

2 フェノール硫酸法における硝酸性窒素の試料溶液調製方法の改良

白澤 優子¹, 加藤 公栄¹

キーワード 上下転倒式回転振り混ぜ機, 垂直往復振とう機, 硝酸性窒素, 肥料, 単一試験室による妥当性確認

1. はじめに

肥料中の硝酸性窒素分析法は肥料等試験法¹⁾の中では上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる方法が抽出操作方法として記載されている。肥料等試験法に収載のある恒温上下転倒式回転振り混ぜ機や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使用されていないこと, 更に当該装置が特注品であることから, 肥料業者や分析機関など各方面より, これらを使用しない抽出方法の確立について要望が寄せられている。

独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) では, 近年回転振り混ぜ機を用いない抽出方法の検討を進めており, 水溶性主成分の簡易抽出方法 (液状肥料に適用)²⁾, 同じく水溶性主成分の垂直往復振とう機を用いた抽出方法 (固形肥料に適用)³⁾, 水溶性主成分の水平往復振とう恒温水槽を用いた抽出方法⁴⁾, 可溶性けい酸の水平往復振とう恒温水槽を用いた抽出方法 (鉍さいけい酸質肥料に適用)⁵⁾, 及び水溶性けい酸の簡易抽出方法⁵⁾についての検討が行われ, いずれも分析法としての妥当性が確認された。本年は引き続き, 肥料等試験法に収載されている硝酸性窒素の抽出方法について上下転倒式回転振り混ぜ機を使用しない方法について検討したので, その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

本検討では今般の肥料法制度の改正見直し内容を踏まえ, 分析用試料として硝酸性窒素を保証している肥料の他, 硝酸性窒素を含有しているが保証しておらず比較的有機質の多い肥料を事前に分析して探索し, 該当した堆肥 1 銘柄を分析用試料に含めた。

固形肥料についてはいずれも肥料生産工場等で製造された流通している肥料 (流通肥料) として硝酸ソーダ, 硝酸石灰, 化成肥料, 被覆複合肥料, 配合肥料及び堆肥を, 目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉碎 (ZM200; Retsch 製) したものをを用いた。また, 液状肥料については同様に流通している液状窒素肥料, 液状複合肥料, 家庭園芸用複合肥料 (液状肥料) をを用いた。

定量下限及び検出下限の推定には, 適切な低濃度の硝酸性窒素を含有する肥料の入手が困難であったため, 主要な肥料原材料に対応する JIS 規格に規定される試薬特級等を用い, 過去に実施した硝酸性窒素試験法の性能調査⁶⁾から, 流通肥料の配合割合を参考に Table 1 のとおり, 試薬を配合・混合して調製した肥料を用いた。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター札幌センター

Table 1 The preparation of analytical samples

Materials	The mixing ratio of the materials (%) ^{a)}
	NN-0.02 % ^{a)}
Sodium nitrate	0.121
Potassium Dihydrogen Phosphate	2.500
Potassium sulfate	2.500
Water	94.879
Total (%)	100

a) Mass fraction

2) 試薬の調製

(1) 水：水精製装置(日本ミリポア Milli-Q DIRECT8)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した。

(2) 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)：硝酸カリウム(メルク, 試薬純度 99.995 %(質量分率))を 110 °C で 1 時間以上加熱し, デシケーター中で放冷した後, 36.09 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, 標線まで水を加えた。

(3) 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)：硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)の一定量を水で希釈し, 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)を調製した。

(4) 硫酸銅－硫酸銀溶液：JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(関東化学, 特級)5 g を水 900 mL に溶かし, JIS K 8965 に規定する硫酸銀(富士フィルム和光純薬, 特級)4 g を加えて溶かした後, 1000 mL とした。

(5) フェノール硫酸：JIS K 8798 に規定するフェノール(関東化学, 特級)15 g を JIS K 8951 に規定する硫酸(関東化学, 特級)100 mL に溶かし, 80 °C~100 °C の水浴中で 2 時間加熱し, 放冷した。

(6) アンモニア水：JIS K 8085 に規定する特級(関東化学, NH₃ 28 %(質量分率))。

(7) 水酸化カルシウム：JIS K 8575 に規定する特級(関東化学)。

(8) 塩基性炭酸マグネシウム：関東化学, 鹿特級。

3) 器具及び装置

(1) 電子天びん：エー・アンド・デイ GR-202, メラー・トレド MS303-S

(2) 上下転倒式回転振り混ぜ機：池田理化 EFN00-KT

(3) 垂直往復振とう機：タイテック SR-2DW

(4) 水浴槽：ヤマト科学 BM-41

(5) 分光光度計：島津製作所 UV-1800

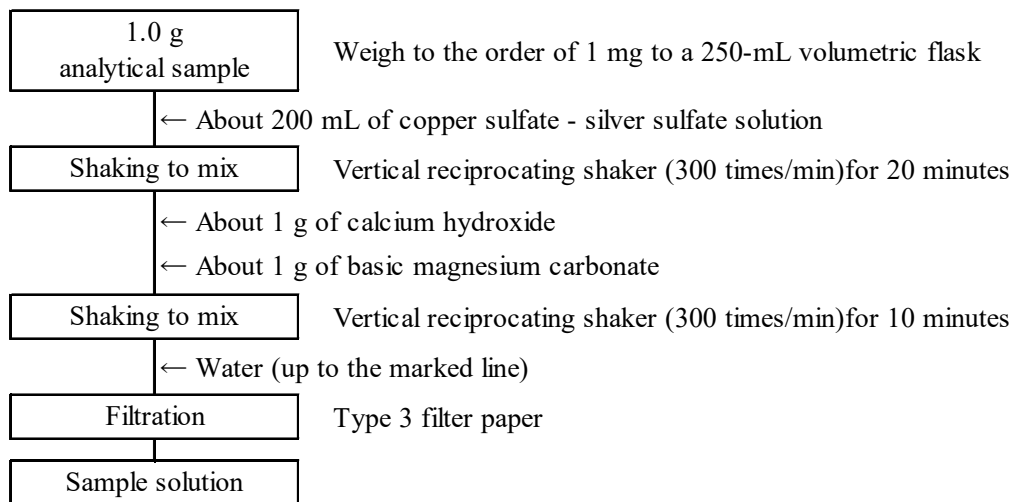
4) 分析操作

固形肥料と液状肥料については試料 1.0 g を 250 mL 全量フラスコにはかりとり, 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え, 垂直往復振とう機で 20 分間振り混ぜ, 水酸化カルシウム約 1 g, 塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を

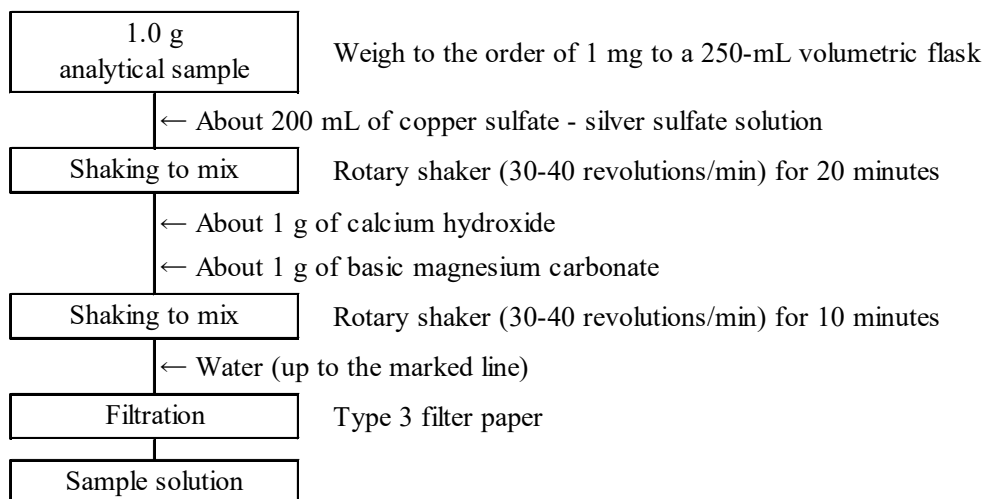
加え垂直往復振とう機で 10 分間振り混ぜた後、水で定容し、ろ紙 3 種でろ過し試料溶液とした (Scheme 1)。また、方法間比較による真度の評価に使用した従来の上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出手順を Scheme 2 に示した。

一方、液状肥料の試料液調製については試料 0.4 g を 100 mL 全量フラスコにはかりとり、硫酸銅－硫酸銀溶液約 80 mL を加え振り混ぜた後、水酸化カルシウム約 0.4 g, 塩基性水酸化マグネシウム約 0.4 g を加え、振り混ぜた後水で定容し、ろ紙 3 種でろ過し、簡易抽出(手振り混ぜ)についても検討した (Scheme 3)。

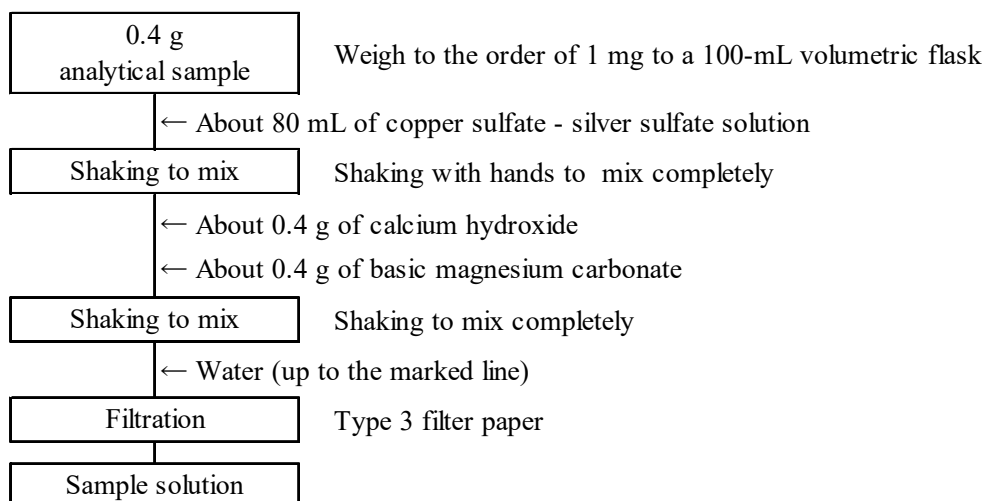
これらの試料溶液について、硝酸性窒素 (N-N) は Scheme 4 の手順でそれぞれ測定した。



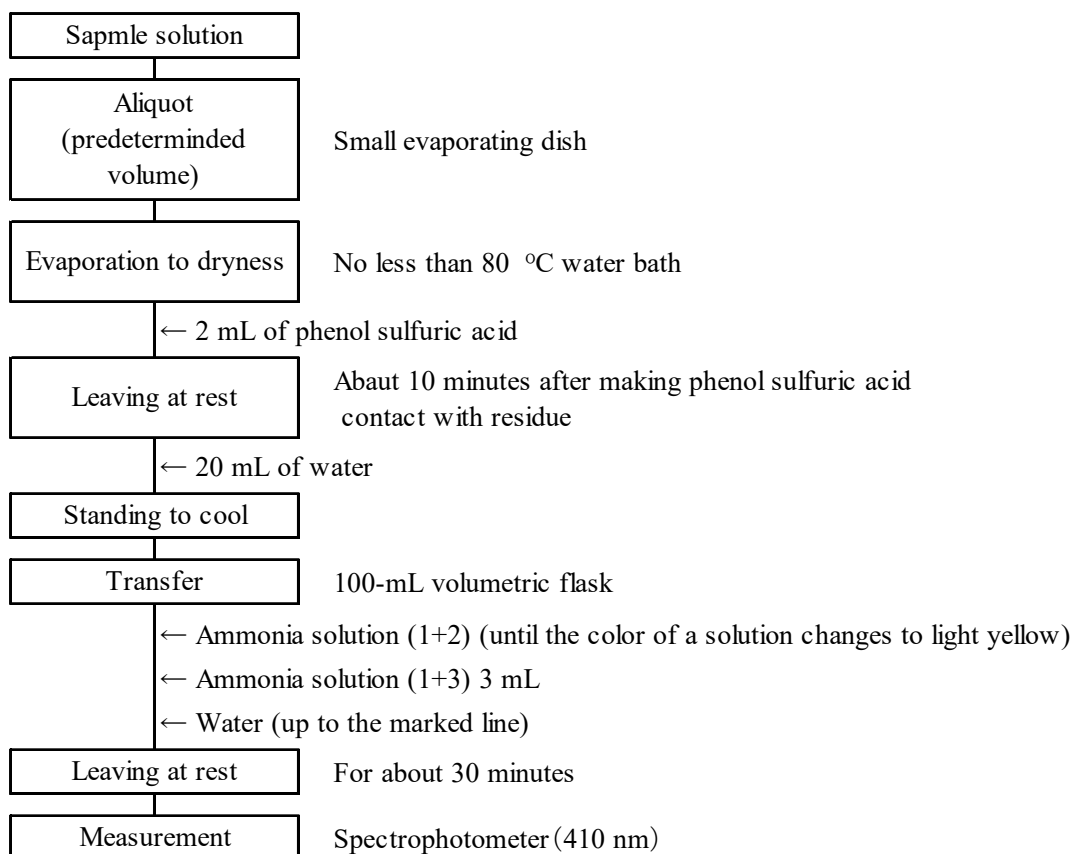
Scheme 1 The flow sheet of extraction procedure using vertical reciprocating shaker



Scheme 2 The flow sheet of extraction procedure using rotary shaker that can a 250-mL volumetric flask upside down



Scheme 3 Simple extraction procedure (Shaking to mix completely)



Scheme 4 Flow sheet for nitrate nitrogen in fertilizers

3. 結果

1) 垂直往復振とう機の機器条件の確認

硝酸性窒素 (N-N) の抽出に使用する垂直往復振とう機の機器条件を検討した。往復回数, 振り幅が分析試料の沈殿・フラスコへの固着に影響を与えることは, 今回の検討と抽出溶媒や試薬及び測定対象成分は異なる

が, 過去に杉村⁴⁾や八木ら⁵⁾により確認されていることから, 機器条件の分析結果への影響を確認した.

現行の肥料等試験法¹⁾では, 抽出時に分析試料, 硫酸銀-硫酸銅溶液, 水酸化カルシウム及び塩基性炭酸マグネシウムを順に全量フラスコへ添加していき上下転倒式回転振り混ぜ機により振り混ぜることによって, その中身を混合している. 今回の検討では, 垂直往復振とう機を用いて 1 分あたりの往復回数が全量フラスコ内の混合や分析試料・抽出溶媒・各試薬に由来する沈殿物の生成状況を確認し, 分析結果へ影響を与えるか確認を行った. 化成肥料, 家庭園芸用複合肥料, 液状窒素肥料を用いて, 1 分あたりの往復回数を 225 回~300 回までの幅で変更し, 硝酸性窒素について定量した結果を Table 2 に示した. 1 分あたりの往復回数が 275 回~300 回では全量フラスコへの沈殿物生成が認められず, 分析結果への影響がなかった.

この結果から水溶性成分と同時に抽出操作が行われることも想定し, 今回の検討においても垂直往復振とう機の往復回数を水溶性成分の抽出操作と同様に 300 回/分とすることとした.

Table 2 Relation between the precipitated situation in test sample and reagent chemicals, quantitative value and shaking frequency

Shaking frequency (times/min)	Compound fertilizer 1		Compound fertilizer 2	
	Quantitative value of N-N (%)	precipitated situation ^{d)}	Quantitative value of N-N (%)	precipitated situation
300	16.17 (100.9) ^{c)}	unformed	4.71 (101.7)	unformed
275	15.76 (98.3)	unformed	4.76 (102.7)	unformed
250	16.00 (99.8)	formed	4.77 (102.9)	formed
225	15.77 (98.4)	formed	4.58 (98.8)	formed

a) Mean value (n=3)

b) Mass fraction (%)

c) The comparison of recovery rate, the validated test method with new one (%)

d) By visual check

Table 2 Continue

Shaking frequency (times/min)	Home garden-use mixed fertilizer		Liquid nitrogen fertilizer	
	Quantitative value of N-N (%)	precipitated situation	Quantitative value of N-N (%)	precipitated situation
300	1.02 (105.0)	unformed	7.58 (100.1)	unformed
275	0.98 (100.9)	unformed	7.63 (100.7)	unformed
250	1.00 (103.6)	formed	7.59 (100.2)	formed
225	0.98 (101.6)	formed	7.57 (100.0)	formed

2) 簡易抽出(手振り混ぜ)の条件の確認

1)と同様に液状の肥料について、他の成分(液状肥料を対象)分析における検討と同様に、簡易抽出(手振り混ぜ)方法の適用を確認するため、簡易抽出(手振り混ぜ)による全量フラスコへの沈殿物の生成状況及び分析値への影響を確認した。液状窒素肥料、液状複合肥料、家庭園芸用複合肥料を用いて抽出操作を行い検討した結果を Table 3 に示した。分析試料、硫酸銅-硫酸銀溶液、水酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム由来の沈殿がなく完全に分散している状態まで、少なくとも5回程度振り混ぜた後に一度上下に転倒させて、その操作を10回程度繰り返して目視で完全に混ざるまで振り混ぜて簡易抽出を行った結果、全量フラスコへの沈殿物の生成は認められず、分析結果に影響はなかった。

さらに、垂直往復振とう機の機器条件及び簡易抽出による抽出状況を確認するため、液状複合肥料(外部精度管理試験試料)⁷⁾を用いて、硝酸性窒素(N-N)について定量した結果を Table 4 に示した。いずれもzスコアの絶対値が2以下であったことから、これらの抽出条件を用いて妥当性確認を行うこととした。

Table 3 Relation between the precipitated situation in test sample and reagent chemicals, and quantitative value

Liquid nitrogen fertilizer		Liquid compound fertilizer 1	
Quantitative value of N-N ^{a)} (%) ^{b)}	precipitated situation ^{d)}	Quantitative value of N-N (%)	precipitated situation
7.40 (97.7) ^{c)}	unformed	3.70 (99.4)	unformed

a) Mean value (n=3)

b) Mass fraction (%)

c) The comparison of recovery rate, the validated test method with new one (%)

d) By visual check

Table 3 Continue

Liquid compound fertilizer 2		Home garden-use mixed fertilizer	
Quantitative value of N-N (%)	precipitated situation	Quantitative value of N-N (%)	precipitated situation
1.34 (96.6)	unformed	0.96 (99.0)	unformed

Table 4 Aptitude test result for equipment condition

Sample	Quantitative value of N-N ^{a)} (%) ^{b)}	Standard deviation (%) ^{b)}	Median (%) ^{b)}	z-score
Liquid mixed fertilizer ^{c)}	1.28 ^{d)}	0.02	1.29 ^{e)}	-0.51
	1.29 ^{f)}	0.01		0.14

a) Mean value (n=3)

b) Mass fraction

c) Proficiency testing sample of fertilizer in fiscal year 2015

d) Extraction method: using vertical reciprocating shaker at 300 times/min

e) Extraction method: using an upside down rotary shaker at 30-40 revolutions/min (Validated test method)

f) Extraction method: simple extraction method (Shaking to mix completely)

3) 方法間比較による真度の評価

硝酸性窒素(N-N)について、試料 21 点(固形肥料と液状肥料)を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出法と垂直往復振とう機を用いた本法との分析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 Figure 1 に示した。

硝酸性窒素(N-N) ($y=0.9995x+0.0059$, $r=1.000$)の傾きの 95 %信頼区間は 0.992~1.007, 切片の 95 %信頼区間は-0.060~0.072 であった。

また、試料 14 点(液状肥料のみ)を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出法と簡易抽出法との分析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 Figure 2 に示した。

硝酸性窒素(N-N) ($y=0.9967x-0.0098$, $r=1.000$)の傾きの 95 %信頼区間は 0.992~1.001, 切片の 95 %信頼区間は-0.030~0.010 であった。

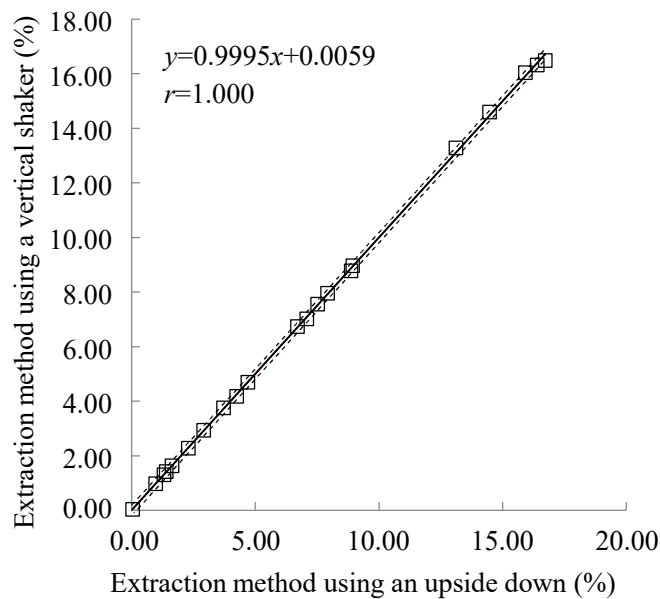


Figure 1 Comparison of extraction method using an upside down rotary shaker and a reciprocating one
 Heavy line: Regression line
 Dotted lines: Upper and lower limit of 95 % prediction interval
 Thin line: $y=x$
 % : Mass fraction

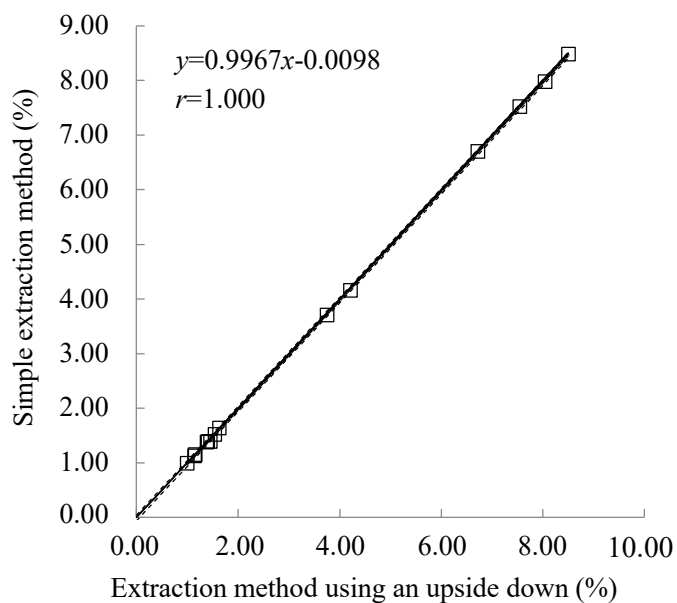


Figure 2 Comparison of extraction method using an upside down rotary shaker and simple one
 Heavy line: Regression line
 Dotted lines: Upper and lower limit of 95 % prediction interval
 Thin line: $y=x$
 % : Mass fraction

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算出するため、化成肥料、家庭園芸用複合肥料、堆肥を分析用試料として垂直往復振とう機を用いて、2濃度の硝酸性窒素(N-N)を2点併行で日を変えて5回分析を実施して得られた結果及び液状窒素肥料、液状複合肥料を分析用試料として簡易抽出を行い同様に得られた結果を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。

化成肥料の硝酸性窒素(N-N)の平均値は質量分率15.89%で、併行相対標準偏差は0.46%、中間相対標準偏差は0.79%、家庭園芸用複合肥料の平均値は質量分率4.23%で、併行相対標準偏差は0.29%、中間相対標準偏差は0.29%、液状窒素肥料の平均値は質量分率1.62%で、併行相対標準偏差は0.55%、中間相対標準偏差は1.02%、液状複合肥料の平均値は質量分率8.43%で、併行相対標準偏差は0.63%、中間相対標準偏差は0.67%であった。

いずれの相対標準偏差も肥料等試験法¹⁾に示される併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の許容範囲内であり、十分な精度を有することが確認された。なお、堆肥については調査継続中である。

Table 5 Individual results of repetition test of changing the date for accuracy estimation (mass fraction(%))

Test Day	Extraction method using vertical reciprocating shaker				Simple extraction method (Shaking to mix completely)				
	Compound fertilizer		Home garden-use mixed fertilizer		Compost		Liquid nitrogen fertilizer	Liquid mixed fertilizer	
1	15.80	15.68	4.25	4.22		1.60	1.59	8.32	8.40
2	16.00	16.00	4.21	4.22		1.60	1.61	8.38	8.52
3	16.00	15.92	4.23	4.23	under research	1.63	1.62	8.48	8.46
4	16.04	15.88	4.24	4.22		1.62	1.63	8.44	8.44
5	15.76	15.84	4.23	4.22		1.62	1.64	8.46	8.42

Table 6 Statistical analysis of repetition test result for estimating precision

Extraction method	Sample	Quantitative value of N-N ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%)	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
	Compound fertilizer	15.89	0.073	0.46	1.5	0.13	0.79	2.5
Extraction method using vertical reciprocating shaker	Home garden-use mixed fertilizer	4.23	0.012	0.29	2.0	0.01	0.29	3.5
	Compost		under research					
Simple extraction method (Shaking to mix completely)	Liquid nitrogen fertilizer	1.62	0.009	0.55	2.0	0.02	1.02	3.5
	Liquid mixed fertilizer	8.43	0.053	0.63	2.0	0.06	0.67	3.5

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

5) 定量下限及び検出下限の推定

Table 1 の調製肥料を使用して、簡易抽出(手振り混ぜ)により7点併行分析を行った(Table 7)。定量下限は「(標準偏差) $\times 10$ 」式、検出下限は「(標準偏差) $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ 」式を用いて算出した。その結果、液状の調製肥料(NN-0.02%)を使用した定量下限は0.003%(質量分率)程度、検出下限は0.001%(質量分率)程度であった。公定規格⁸⁾における普通肥料(家庭園芸用複合肥料を除く)の含有すべき主成分及び肥料の品質の確保等に関する法律施行規則⁹⁾に定める指定混合肥料(家庭園芸用を除く)の最小量は硝酸性窒素として質量分率1.0%である。また、家庭園芸用複合肥料の含有すべき主成分及び指定混合肥料(家庭園芸用に限る)の保証成分の最小量は、硝酸性窒素として質量分率0.1%である。したがって簡易抽出法(手振り混ぜ)は、流通肥料の硝酸性窒素の含有量を確認するための分析法として十分な定量下限を有していることを確認した。

なお、今後、本法について室間共同試験による評価(HCV: Harmonized collaborative validation)を行うにあたり、硝酸性窒素を含有しているが保証をしていない肥料についても共同試験用試料として使用することを検討するために、本検討中で用いた堆肥に準ずる分析用試料を継続して探索していくことが必要であると考えられる。

Table 7 Calculated *LOQ* and *LOD* values

Sample ^{a)}	Design component (%) ^{e)}	Quantitative value of N-N ^{b)} (%)	Standard deviation (%)	<i>LOQ</i> ^{c)} (%)	<i>LOD</i> ^{d)} (%)
Preparation sample NN-0.02 %	0.02	0.020	0.0003	0.003	0.001

a) Extraction method: simple extraction method

b) Mean value (n=7)

c) Standard deviation $\times 10$

d) Standard deviation $\times 2 \times t$ (n-1, 0.05)

e) Mass fraction

4. まとめ

肥料中の硝酸性窒素 (N-N) について試料溶液の調製方法の改良を目的とし、垂直往復振とう機を用いた抽出方法及び簡易抽出 (手振り混ぜ) 方法の適用について検討を行い、単一試験室における分析法の妥当性を確認したところ、次のとおり分析法として十分な性能を有していることを確認した。

(1) 固体肥料及び液状肥料中の硝酸性窒素 (N-N) について、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いない抽出方法として、垂直往復振とう機を用いての機器条件を確認したところ、往復回数 275~300 往復/分 (振幅 40 mm) 以上の機器条件であれば、既存の抽出方法と同程度の抽出性能であることを確認した。また、同様に液状肥料についての簡易抽出 (手振り混ぜ) 方法についても、既存の抽出方法と同程度の抽出性能であることを確認した。

(2) 硝酸性窒素 (N-N) について分析用試料 21 点 (固体肥料と液状肥料) を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法と垂直往復振とう機を用いて得られた分析値の回帰分析を行ったところ、相関係数は $r=1.000$ を示した。また、分析用試料 14 点 (液状肥料のみ) を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法と簡易抽出 (手振り混ぜ) で得られた分析値の回帰分析を行ったところ、相関係数は $r=1.000$ を示し、いずれも肥料等試験法に示す妥当性確認の方法の推奨基準を満たしており、垂直往復振とう機による抽出法と簡易抽出 (手振り混ぜ) 法の 2 つの抽出方法について、上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出方法と同等の性能を有していることを確認した。

(3) 硝酸性窒素 (N-N) について、併行精度及び中間精度の評価を行った結果、1.62 % (質量分率) ~ 15.89 % (質量分率) の範囲において、垂直往復振とう機を用いた方法についての併行相対標準偏差は 0.29 % ~ 0.46 %、中間相対標準偏差は 0.29 % ~ 0.79 % であり、簡易抽出を行った方法についての併行相対標準偏差は 0.55 % ~ 0.63 %、中間相対標準偏差は 0.67 % ~ 1.02 % であった。これらはいずれも肥料等試験法に示されている精度の目安を満たしていた。

(4) 定量下限及び検出下限の推定用試料 (液状肥料) を調製し、簡易抽出 (手振り混ぜ) により 7 点併行分析を行ったところ、定量下限は 0.003 % (質量分率) 程度、検出下限は 0.001 % (質量分率) 程度と推定された。

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/shikenhoh_2020.pdf>
- 2) 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)
- 3) 川口伸司, 汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性成分の抽出方法, 肥料研究報告, **10**, 1-8(2017)
- 4) 杉村靖, 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, **11**, 1-13(2018)
- 5) 八木寿治ら, 汎用的な機器を用いた肥料中のけい酸の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1-9(2019)
- 6) 加藤公栄ら, 硝酸性窒素試験法の性能評価ーフェノール硫酸法ー, **6**, 148-154(2013)
- 7) 伊藤浩平ら, 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, **9**, 110-135(2016)
- 8) 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等の件:昭和61年2月22日, 農林水産省告示第284号, 最終改正令和3年6月14日, 農林水産省告示第1010号(2021)
- 9) 農林水産省令:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則, 昭和25年6月20日, 農林水産省第64号, 最終改正令和3年6月14日, 農林水産省令第38号(2021)

Improved Determination Shaking Method in Preparation the Solution for the Nitrate Nitrogen by Phenol Sulfuric Acid

SHIRASAWA Yuko¹, KATO Kimie¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sapporo Regional Center

The Japanese Official Methods of Analysis of Fertilizer provides several determination methods using the (constant-temperature) upside down rotary shaker (hereinafter referred to as 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 nitrate nitrogen by phenol sulfuric acid in the fertilizer using commercially vertical reciprocating shaker or simple extraction procedure shaking with hand (hereinafter : simple extraction method). We measured the values of N-N in 21 analytical samples (including solid and liquid one) by extraction method using a vertical reciprocating shaker to compare with ones using a rotary shaker. The former values were achieved and correlated highly with the latter values (Line of regression and correlation coefficient ($r = 1.000$, $y = 0.9995x + 0.0059$)). We also measured the values of N-N in 14 analytical samples (only liquid one) by simple extraction method to compare with ones using a rotary shaker. The former values were achieved and correlated highly with the latter values (Line of regression and correlation coefficient ($r = 1.000$, $y = 0.9967x - 0.0098$)). In using vertical reciprocating shaker, N-N were conducted a duplicate test per 5 test days using two analytical samples, respectively. As the result, total mean values (mass fraction) of N-N were 15.89 % and 4.23 %, repeatability relative standard deviation (RSD_r) were 0.46 % and 0.29 %, and intermediate relative standard deviation (RSD_I) 0.79 % and 0.29 %, respectively. Repeatability and intermediate precision of compost are under research. In simple extraction method, N-N were conducted a duplicate test per 5 test days using two analytical samples, respectively. As the result, total mean values (mass fraction) of N-N were 1.62 % and 8.43 %, repeatability relative standard deviation (RSD_r) were 0.55 % and 0.63 %, and intermediate relative standard deviation (RSD_I) 1.02 % and 0.67 %, respectively. The limit of quantitative and detection value for liquid fertilizer were estimated 0.003 % and 0.001 %, respectively (by simple extraction method). These extraction methods are valid for the determination of the nitrate nitrogen in the fertilizer.

Key words upside down rotary shaker, vertical reciprocating shaker, nitrate nitrogen, fertilizer, single-laboratory method validation

(Research Report of Fertilizer, 14, 12-24, 2021)