

# 1 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

川口伸司<sup>1</sup>

キーワード 垂直往復振とう機, 水溶性主成分, 固形肥料, 単一試験室の妥当性確認

## 1. はじめに

肥料等試験法<sup>1)</sup>及び肥料分析法<sup>2)</sup>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, 更に恒温式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, 可溶性主成分, 可溶性けい酸及び水溶性効果発現促進材に用いられており, 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た.

今回は, 固形肥料中の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)及び水溶性マンガン(W-MnO)を対象として垂直往復振とう機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混合りん酸肥料, 化成肥料, 配合肥料, 硫酸マンガン肥料, 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) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する試薬.
- (5) フェノールフタレイン溶液: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かした.
- (6) りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 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った. 少量の水で溶かし, 全量フラスコ 1000 mL に移し入れ, 硝酸 2~3 mL を加え, 標線まで水を加えた.
- (7) りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 mg/mL): りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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.
- (8) カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 1mg/mL): カリウム標準液(K: 1000 mg/L) (関東化学;JCSS)を使用した.
- (9) 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.
- (10) 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 250 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 27 g を水に溶かして加え, 更に水を加えて 1000 mL とした.

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター名古屋センター (現)神戸センター

(11) 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. この干渉抑制剤溶液は加里の分析に用いた.

(12) 干渉抑制剤溶液(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. この干渉抑制剤溶液はマンガンの分析に用いた.

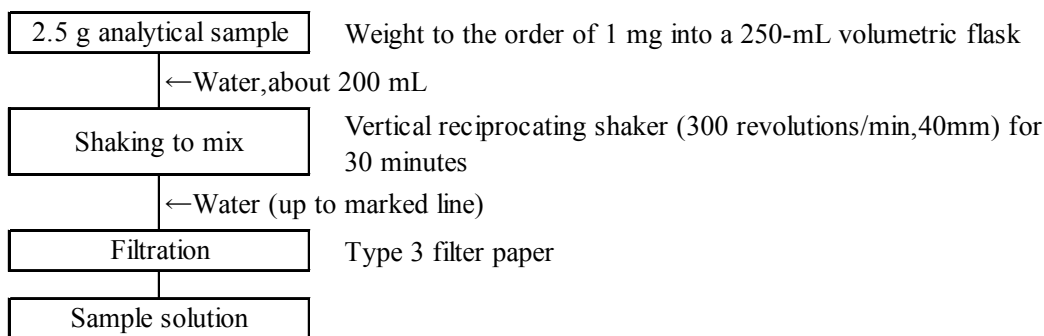
### 3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: sartorius CPA423S
- (2) 上下転倒式恒温回転振り混ぜ機: 三喜製作所 RS-12
- (3) 垂直往復振とう機: タイテック SR-2w(フラスコ用アダプターを用い全量フラスコ 250 mLを固定した.)
- (4) ホットプレート: 柴田科学 NP-6
- (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

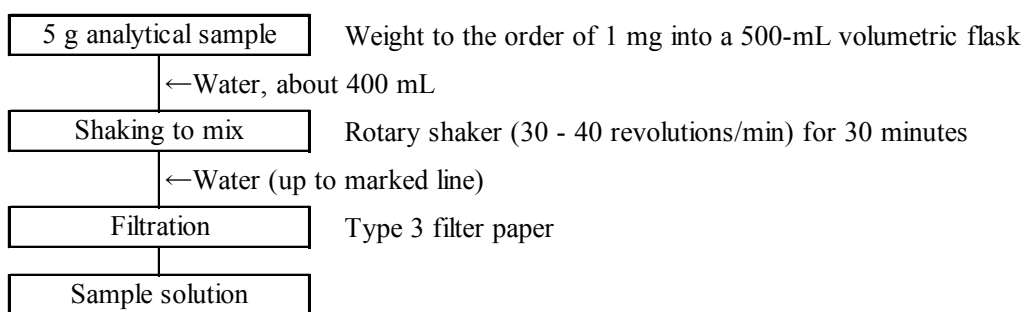
### 4) 分析方法

試料 2.5 gを 1 mgの桁まではかりとり, 全量フラスコ 250 mLに入れ, 水約 200 mLを加え, 垂直往復振とう機で約 30分間振り混ぜた後水で定容し, 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上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出手順<sup>1)</sup>を Scheme 2に示した.

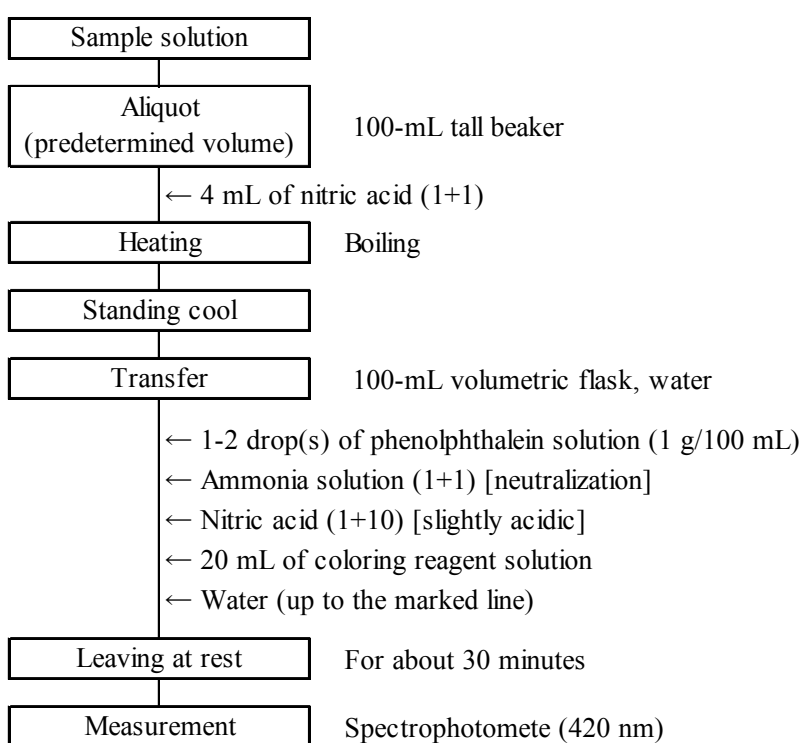
これらの試料溶液について, 水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(Scheme 3), 水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)及び水溶性マンガン(W-MnO)はフレイム原子吸光法(Scheme 4及びScheme 5)の手順<sup>1)</sup>でそれぞれ測定した.



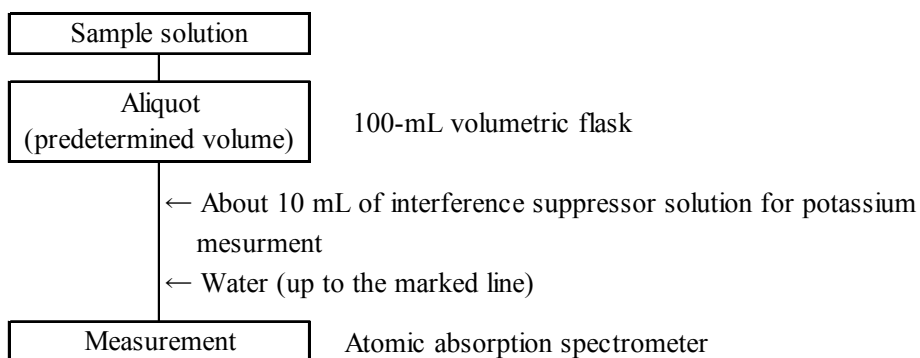
Scheme 1 The flow sheet of extraction procedure using vertical reciprocating shaker



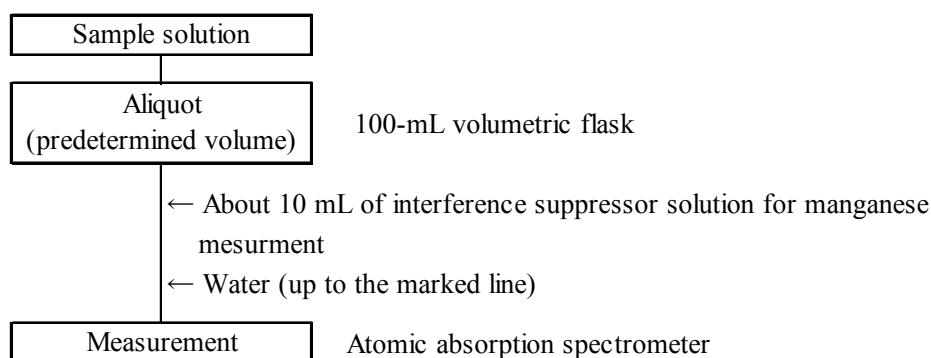
Scheme 2 The flow sheet of extraction procedure using rotary shaker that can a 500-mL volumetric flask upside down



Scheme 3 The flow sheet for water-soluble phosphoric acid (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)



Scheme 4 The flow sheet for water-soluble potassium (W-K<sub>2</sub>O)



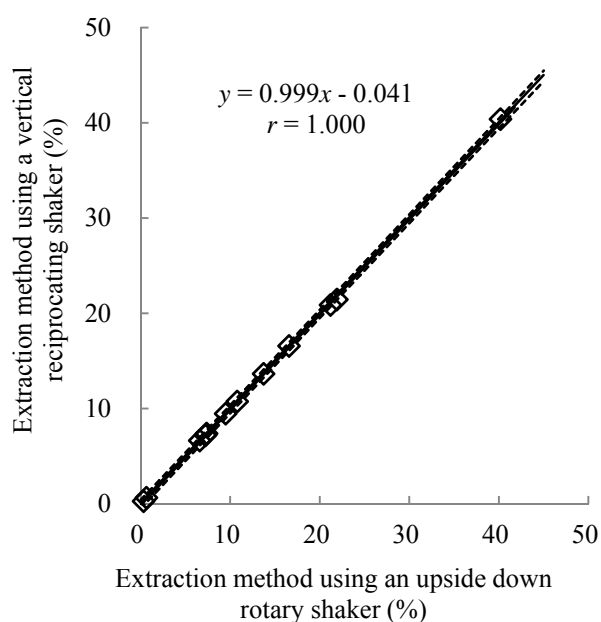
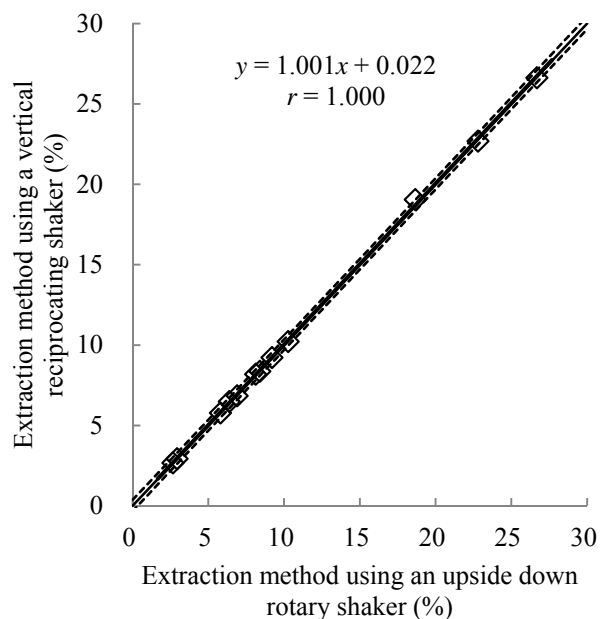
Scheme 5 The flow sheet for water-soluble manganese (W-MnO)

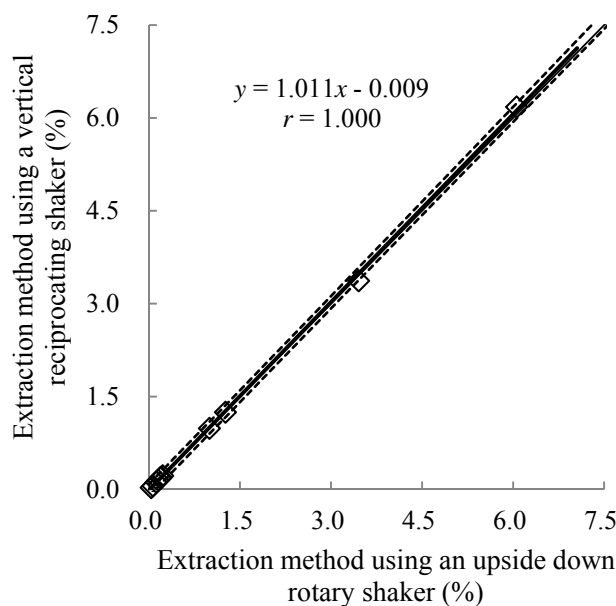
### 3. 結果

#### 1) 方法間比較による真度の評価

水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O) 及び水溶性マンガン (W-MnO) について, 試料 12 点を用いて, 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. 1 に示した.

水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ( $y = -0.041 + 0.999x$ ,  $r = 1.000$ ) の傾きの 95 % 信頼区間は 0.988 ~ 1.010, 切片の 95 % 信頼区間は -0.227 ~ 0.144, 水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O) ( $y = 0.022 + 1.001x$ ,  $r = 1.000$ ) の傾きの 95 % 信頼区間は 0.989 ~ 1.013, 切片の 95 % 信頼区間は -0.137 ~ 0.180, 水溶性マンガン (W-MnO) ( $y = -0.009 + 1.011x$ ,  $r = 1.000$ ) の傾きの 95 % 信頼区間は 0.996 ~ 1.026, 切片の 95 % 信頼区間は -0.040 ~ 0.022 であり, いずれも肥料等試験法<sup>1)</sup> に示されている真度評価の推奨範囲内であった.

1) W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>2) W-K<sub>2</sub>O



### 3) W-MnO

Fig. 1 Comparison of extraction method using an upside down rotary shaker and using a vertical reciprocating shaker

Heavy line: Regression line

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

Thin line:  $y=x$

## 2) 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、化成肥料、混合微量元素肥料及び指定配合肥料を用いて、2濃度の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)及び水溶性マンガン(W-MnO)を2点併行で日を変えて7回試験を実施して得られた結果をTable 1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 2に示した。化成肥料の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の平均値は質量分率1.19%で、併行相対標準偏差は0.5%、中間相対標準偏差は0.5%であった。また、指定配合肥料の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の平均値は質量分率13.77%で、併行相対標準偏差は0.2%、中間相対標準偏差は0.5%であった。化成肥料の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)の平均値は質量分率19.67%で、併行相対標準偏差は0.5%、中間相対標準偏差は0.7%であった。また、指定配合肥料の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)の平均値は質量分率6.50%で、併行相対標準偏差は1.1%、中間相対標準偏差は1.1%であった。化成肥料の水溶性マンガン(W-MnO)の平均値は質量分率0.226%で、併行相対標準偏差は1.0%、中間相対標準偏差は1.7%であった。また、混合微量元素肥料の水溶性マンガン(W-MnO)の平均値は質量分率3.57%で、併行相対標準偏差は0.7%、中間相対標準偏差は1.5%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>1)</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。このことから、水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)及び水溶性マンガン(W-MnO)の抽出については、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いない垂直往復振とう機による抽出でも十分な精度を有していることが確認された。

Table 1 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation  
(% (Mass fraction))

Test day	W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				W-K <sub>2</sub> O			
	Compound fertilizer		Specify mixed fertilizer		Compound fertilizer		Specify mixed fertilize	
1	1.18	1.19	13.73	13.64	19.52	19.62	6.49	6.56
2	1.19	1.19	13.74	13.76	19.42	19.49	6.48	6.60
3	1.19	1.20	13.73	13.75	19.88	19.61	6.63	6.42
4	1.19	1.21	13.73	13.75	19.72	19.83	6.48	6.54
5	1.20	1.18	13.78	13.83	19.67	19.75	6.46	6.46
6	1.20	1.19	13.77	13.81	19.83	19.80	6.53	6.51
7	1.20	1.20	13.89	13.84	19.65	19.53	6.43	6.44

Table 1 Continue

Test day	W-MnO			
	Compound fertilizer		Mixed trace element fertilizer	
1	0.220	0.228	3.53	3.50
2	0.224	0.223	3.58	3.51
3	0.222	0.223	3.50	3.50
4	0.225	0.225	3.60	3.59
5	0.232	0.232	3.65	3.61
6	0.228	0.227	3.58	3.61
7	0.231	0.227	3.59	3.61

Table 2 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Sample	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> (%)	
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Compound fertilizer	1.19	0.01	0.5	2.0	0.01	0.5	3.5
	Specified mixed fertilizer	13.77	0.03	0.2	1.5	0.06	0.5	2.5
W-K <sub>2</sub> O	Compound fertilizer	19.67	0.09	0.5	1.5	0.15	0.7	2.5
	Specified mixed fertilizer	6.50	0.07	1.1	2.0	0.07	1.1	3.5
W-MnO	Compound fertilizer	0.226	0.002	1.0	3.0	0.004	1.7	4.5
	Mixed micronutrients fertilizer	3.57	0.03	0.7	2.0	0.05	1.5	3.5

a) Mean value ( $n =$  Sample number of parallel test (2)  $\times$  Number of Test days (7))

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

固形肥料中の水溶性りん酸、水溶性加里及び水溶性マンガンについて、垂直往復振とう機を用いた抽出方法について検討したところ、次のとおり単一試験室の妥当性確認のための満足する結果が得られた。

(1) 水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)及び水溶性マンガン(W-MnO)について分析用試料 12 点を用いて、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、水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の回帰式及び相関係数は  $y=-0.041+0.999x$  及び  $r=1.000$ 、水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)は  $y=0.022+1.001x$  及び  $r=1.000$ 、水溶性マンガン(W-MnO)は  $y=-0.009+1.011x$ 、 $r=1.000$  であり、いずれも肥料等試験法<sup>1)</sup>に示されている真度評価の推奨範囲内であった。

(2) 化成肥料、混合微量要素肥料及び指定配合肥料について水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)及び水溶性マンガン(W-MnO)を 2 点併行で日を変えて 7 回試験を実施したところ、化成肥料の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の平均値は質量分率 1.19 %で、併行相対標準偏差は 0.5 %、中間相対標準偏差は 0.5 %であった。また、指定配合肥料の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の平均値は質量分率 13.77 %で、併行相対標準偏差は 0.2 %、中間相対標準偏差は 0.5 %であった。化成肥料の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)の平均値は質量分率 19.67 %で、併行相対標準偏差は 0.5 %、中間相対標準偏差は 0.7 %であった。また、指定配合肥料の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)の平均値は質量分率 6.50 %で、併行相対標準偏差は 1.1 %、中間相対標準偏差は 1.1 %であった。化成肥料の水溶性マンガン(W-MnO)の平均値は質量分率 0.226 %で、併行相対標準偏差は 1.0 %、中間相対標準偏差は 1.7 %であった。また、混合微量要素肥料の水溶性マンガン(W-MnO)の平均値は質量分率 3.57 %で、併行相対標準偏差は 0.7 %、中間相対標準偏差は 1.5 %であり、いずれも肥料等試験法<sup>1)</sup>に示されている精度評価の推奨範囲内であった。

#### 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(2016)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho\\_2016.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2016.pdf)>
- 2) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 版), 肥糧検定協会, 東京(1992)

## Extraction method for the water-soluble principal ingredients in the solid fertilizer using a general-purpose equipment

Shinji KAWAGUCHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center  
(Now) Kobe Regional Center

The Japanese Official Methods of Analysis of Fertilizer provides several extraction methods using the upside down rotary shaker for the determination of water-soluble and citrate soluble components in fertilizers. However, these extraction methods are only used in the analytical methods for fertilizer. In addition, the upside down rotary shaker is a custom order apparatus. Therefore it is needed not to use it in the extraction methods for those components in fertilizer. This study describes development and validation of extraction method for the water-soluble principal ingredients in the solid fertilizer using the vertical reciprocating shaker. The values of W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O and W-MnO measured in 12 analytical samples by extraction method using a vertical reciprocating shaker were compared with ones using an upside down rotary shaker. The former values were achieved and correlated highly with the latter values (Line of regression and correlation coefficient; W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $y=-0.041+0.999x$ ,  $r=1.000$ ), W-K<sub>2</sub>O ( $y=0.022+1.001x$ ,  $r=1.000$ ), W-MnO ( $y=0.009+1.011x$ ,  $r=1.000$ )). W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O and W-MnO were conducted a duplicate test per 7 test days using two analytical samples of solid fertilizers respectively. As the result, total mean values (mass fraction) of W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were 1.19 % and 13.77 %, the repeatability relative standard deviation ( $RSD_r$ ) were 0.5 % and 0.2 %, and intermediate relative standard deviation ( $RSD_I$ ) 0.5 % and 0.5 %, respectively. Total mean values (mass fraction) of W-K<sub>2</sub>O were 19.67 % and 6.50 %,  $RSD_r$  were 0.5 % and 1.1 %,  $RSD_I$  were 0.7 % and 1.1 %, respectively. Total mean values (mass fraction) of W-MnO were 0.226 % and 3.57 %,  $RSD_r$  1.0 % and 0.7 %,  $RSD_I$  1.7 % and 1.5 %, respectively. These results were satisfied for the criteria shown in the Testing Methods for Fertilizers. This extraction method is valid for the determination of the water-soluble principal ingredients in the solid fertilizer.

**Key words** vertical reciprocating shaker, water-soluble principal ingredients, solid fertilizer, single-laboratory method validation

(Research Report of Fertilizer, **10**, 1~8, 2017)