

13 抽出における操作時間が鉍さいけい酸質肥料の く溶性苦土の測定に及ぼす影響

五十嵐総一¹, 木村康晴²

キーワード 鉍さいけい酸質肥料, く溶性苦土, 肥料等試験法

1. はじめに

国際的な適合性評価の動きが進む中, 我が国においても ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025)¹⁾の要求事項を参考にした試験成績の信頼性確保についての考え方が重視されている. その要求事項には, 他機関との試験成績の整合性確認及び外部機関による試験成績の信頼性の確保が必須となっており, 試験所は共通試料による試験室間の共同試験に参加して外部精度管理を実施する等, 試験の信頼性確保に努めている. 我が国の肥料生産事業場の品質管理室, 肥料検査機関の試験所等においては, 2006 年度より全国共通の試料を用いた共同試験(以下, 「外部精度管理試験」という)が実施されている. 共通試料としては複合肥料及び鉍さいけい酸質肥料が用いられており, 外部精度管理試験成績については ISO/IEC 13528 (JIS Z 8405)²⁾を参考にロバスト法を用いて解析され, 中央値(Median), ロバスト標準偏差(NIQR), ロバスト相対標準偏差(RSD_{rob})等を算出し, 各試験室の試験成績が z スコアにより評価されている.

2006 年度～2012 年度の外部精度管理試験^{3)~9)}の鉍さいけい酸質肥料のく溶性苦土(C-MgO)の RSD_{rob} を比較したところ⁹⁾, 2.1 %～2.8 %の成績と6.6 %～8.7 %の成績に区分けされた. その原因を調査したところ, その製法(冷却方法)による影響が認められた. このことから, 細やかな操作条件又は試験法には記述されていない操作変更による測定値への及ぼす影響(いわゆる試験法の頑健性)について調査を実施し, 抽出操作における溶液の加温状態の時間による影響に関する知見を得たので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 供試試料

常温で保管されていた 2009 年度～2012 年度の外部精度管理試験用試料の鉍さいけい酸質肥料(以下, 「鉍さいけい酸質肥料-09」～「鉍さいけい酸質肥料-12」という.)を選び, 更に対照として 2011 年度の外部精度管理試験用試料の高度化成肥料(以下, 「高度化成肥料-11」という.)を分析用試料とした.

2) 機器

- (1) 原子吸光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュ SOLAAR S4
- (2) 上下転倒式回転振り混ぜ機(恒温機能付き): 増田理化工業 MK-41

3) 試薬等の調製及び試験操作

試薬等の調製及び試験操作は肥料等試験法¹⁰⁾に準拠して実施した. 試験法の概要を図 1 のフローチャート

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 (現)福岡センター

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

に示した.

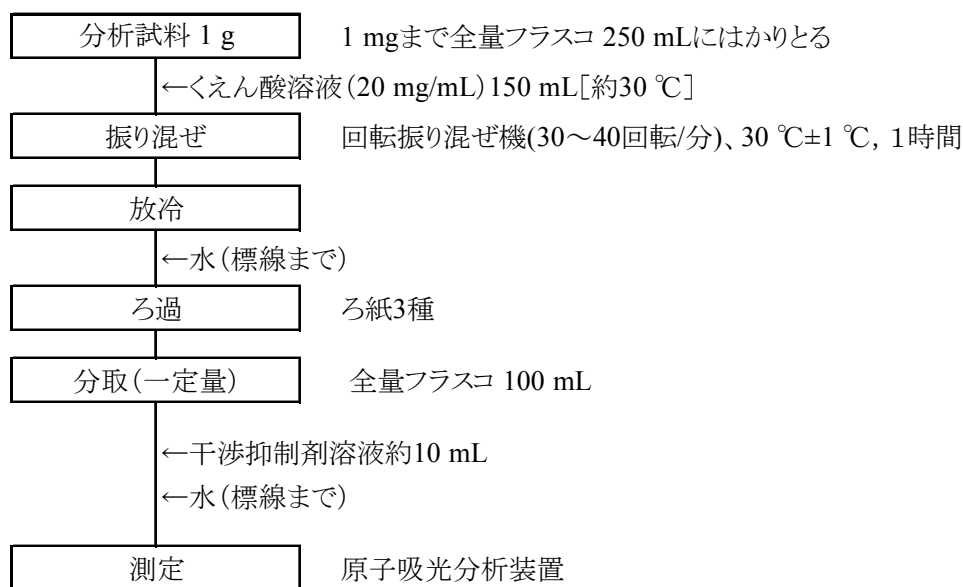


図1 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート

3. 結果及び考察

1) 過去の外部精度管理試験成績の傾向

外部精度管理試験用試料は、毎年異なる生産事業場の複合肥料及び鉍さいけい酸質肥料を用い、前者は目開き 500 μm の網ふるいを、後者は目開き 212 μm の網ふるいを全通するまで粉碎し、混合・小分けし、調製された。複合肥料の試験項目は、毎年度異なるが、水分、窒素全量、アンモニア性窒素、可溶性りん酸、水溶性りん酸、く溶性加里、水溶性加里、く溶性苦土、ひ素、カドミウム等が対象とされ、鉍さいけい酸質肥料は可溶性けい酸、アルカリ分、く溶性苦土が対象とされている。試験成績はロバスト法²⁾により解析され、Median, NIQR, RSD_{rob} , HorRat 値が算出されている。

2007年度から2012年度の各成分のMedianと RSD_{rob} との関係を図2に示し、Horwitz修正式^{11~13)}から得られた平均的な室間再現標準偏差(Horwitz' SD: HSD)を用いて室間再現相対標準偏差の予測値($PRSD_R$)を算出し、 $PRSD_R \times 0.5$ 及び $PRSD_R \times 2$ を同図に表示した。その結果、複合肥料の水分及び鉍さいけい酸質肥料のC-MgOを除いた各試験成分の RSD_{rob} は、 $PRSD_R$ の周辺に分布しており、 $PRSD_R \times 2$ を超えなかった。Codexにおいては食品中の化学分析の室間相対標準偏差(RSD_R)は $PRSD_R \times 2$ ($\text{HorRat} \leq 2$)までが許容されている。く溶性苦土(C-MgO)は、 $PRSD_R \times 2$ 付近に分布するグループがあり、一部周辺に分布しており、 $PRSD_R \times 2$ を超えていた。肥料にはHorwitz式が適用された事例は少ないが、C-MgOの RSD_{rob} は他の成分のとは異なる分布が認められた。なお、水分の RSD_{rob} が他の成分とは異なる分布であったのは、Horwitz式が検討された際に水分等の物理的項目が除外されたことから適用することが困難と考えられる。

これらのことから、2007年度から2012年度のC-MgOのMedian, NIQR, RSD_{rob} , HorRat_{rob}値等と、また、参考のため2011年度の高度化成肥料のC-MgOの同様の項目を表1に示した。その結果、2008年度、2010年度及び2012年度の鉍さいけい酸質肥料のC-MgOの RSD_{rob} は2.1%~2.8%であり、高度化成肥料の同成分の RSD_{rob} (2.8%)と近似していた。しかしながら、2007年度、2009年度及び2011年度の鉍さいけい酸質肥料の同成分の RSD_{rob} は6.6%~8.7%であり、明らかに他の年度の成績との差が認められた。

これらの調査結果を踏まえ、年度ごとにC-MgOの RSD_{rob} が異なった原因について供試試料を用いて調査することとした。

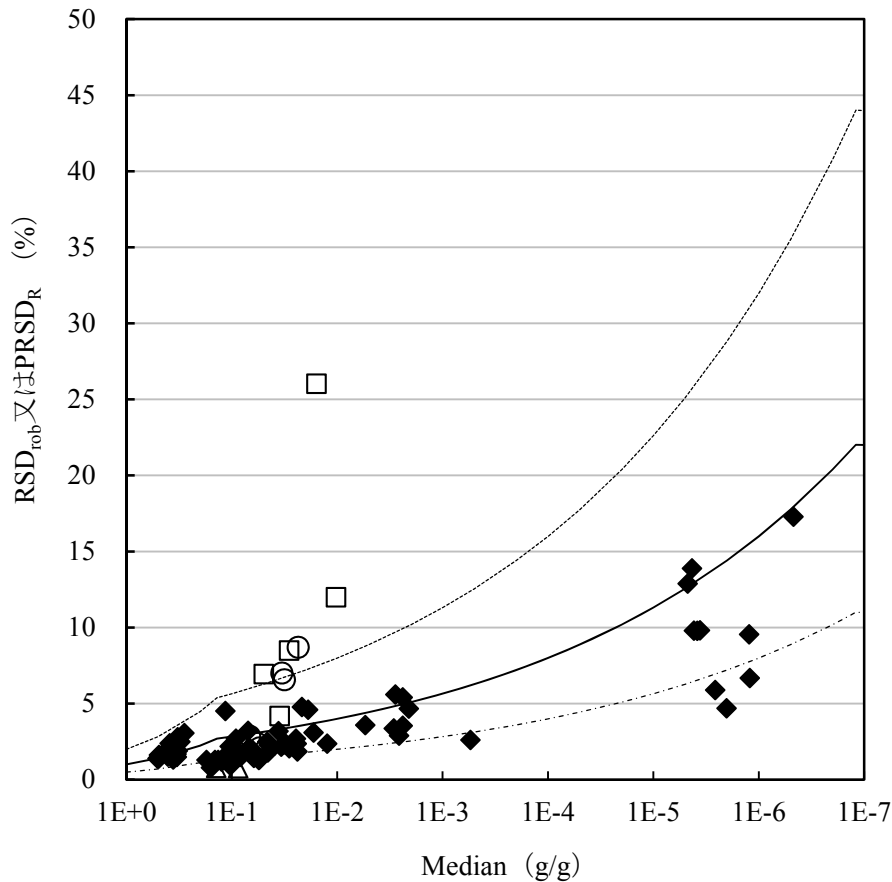


図2 2007年度から2012年度の外部精度管理試験の室間再現精度(RSD_{rob})の分布

○:く溶性苦土(C-MgO), □:水分, △:窒素全量, ◆:その他の成分

—————: $PRSD_R$ - - - - - : $PRSD_R \times 2$ ····· : $PRSD_R \times 0.5$

表1 鉍さいけい酸質肥料のく溶性苦土(C-MgO)の外部精度管理試験成績

実施年度	肥料の種類	参加試験室数	Median ¹⁾ (%) ⁶⁾	NIQR ²⁾ (%) ⁶⁾	RSD_{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁵⁾ (%) ⁶⁾
2007	鉍さいけい酸質肥料	86	3.17	0.21	6.6	1.95	0.11
2008	鉍さいけい酸質肥料	89	5.80	0.14	2.4	0.79	0.18
2009	鉍さいけい酸質肥料	87	2.34	0.20	8.7	2.48	0.08
2010	鉍さいけい酸質肥料	88	5.42	0.11	2.1	0.67	0.17
2011	鉍さいけい酸質肥料	78	3.36	0.23	6.8	2.05	0.11
2012	鉍さいけい酸質肥料	81	6.77	0.19	2.8	0.94	0.20
2011	高度化成肥料	128	2.48	0.07	2.8	0.81	0.09

1) 全体の中央値

2) ロバスト標準偏差

3) ロバスト相対標準偏差

4) ロバスト標準偏差から求めたHorRat値

5) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

6) 質量分率

2) 抽出時間の影響

1)の調査結果から、それぞれ RSD_{rob} の異なる傾向の代表として鉍さいけい酸質肥料-11 及び鉍さいけい酸質肥料-12 を、更に対照として高度化成肥料-11 を用いて、0 分間から 75 分間まで 15 分間隔で抽出時間を設定し、その他の操作は肥料等試験法¹⁰⁾に従って 2 点併行で C-MgO を測定した結果を図 3 に示した。

高度化成肥料-11 の C-MgO の測定値は抽出時間 15 分間～75 分間で質量分率 2.55 %～2.65 %であり、抽出時間 15 分間で十分に抽出されていた。鉍さいけい酸質肥料-12 の C-MgO の測定値は抽出時間 15 分間～60 分間まで徐々に高くなり、60 分間で質量分率 7.27 %となり、75 分間で質量分率 7.29 %であった。鉍さいけい酸質肥料-12 の C-MgO は抽出時間 60 分間で十分に抽出されていた。しかしながら、鉍さいけい酸質肥料-11 の C-MgO の測定値は、抽出時間 15 分間～75 分間まで徐々に高くなりつづけ、45 分間で質量分率 2.64 %、60 分間で質量分率 2.98 %及び 75 分間で 3.28 %であり、明らかに抽出時間による差が認められた。

肥料等試験法の 4.6.2 く溶性苦土 4.6.2.a フレーム原子吸光法(4) 試験操作(4.1)抽出 b)には「約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。」と記述されているが、この抽出時間を厳守しないと C-MgO の測定値に影響がある種類の肥料があることが認められた。

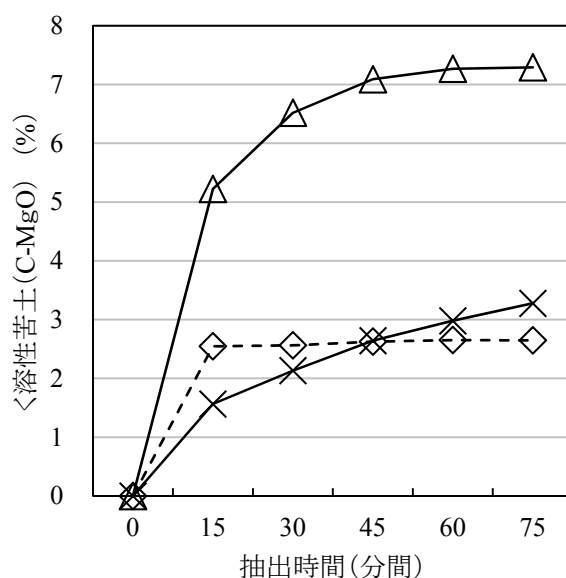


図3 抽出時間がく溶性苦土(C-MgO)の測定値に及ぼす影響

- ◇- 高度化成肥料-11
- ×- 鉍さいけい酸質肥料-11
- △- 鉍さいけい酸質肥料-12

3) 抽出後の放冷中の変化

肥料等試験法¹⁰⁾の 4.6.2 く溶性苦土 4.6.2.a フレーム原子吸光法(4) 試験操作(4.1)抽出 c)には「放冷後、標線まで水を加える。」と記述されているが、放冷時間については規定されていない。このことから、鉍さいけい酸質肥料-09、鉍さいけい酸質肥料-10、鉍さいけい酸質肥料-11、鉍さいけい酸質肥料-12 及び高度化成肥料-11 を用いて、0 時間から 6 時間まで 2 時間間隔で放置時間を設定し、その他の操作は肥料等試験法に従って 2 点併行で C-MgO を測定した結果を図 4 に示した。

鉍さいけい酸質肥料-10, 鉍さいけい酸質肥料-12 及び高度化成肥料-11 の C-MgO の測定値は放置時間 0 時間で質量分率 5.63 %, 7.15 % 及び 2.60 % であり, 放置時間 2 時間~6 時間の測定値は放置時間 0 時間の測定値の質量分率 0.08 % の幅にあり, 放置による溶出は認められなかった. しかしながら, 鉍さいけい酸質肥料-09 及び鉍さいけい酸質肥料-11 の C-MgO の測定値は放置時間 0 時間で質量分率 2.23 % 及び 2.93 % であり, 放置時間が長くなるほど高くなり, 放置時間 2 時間の測定値は放置時間 0 時間の測定値より質量分率 0.31 % 及び 0.39 % 増加した.

肥料等試験法の C-MgO の試験操作(4.1)抽出 c)における「放冷後,」及び次のろ過の操作まで迅速に実施しないと C-MgO の測定値に影響がある種類の肥料があることが認められた.

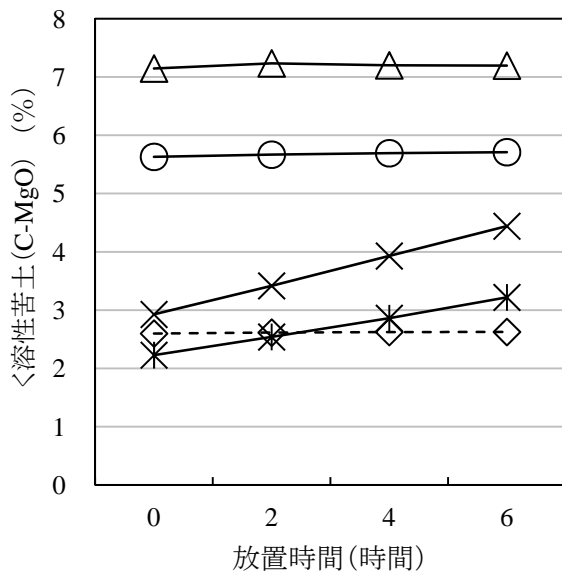


図4 放置時間がく溶性苦土 (C-MgO) 測定値に及ぼす影響

- *— 鉍さいけい酸質肥料-09
- 鉍さいけい酸質肥料-10
- ×— 鉍さいけい酸質肥料-11
- △— 鉍さいけい酸質肥料-12
- ◇- 高度化成肥料-11

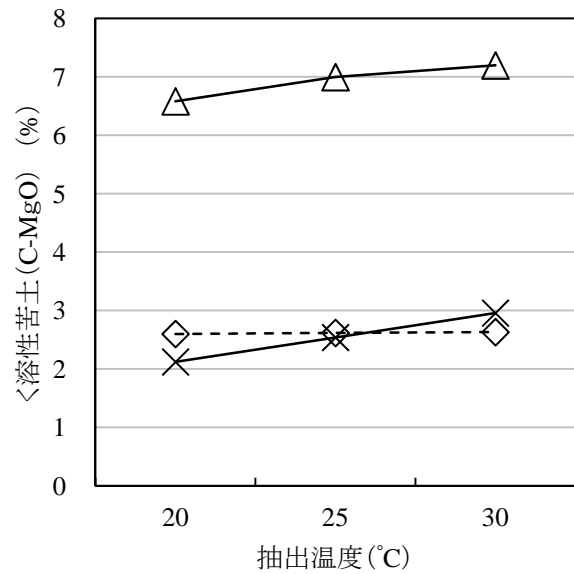


図5 抽出温度がく溶性苦土 (C-MgO) の測定値に及ぼす影響

- ◇- 高度化成肥料-11
- ×— 鉍さいけい酸質肥料-11
- △— 鉍さいけい酸質肥料-12

4) 抽出温度の影響

肥料等試験法¹⁰⁾では抽出に用いる装置として 30 °C ± 1 °C に調節できる恒温回転振り混ぜ機が規定されていることから, 抽出温度が C-MgO の測定値に及ぼす影響を調査することとした. 鉍さいけい酸質肥料-11, 鉍さいけい酸質肥料-12 及び高度化成肥料-11 を用いて, 冬季の室温として 20 °C, 中間温度の 25 °C 及び規定されている 30 °C に設定してその他の操作は肥料等試験法に従って 2 点併行で C-MgO を測定した結果を図 5 に示した.

高度化成肥料-11 の C-MgO の測定値は抽出温度 30 °C で質量分率 2.63 % であり, 20 °C で質量分率 2.60 % であり, 抽出温度による C-MgO の測定値の差は認められなかった. しかしながら, 鉍さいけい酸質肥料-11 及び鉍さいけい酸質肥料-12 の C-MgO の測定値は抽出温度 30 °C で質量分率 2.96 % 及び 7.20 % であり, 抽出温度が低くなるほど低くなり, 20 °C の測定値は 30 °C の測定値より質量分率 0.84 % 及び 0.62 % 低くなった.

このことから、鉍さいけい酸質肥料の C-MgO の抽出において抽出温度の確認は不可欠と考えられた。

5) 試料粒度の影響

外部精度管理試験用試料の搬送時の振動によって粒度分布の均一性が損なわれたことを想定して、C-MgO の測定値に及ぼす影響を調査することとした。鉍さいけい酸質肥料-11 及び高度化成肥料-11 を秤量管に採取し、振動を与えて粒度分離した後の試料を写真 1 に示した。粒度の違いによる影響を見るため、分離した表層部の大粒部分、下層の小粒部分及びそれらを混合した 3 種類の分析試料を用い、肥料等試験法¹⁰⁾に従って 2 点併行で C-MgO を測定した結果を図 6 に示した。

鉍さいけい酸質肥料-11 及び高度化成肥料-11 の C-MgO の測定値は混合の分析試料で質量分率 2.87 % 及び 2.56 % であり、大粒部分及び小粒部分の分析試料の測定値は混合の分析試料の測定値の質量分率 0.09 % の幅にあり、粒度分布による測定値の差は認められなかった。

このことから、外部精度管理試験用試料の搬送時に粒度による分離が起こっても C-MgO の測定に影響を与えないことが確認された。



写真 1 試料の粒度分離

左側:化成肥料, 右側:鉍さいけい酸質肥料

6) 抽出溶液のくえん酸濃度の影響

肥料等試験法¹⁰⁾では抽出に用いるくえん酸溶液は「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 1,000 mL とする。」と記述されていることから、くえん酸溶液の濃度が C-MgO の測定値に及ぼす影響を調査することとした。鉍さいけい酸質肥料-11, 鉍さいけい酸質肥料-12 及び高度化成肥料-11 を用いて、くえん酸一水和物として 1.9 w/v%, 2.0 w/v% 及び 2.1 w/v% の抽出溶液を調製し、その他の操作は肥料等試験法に従って 2 点併行で C-MgO を測定した結果を図 7 に示した。

鉍さいけい酸質肥料-11, 鉍さいけい酸質肥料-12 及び高度化成肥料-11 の C-MgO の測定値はくえん酸一水和物として 2.0 w/v% での抽出溶液で質量分率 2.63 %, 2.95 % 及び 7.16 % であり、1.9 w/v% 及び 2.1 w/v% の濃度の抽出溶液の測定値は 2.0 w/v% の濃度の測定値の質量分率 0.05 % の幅にあり、この抽出溶液のくえん酸の

濃度範囲による測定値の差は認められなかった。

このことから、抽出液としてのくえん酸一水和物の濃度は 2.0 w/v%±0.1 w/v%では C-MgO の測定に影響を与えないことが確認された。

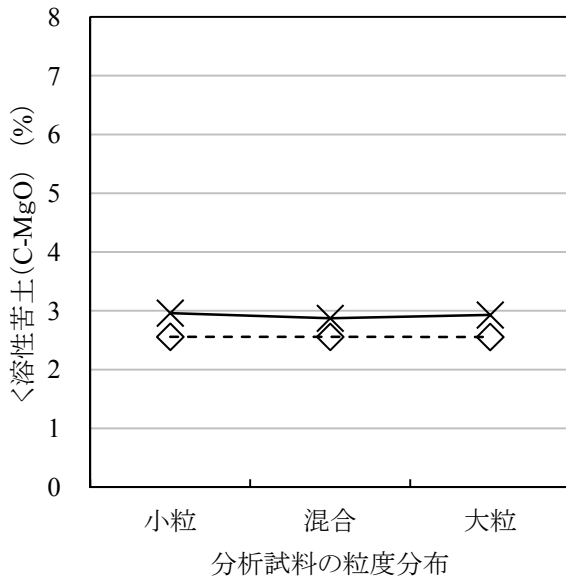


図6 分析試料の粒度分布がく溶性苦土 (C-MgO) の測定値に及ぼす影響

-◇- 高度化成肥料-11

—×— 鉍さいけい酸質肥料-11

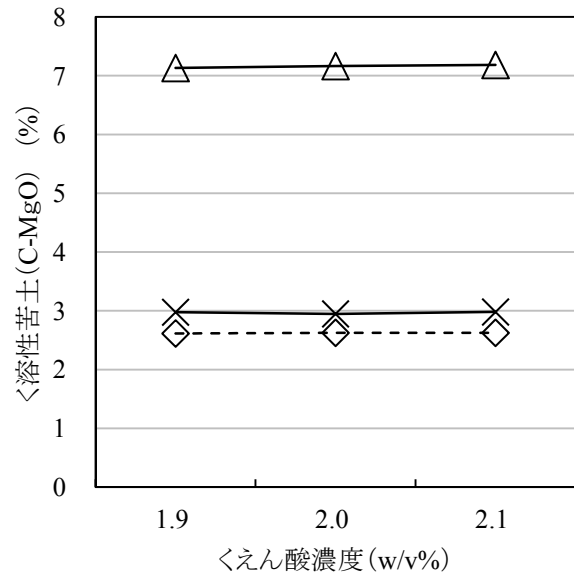


図7 抽出溶液のくえん酸濃度がく溶性苦土 (C-MgO) の測定値に及ぼす影響

-◇- 高度化成肥料-11

—×— 鉍さいけい酸質肥料-11

—△— 鉍さいけい酸質肥料-12

7) 外部精度管理試験用試料の原料及び製法とその性状

外部精度管理試験用試料の原料及びその製法の遡及調査の結果を表 2 に示した。放置時間による C-MgO の測定値に影響が認められた鉍さいけい酸質肥料-09 及び鉍さいけい酸質肥料-11 は徐冷品であり、それらの影響が認められなかった鉍さいけい酸質肥料-10 及び鉍さいけい酸質肥料-12 は水砕品であった。鉍さいけい酸質肥料の製法を確認するため、くえん酸溶液で洗浄し微粉末を除去した試料の顕微鏡画像(倍率: 100 倍)を写真 2 に示した。外部精度管理試験用試料は目開き 212 μm の網ふるいを全通するまで粉砕されていることもあって、検鏡では製法の判定が困難であった。

鉍さいけい酸質肥料-09～鉍さいけい酸質肥料-11 の分析試料について、肥料等試験法¹⁰⁾に従ってくえん酸溶液を加えて振とう後の溶液の状態は、写真 3 に示した。徐冷品である鉍さいけい酸質肥料-09 及び鉍さいけい酸質肥料-11 の溶液は白濁しており、一方、水砕品である鉍さいけい酸質肥料-10 及び鉍さいけい酸質肥料-12 の溶液は前者より明らかに不溶解物が少なかった。

肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格¹⁴⁾の肥料の種類欄には「鉍さいけい酸質肥料(製りん残さい又は製銑鉍さい等の鉍さいをいい、ほう素質肥料を混合して熔融したものを含む。)」と、また、その他の制限事項欄には「一 可溶性けい酸が 20 %以上のものにあつては、2 ミリメートルの網ふるいを全通し、かつ、水砕した鉍さい以外のものにあつては、600 マイクロメートルの網ふるいを 60 %以上通過すること。」と記述されている。このことは、徐冷品は微粉末にすることが求められており、溶解しにくいことを示しており、今回の試験結果とも一

致していた。

表2 外部精度管理試験用試料の鉍さいけい酸質肥料の原料及びその製法

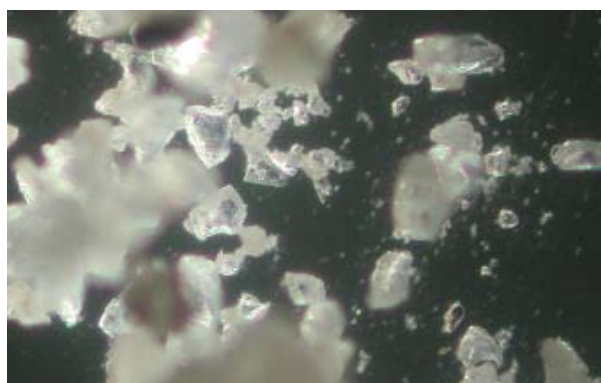
実施年度	原料	原料の製法 (冷却方法)
2008	製鉄鉍さい	水砕
2009	シリコマンガン鉍さい+高炉さい	徐冷
2010	高炉	水砕
2011	転炉	徐冷
2012	高炉	水砕



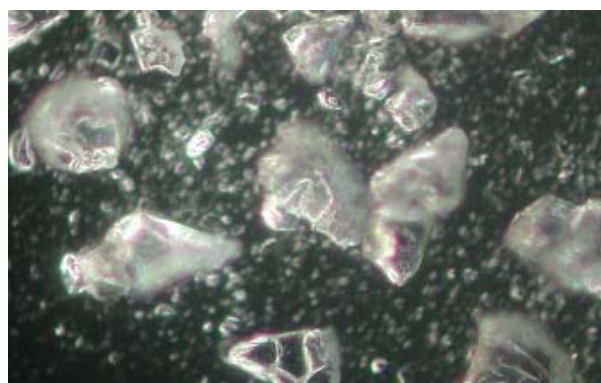
1) 鉍さいけい酸質肥料-09



2) 鉍さいけい酸質肥料-10



3) 鉍さいけい酸質肥料-11



4) 鉍さいけい酸質肥料-12

写真 2 外部精度管理試験用試料(鉍さいけい酸質肥料)の顕微鏡画像
倍率: 100 倍



1) 鉍さいけい酸質肥料-09

3) 鉍さいけい酸質肥料-11

2) 鉍さいけい酸質肥料-10

4) 鉍さいけい酸質肥料-12

写真3 抽出操作(恒温回転振とう)後の溶液の状態

表3 鉍さいけい酸質肥料のく溶性苦土(C-MgO)の外部精度管理試験成績(その2)

実施年度	肥料の種類	参加試験室数	Median ¹⁾ (%) ⁶⁾	NIQR ²⁾ (%) ⁶⁾	RSD _{rob} ³⁾ (%)	HorRat _{rob} ⁴⁾	HSD ⁵⁾ (%) ⁶⁾
2007	鉍さいけい酸質肥料	86	3.17	0.21	6.6	1.95	0.11
2009	鉍さいけい酸質肥料	87	2.34	0.20	8.7	2.48	0.08
2011	鉍さいけい酸質肥料	78	3.36	0.23	6.8	2.05	0.11
2013	鉍さいけい酸質肥料	79	3.77	0.14	3.6	1.11	0.12

1) 全体の中央値

4) ロバスト標準偏差から求めたHorRat値

2) ロバスト標準偏差

5) Horwitz修正式より得られた平均的な室間再現標準偏差

3) ロバスト相対標準偏差

6) 質量分率

8) 2013年度外部精度管理試験結果について

以上の結果を踏まえ、2013年度の外部精度管理試験¹⁵⁾の実施要領に鉍さいけい酸質肥料のC-MgOの測定の注意事項として「試料溶液調製時は抽出時間の1時間を厳守し、急冷後直ちにろ過を行うこと。」と記述して注意喚起した。2007年度～2013年度の徐冷品の鉍さいけい酸質肥料を用いて実施した外部精度管理試験成績を表3に示した。2013年度のC-MgOのRSD_{rob}は3.6%であり、2007年度～2011年度のRSD_{rob}である6.6%～8.7%に比較して小さい値であった。また、2013年度のHorRat_{rob}値が1.11であり、NIQR(質量分率0.14%)がHorwitz式から得られた平均的な室間再現標準偏差(HSD, 質量分率0.12%)に近似していることが伺えた。また、2013年度のC-MgOのMedianは質量分率3.77%であり、2007年度～2011年度のMedianは質量分率2.34%～3.36%であり、ほぼ同等の値であった。

このことから、徐冷品の鉍さいけい酸質肥料においても、抽出時間を厳守し、その後の試料溶液調製操作を迅速に実施することにより、室間再現精度が改善することが認められた。

4. まとめ

外部精度管理試験用試料の材料に徐冷品の鉍さいけい酸質肥料を用いた場合のく溶性苦土(C-MgO)の室間再現相対標準偏差(RSD_{rob})は6.8%~8.7%であり、水砕品を用いた場合のRSD_{rob}(2.1%~2.8%)より明らかに劣っていた。この原因を調査したところ、徐冷品の鉍さいけい酸質肥料の分析試料では抽出時間及び放冷時間の設定により、C-MgOの測定値が変動することが確認された。このことから、2013年度の実施要領に鉍さいけい酸質肥料のC-MgOの測定の注意事項として「試料溶液調製時は抽出時間の1時間を厳守し、急冷後直ちにろ過を行うこと。」と記載して外部精度管理試験を実施したところ、C-MgOのRSD_{rob}3.6%と大幅に改善された。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2005, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) ISO/IEC 13528 (2005): “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons” (JIS Z 8405 : 2008, 「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」)
- 3) 杉村 靖, 加藤公栄, 齊木雅一, 阿部文浩, 伊藤 潤, 内山 丈, 白井裕治, 引地典雄, 杉原 進:2006 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, **1**, 138~151 (2008)
- 4) 高橋雄一, 加藤公栄, 井塚進次郎, 清水 昭, 松崎 学, 井上智江, 内山 丈, 白井裕治, 杉原 進:2007 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, **1**, 152~167 (2008)
- 5) 高橋雄一, 加藤公栄, 井塚進次郎, 清水 昭, 井上智江, 内山 丈, 白井裕治, 上沢正志:2008 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, **2**, 97~115 (2009)
- 6) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 井上智江, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2009 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, **3**, 73~94 (2010)
- 7) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 福中理絵, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2010 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, **4**, 85~106 (2011)
- 8) 恵智正宏, 渡部絵里菜, 小西範英, 阿部 進, 福中理絵, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2011 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, **5**, 68~89 (2012)
- 9) 舟津正人, 渡部絵里菜, 阿部 進, 白井小枝, 稲葉茂幸, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2012 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, **6**, 61~83 (2013)
- 10) 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
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 11) 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)
- 12) Thompson, M.: Recent Trends in Inter-laboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 13) Horwitz, W. Albert, R.: The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision, *J. AOAC Int.*, **89** (4), 1095~1109 (2006)

- 14) 肥料取締法:昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改正平成 23 年 8 月 30 日, 法律第 105 号(2011)
- 15) 矢野愛子, 千田正樹, 坂東悦子, 鈴木知華, 宮下靖司, 稲葉茂幸, 豊留夏紀, 白井裕治, 上沢正志:
2013 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, **7**,
68~94 (2014)

Effect of Time during Extraction Operation on Measurements of Citric Acid-Soluble Magnesium in Silicate Slag Fertilizer

Souichi IGARASHI¹ and Yasuharu KIMURA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center
(Now) Fukuoka Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

We had examined the reason that reproducibility of citric acid-soluble magnesium (C-MgO) using silicate slag fertilizer sample about proficiency testing of analytical laboratories was poor. That problem was suggested a difference in manufacturing process of silicate slag fertilizer sample. The manufacturing process could divide into air-cooling and water-cooling blast furnace slags. The dissolution rate of citric acid-soluble magnesium (C-MgO) using water-cooling slag was faster than air-cooling one. Moreover, citric acid-soluble magnesium (C-MgO) using air-cooling slag dissolved insidiously over set time of extraction written Testing Methods for Fertilizers. Thereby, in case of the analysis citric acid-soluble magnesium (C-MgO) using air-cooling slag, it is necessary immediate cool handling after extraction. We obtained a result of difference of the dissolution rate of citric acid-soluble magnesium (C-MgO) in extraction temperature. As a result, in order to analyze accurately citric acid-soluble magnesium (C-MgO) using air-cooling slags, it is important keeping strictly to set extraction temperature written Testing Methods for Fertilizers, and necessary immediate cool handling after extraction.

Key words silicate slag fertilizer, citric acid-soluble magnesium (C-MgO), Testing Methods for Fertilizers

(Research Report of Fertilizer, 7, 145~156, 2014)