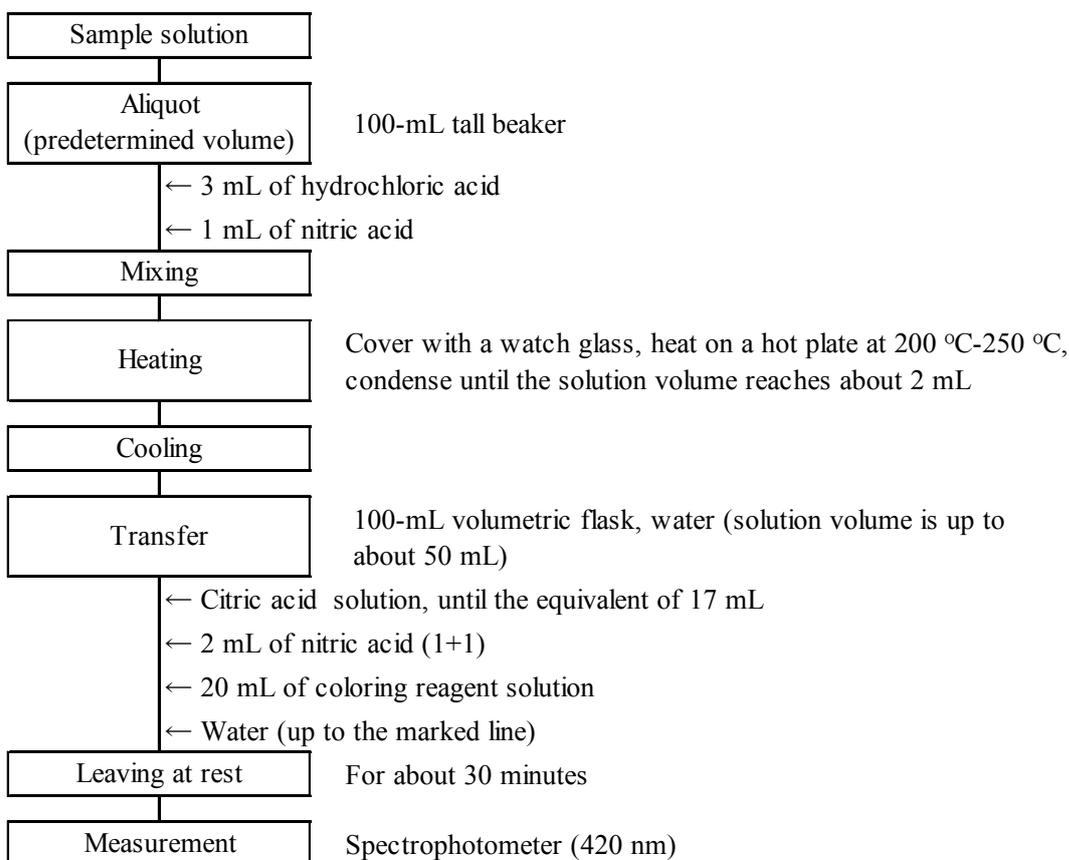


Scheme 1 The flow sheet of extraction procedure using reciprocating water bath shaker

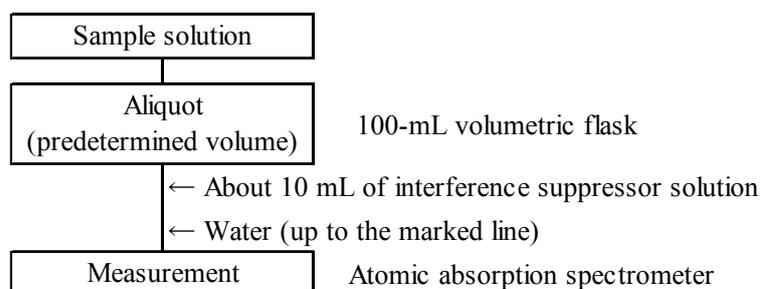


Scheme 2 The flow sheet of extraction procedure using constant-temperature rotary shaker

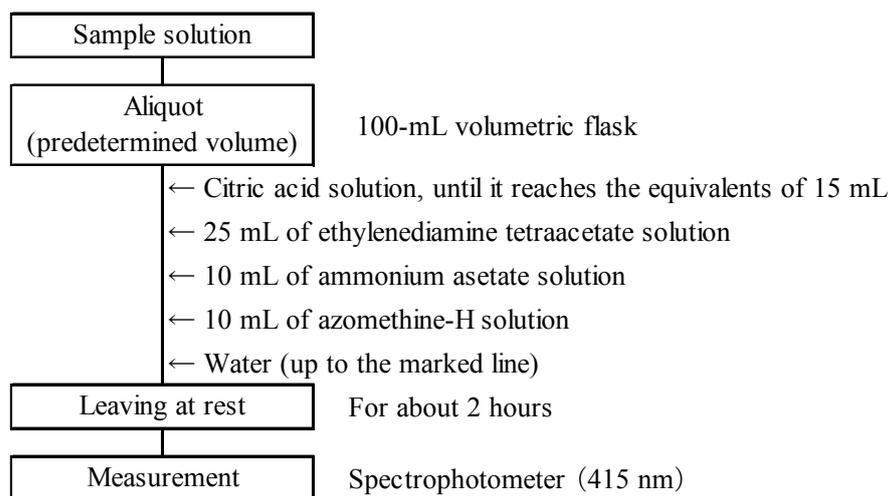
Scheme 3 The flow sheet for citrate soluble phosphoric acid (C-P₂O₅)



Scheme 4 The flow sheet for citrate soluble phosphoric acid (C-P₂O₅)
in fertilizer containing phosphite



Scheme 5 The flow sheet for citrate soluble potassium (C-K₂O) and
citrate soluble magnesium (C-MgO) and citrate soluble manganese (C-MnO)

Scheme 6 The flow sheet for citrate soluble boron (C-B₂O₃)

3. 結果

1) 振とう恒温水槽の機器設定の確認

市販されている振とう恒温水槽は、振とう回数、振幅などが調節できるもの、固定のものなど様々な仕様のものであるため、抽出が可能な設定条件について確認した。

抽出容器へのサンプル固着が発生しやすい熔成りん肥及び鉍さいマンガ肥料を用いて、3点併行で抽出を行い全量プラスコへのサンプル固着の状況を Table 1 に示した。また、確認のため、く溶性りん酸(C-P₂O₅)、く溶性苦土(C-MgO)及びく溶性マンガ(C-MnO)について定量したところ、固着があったことが確認された設定条件下ではいずれも低値となることを確認した。この結果から、振とう恒温水槽の振とう回数条件が 160 往復/分の場合、振幅 20 mm 以上の条件であれば十分な抽出が可能と推測されたが、検討に当たって振とう恒温水槽の設定を振とう回数 160 往復/分、振幅 25 mm とし余裕を持たせた条件に仮設定した。確認のため、当該条件において固着の状況の確認したところ、固着は認められなかった。振とう恒温水槽の振とう回数 160 往復/分の条件における振幅ごとの平均定量値を Fig. 1 に示した。

さらに、当該条件における抽出を確認するため、メディアンが既知の鉍さいけい酸質肥料 3 点を用いて、く溶性苦土(C-MgO)について定量した結果を Table 2 に示した。いずれも z スコアが 2 以下であり十分満足する結果であった。

この結果から、今回の検討において、振とう恒温水槽の振とう回数及び振幅の機器設定をそれぞれ 160 往復/分、25 mm とすることとした。

Table 1 Solidification situation of sample by visual check

Shaking amplitude (mm)	Shaking frequency (times/min)		
	120	140	160
40	formed	unformed	unformed
30	—	formed	unformed
20	—	formed	unformed
10	—	formed	unformed

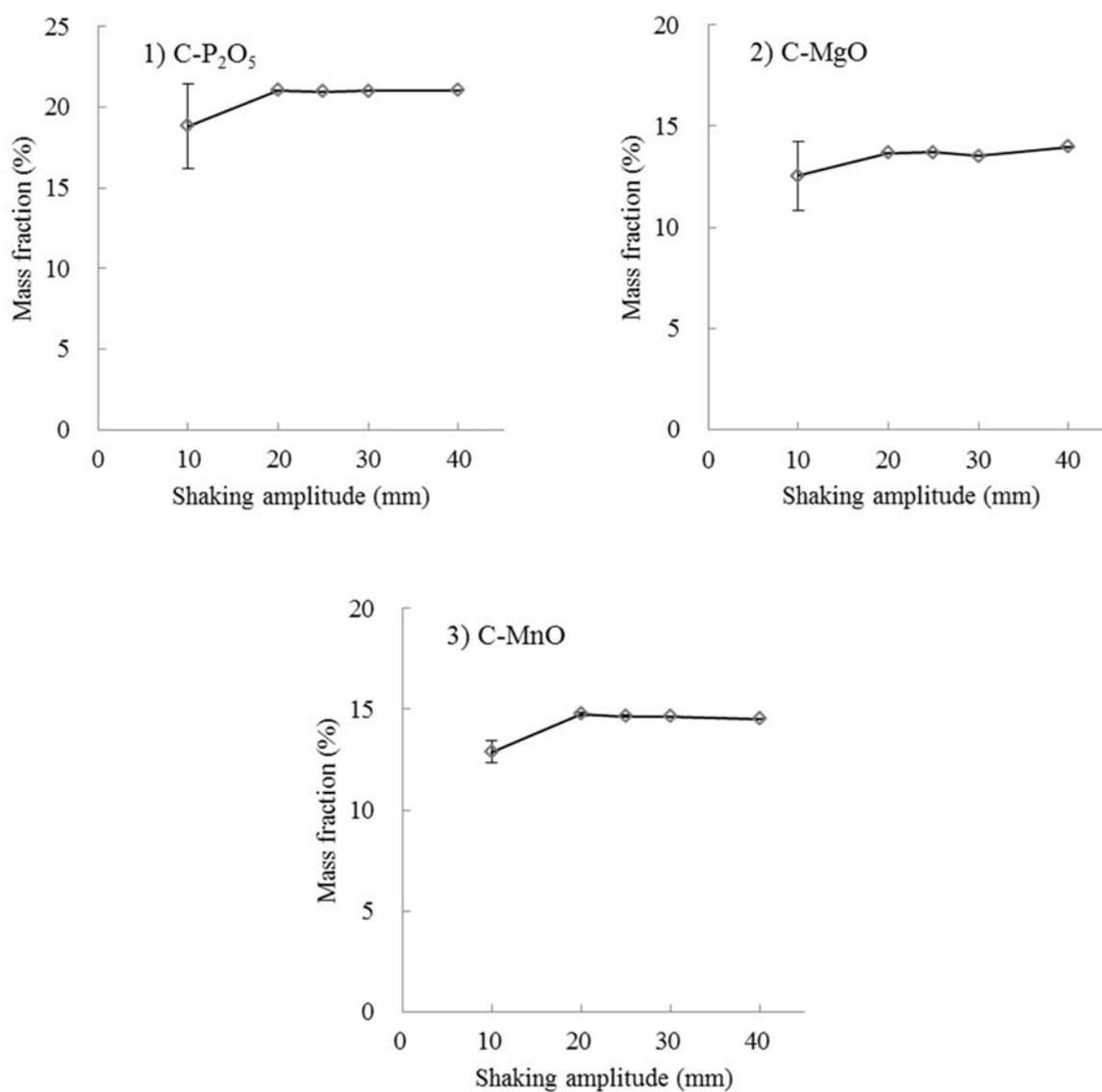


Fig. 1 Mean value of shaking amplitude in shaking frequency 160 times/min
Plot bar: sample standard deviation

Table 2 Aptitude test result for equipment condition

Sample	C-MgO mean ^{a)} (%) ^{b)}	Standard deviation (%) ^{b)}	Median (%) ^{b)}	<i>z</i> -score
1	5.08	0.02	4.87	0.85
2	7.54	0.02	7.36	1.35
3	4.45	0.01	4.36	0.49

a) Mean value of C-MgO in slag silicate fertilizer ($n = 3$)

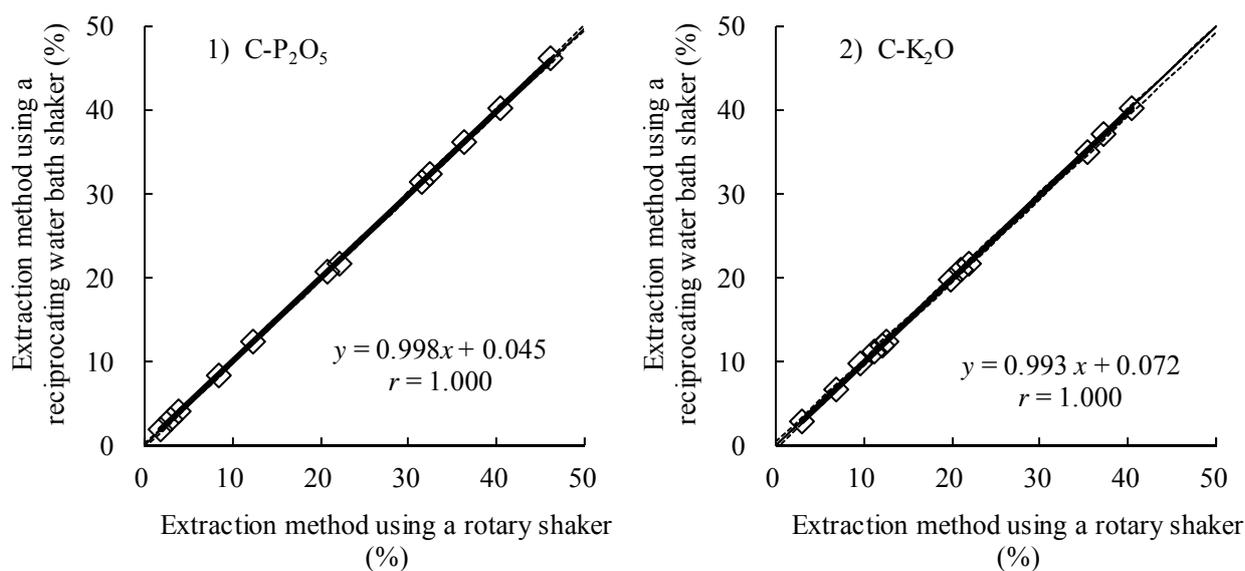
b) Mass fraction

2) 方法間比較による真度の評価

く溶性りん酸(C-P₂O₅), く溶性加里(C-K₂O), く溶性苦土(C-MgO), く溶性マンガンの(C-MnO)及びく溶性ほう素(C-B₂O₃)について, 試料12点を用いて, 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出法と本法との測定値の相関並びに本法の95%予測区間を回帰直線の周囲に描き Fig. 2 に示した.

く溶性りん酸(C-P₂O₅) ($y=0.045+0.998x$, $r=1.000$)の傾きの95%信頼区間は0.993~1.003, 切片の95%信頼区間は-0.088~0.178, く溶性加里(C-K₂O) ($y=0.072+0.993x$, $r=1.000$)の傾きの95%信頼区間は0.984~1.002, 切片の95%信頼区間は-0.125~0.269, く溶性苦土(C-MgO) ($y=-0.019+1.004x$, $r=1.000$)の傾きの95%信頼区間は0.998~1.011, 切片の95%信頼区間は-0.163~0.124, く溶性マンガンの(C-MnO) ($y=-0.001+1.010x$, $r=1.000$)の傾きの95%信頼区間は1.007~1.013, 切片の95%信頼区間は-0.024~0.022, く溶性ほう素(C-B₂O₃) ($y=-0.0004+1.010x$, $r=0.998$)の傾きの95%信頼区間は0.970~1.049, 切片の95%信頼区間は-0.009~0.010 であり, 肥料等試験法に示されている真度評価の推奨範囲と照らし合わせたところ, く溶性マンガンの95%信頼区間の傾きにおいて1を含まない結果となったが, そのほかの性能パラメータは真度評価の推奨範囲内であった.

また, く溶性ほう素(C-B₂O₃)は分析用試料の濃度に偏りがあったため, 高濃度試料については濃度の異なる試料3点を用いて, 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出法と本法により4点併行で試験を実施し, 等分散性及びt検定の結果を Table 3 に示した. いずれの濃度においても有意な差は認められなかった.



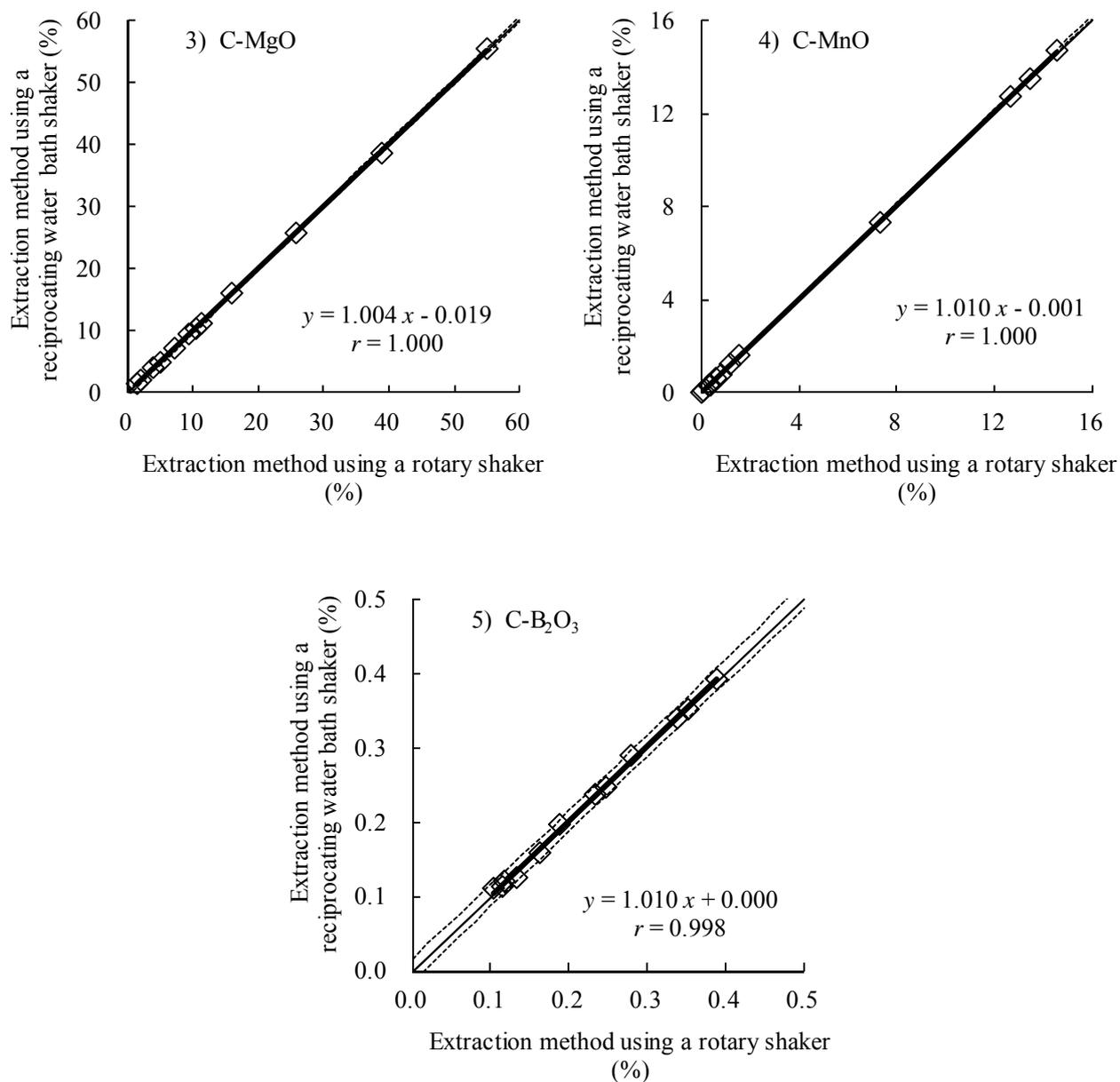


Fig. 2 Comparison of extraction method using a rotary shaker and using a reciprocating water bath shaker

Heavy line: Regression line

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

Thin line: $y = x$

Table 3 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Sample	Method	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Homoscedasticity		<i>t</i> test	
			Variance ratio	Critical value	<i>t</i> -ratio	Critical value
Mixed microelement fertilizer	New test method	5.84	2.05	9.28	1.79	2.45
	Validated test method	5.80				
Fused boron fertilizer	New test method	17.86	3.50	9.28	2.04	2.45
	Validated test method	17.71				
Borax fertilizer	New test method	43.23	1.32	9.28	0.05	2.45
	Validated test method	43.21				

a) Mean value ($n = 4$)

b) Mass fraction

3) 肥料認証標準物質を利用した真度の評価

く溶性りん酸 (C-P₂O₅), く溶性苦土 (C-MgO), く溶性マンガン (C-MnO) 及びく溶性ほう素 (C-B₂O₃) について, 肥料認証標準物質 A-13 を用いて, 3 点併行で試験を実施して得られた結果から平均値, 平均値と認証値との差を求め Table 4 に示した. それぞれの平均値は認証値に対する警戒線以内であり, また, 平均値と認証値との差の絶対値は認証値から求めた拡張不確かさを超えるものではなく, いずれも肥料等試験法に示されている真度評価の推奨範囲内であった.

Table 4 Test result using a certified reference material (FAMIC-A-13) for evaluating trueness

Component	Certified value (%) ^{b)}	Warning limit for the certified value (%) ^{b)}	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Absolute value of the difference between the observed value and the certified value (%) ^{b)}	Expanded uncertainty calculating from the certified value (%) ^{b)}
C-P ₂ O ₅	10.79	10.67~10.91	10.81	0.02	0.03
C-MgO	3.18	2.95~3.41	3.22	0.04	0.08
C-MnO	0.356	0.327~0.385	0.360	0.004	0.012
C-B ₂ O ₃	0.203	0.185~0.220	0.198	0.005	0.005

a) Mean value ($n = 3$)

b) Mass fraction

4) 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, 加工りん酸肥料, 化成肥料, 配合肥料, 副産複合肥料, 水酸化苦土肥料, 鉍さいマンガン肥料及びほう酸塩肥料を用いて, 2 濃度のく溶性りん酸 (C-P₂O₅), く溶性加里 (C-K₂O), く溶性苦土 (C-MgO), く溶性マンガン (C-MnO) 及びく溶性ほう素 (C-B₂O₃) を 2 点併行で日を変えて 5 回試験を実施して得られた結果を Table 5 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 6 に示した. 加工りん酸肥料のく溶性りん酸 (C-P₂O₅) の平均値は質量分率 46.45 %で, 併行相対標準偏差は 0.2 %, 中間相対標準偏差は 0.9 %であった. また, 化成肥料のく溶性りん酸 (C-P₂O₅) の平均値は質量分率 2.18 %で, 併行相対標準偏差は 0.7 %, 中間相対標準偏差は 1.8 %であった. 副産複合肥料のく溶性加里 (C-K₂O) の平均値は質量分率 41.01 %で, 併行相対標準偏差は 0.4 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %であった. また, 化成肥料のく溶性加里 (C-K₂O) の平均値は質量分率 3.01 %で, 併行相対標準偏差は 0.4 %, 中間相対標準偏差は 1.3 %であった. 水酸化苦土肥料のく溶性苦土 (C-MgO) の平均値は質量分率 55.18 %で, 併行相対標準偏差は 0.2 %, 中間相対標準偏差は 0.8 %であった. また, 化成肥料のく溶性苦土 (C-MgO) の平均値は質量分率 1.49 %で, 併行相対標準偏差は 2.7 %, 中間相対標準偏差は 2.2 %であった. 鉱さいマンガ肥料のく溶性マンガ (C-MnO) の平均値は質量分率 14.45 %で, 併行相対標準偏差は 0.4 %, 中間相対標準偏差は 0.5 %であった. また, 配合肥料のく溶性マンガ (C-MnO) の平均値は質量分率 0.046 %で, 併行相対標準偏差は 0.5 %, 中間相対標準偏差は 1.0 %であった. ほう酸塩肥料のく溶性ほう素 (C-B₂O₃) の平均値は質量分率 41.90 %で, 併行相対標準偏差は 0.4 %, 中間相対標準偏差は 0.9 %であった. また, 化成肥料のく溶性ほう素 (C-B₂O₃) の平均値は質量分率 0.112 %で, 併行相対標準偏差は 2.3 %, 中間相対標準偏差は 3.9 %であった.

相対標準偏差のうち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) の目安と照らし合わせたところ, く溶性苦土 (C-MgO) の併行精度は目安を超えていたが許容される範囲内での精度であった. そのほかの相対標準偏差は目安以内であった. このことから, く溶性りん酸 (C-P₂O₅), く溶性加里 (C-K₂O), く溶性苦土 (C-MgO), く溶性マンガ (C-MnO) 及びく溶性ほう素 (C-B₂O₃) の抽出については, 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いない振とう恒温水槽による抽出でも十分な方法であることが確認された.

Table 5 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (% (Mass fraction))

Test day	C-P ₂ O ₅				C-K ₂ O				C-MgO			
	Processed phosphate fertilizer		Compound fertilizer		Byproduct Compound fertilizer		Compound fertilizer		Magnesium hydroxide fertilizer		Compound fertilizer	
1	46.23	46.26	2.14	2.15	41.33	41.04	3.03	3.01	54.80	54.59	1.47	1.47
2	46.28	46.36	2.16	2.15	41.18	41.09	3.01	3.05	54.71	54.75	1.54	1.46
3	46.35	46.24	2.24	2.22	40.36	40.67	2.94	2.95	55.43	55.29	1.54	1.48
4	46.12	46.32	2.20	2.24	41.23	41.05	3.04	3.04	55.55	55.80	1.55	1.47
5	47.12	47.20	2.17	2.18	41.07	41.08	3.00	3.01	55.53	55.40	1.48	1.49

Table 5 Continue

Test day	C-MnO				C-B ₂ O ₃			
	Slag manganese fertilizer		Mixed fertilizer		Borax fertilizer		Compound fertilizer	
1	14.38	14.46	0.046	0.046	41.60	41.90	0.105	0.111
2	14.57	14.43	0.046	0.047	42.43	42.18	0.109	0.110
3	14.37	14.41	0.046	0.046	41.53	41.45	0.119	0.117
4	14.45	14.39	0.046	0.046	42.45	42.03	0.116	0.111
5	14.51	14.53	0.047	0.047	41.70	41.70	0.110	0.112

Table 6 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision			
		s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)	
C-P ₂ O ₅	Processed phosphate fertilizer	46.45	0.08	0.2	1.0	0.40	0.9	2.0
	Compound fertilizer	2.18	0.02	0.7	2.0	0.04	1.8	3.5
C-K ₂ O	Byproduct Compound fertilizer	41.01	0.15	0.4	1.0	0.30	0.7	2.0
	Compound fertilizer	3.01	0.01	0.4	2.0	0.04	1.3	3.5
C-MgO	Magnesium hydroxide fertilizer	55.18	0.12	0.2	1.0	0.45	0.8	2.0
	Compound fertilizer	1.49	0.04	2.7	2.0	0.03	2.2	3.5
C-MnO	Slag manganese fertilizer	14.45	0.06	0.4	1.5	0.07	0.5	2.5
	Mixed fertilizer	0.046	0.000	0.5	4.0	0.000	1.0	6.5
C-B ₂ O ₃	Borax fertilizer	41.90	0.18	0.4	1.0	0.38	0.9	2.0
	Compound fertilizer	0.112	0.003	2.3	3.0	0.004	3.9	4.5

a) Mean value ($n =$ sample number of parallel test (2) \times number of test days (5))

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

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

shown in Testing Methods for Fertilizers

4. まとめ

肥料中のく溶性りん酸、く溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガン及びく溶性ほう素について、振とう恒温水槽を用いた抽出方法について検討したところ、次の結果が得られた。

(1) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いない抽出方法として、振とう恒温水槽を用いて抽出可能な機器条件を確認したところ、サンプルの固着が発生しない振とう回数 160 往復/分及び振幅 25 mm 以上の機器条件の場合、既存の抽出方法と同程度の性能であることを確認した。

(2) く溶性りん酸 (C-P₂O₅)、く溶性加里 (C-K₂O)、く溶性苦土 (C-MgO)、く溶性マンガン (C-MnO) 及びく溶性ほう素 (C-B₂O₃) について分析用試料 12 点を用いて、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出法と本法の測定値を比較したところ、両法の相関係数は $r=0.998\sim 1.000$ を示し、強い相関が認められた。また、く溶性ほう素 (C-B₂O₃) について異なる濃度の分析用試料 3 点を用いて、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出法と本法との結果から、等分散性が確認されるとともに濃度毎の t 検定を実施したところ両側有意水準 5 % で有意な差は認められなかった。さらに、肥料認証標準物質 A-13 において認証されているく溶性りん酸 (C-P₂O₅)、

く溶性苦土(C-MgO), く溶性マンガン(C-MnO)及びく溶性ほう素(C-B₂O₃)について, 本法により試験した結果, いずれの測定値の平均値も認証値に対する警戒線以内であり, 測定値の平均値と認証値との差の絶対値が認証値から算出した拡張不確かさを超えていなかった.

(3) 加工りん酸肥料, 化成肥料, 配合肥料, 副産複合肥料, 水酸化苦土肥料, 鉱さいマンガン肥料及びほう酸塩肥料を用いて, 高含有量及び低含有量のく溶性りん酸(C-P₂O₅), く溶性加里(C-K₂O), く溶性苦土(C-MgO), く溶性マンガン(C-MnO)及びく溶性ほう素(C-B₂O₃)を2点併行で日を変えて5回試験を実施した. 高含有量の試料のく溶性主成分の平均値は質量分率 14.45 %~55.18 %で, 併行相対標準偏差は 0.2 %~0.4 %, 中間相対標準偏差は0.5 %~0.9 %であった. また, 低含有量の試料のく溶性主成分の平均値は質量分率 0.046 %~3.01 %で, 併行相対標準偏差は 0.4 %~2.7 %, 中間相対標準偏差は 1.0 %~3.9 %であった. いずれの併行精度及び中間精度も許容される範囲内(肥料等試験法に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の2倍)であった.

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(2017)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2017.pdf>
- 2) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992版), 公益財団法人日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 3) 川口伸司:液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20(2016)
- 4) 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)

Extraction Method for the Citrate-Soluble Principal Ingredients in the Fertilizer using a General-Purpose Equipment

Yasushi SUGIMURA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

The Japanese Official Methods of Analysis of Fertilizer provides several determination methods using the upside down constant-temperature rotary shaker (rotary shaker) as the extractor. However, the rotary shaker is a custom order apparatus. This study describes development and validation of extraction method for the citrate soluble principal ingredients in the fertilizer using commercially reciprocating water bath shaker. The values of C-P₂O₅, C-K₂O, C-MgO, C-MnO and C-B₂O₃ measured in 12 analytical samples by extraction method using a reciprocating water bath shaker were compared with ones using a rotary shaker. The former values were achieved and correlated highly with the latter values (Line of regression and correlation coefficient; C-P₂O₅ ($r=1.000$, $y=0.045+0.998x$), C-K₂O ($r=1.000$, $y=0.072+0.993x$), C-MgO ($r=1.000$, $y=-0.019+1.004x$), C-MnO ($r=1.000$, $y=-0.001+1.010x$), C-B₂O₃ ($r=0.998$, $y=0.000+1.010x$). The values of C-B₂O₃ measured a quadruple test using 3 different concentrative analytical samples by extraction method using a reciprocating water bath shaker were compared with ones using an rotary shaker. As the result, significant difference was not confirmed in homoscedasticity of the results of 2 groups and t-test for each concentration under the two-sided significant level of 5 %. The values of C-P₂O₅, C-MgO, C-MnO and C-B₂O₃ measured a triplicate test using a certified reference material fertilizer (FAMIC- A-13). As the result, the mean values of those components were within the warning level to the certified value. And, the absolute value of the difference between the mean values and the certified values were not exceed 2 times of the standard uncertainty composed of respective uncertainties of the mean values and the certified values. C-P₂O₅, C-K₂O, C-MgO, C-MnO and C-B₂O₃ were conducted a duplicate test per 5 test days using two analytical samples of solid fertilizers respectively. As the result, total mean values (mass fraction) of C-P₂O₅ were 46.45 % and 2.18 %, repeatability relative standard deviation (RSD_r) were 0.2 % and 0.7 %, and intermediate relative standard deviation (RSD_I) 0.9 % and 1.8 %, respectively. Total mean values (mass fraction) of C-K₂O were 41.01 % and 3.01 %, RSD_r were 0.4 % and 0.4 %, RSD_I were 0.7 % and 1.3 %, respectively. Total mean values (mass fraction) of C-MgO were 55.18 % and 1.49 %, RSD_r were 0.2 % and 2.7 %, RSD_I were 0.8 % and 2.2 %, respectively. Total mean values (mass fraction) of C-MnO were 14.45 % and 0.046 %, RSD_r were 0.4 % and 0.5 %, RSD_I were 0.5 % and 1.0 %, respectively. Total mean values (mass fraction) of C-B₂O₃ were 41.90 % and 0.112 %, RSD_r were 0.4 % and 2.3 %, RSD_I were 0.9 % and 3.9 %. This extraction method is valid for the determination of the citrate soluble principal ingredients in the fertilizer.

Key words reciprocating water bath shaker, citrate-soluble principal ingredients, fertilizer, single-laboratory method validation

(Research Report of Fertilizer, **11**, 1~13, 2018)