

5 シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定

— 共同試験成績 —

川口伸司¹, 清水昭²

キーワード 可溶性けい酸, ふっ化カリウム法, シリカゲル肥料, 共同試験

1. はじめに

シリカゲル肥料は平成15年の普通肥料の公定規格¹⁾の改正により, 化成肥料及び配合肥料の定義として「けい酸質肥料(シリカゲル肥料に限る)」が追加され, 含有すべき主成分の最小量(%)が「可溶性けい酸を保証するものにあつては可溶性けい酸 10.0」として設定された。また, 農林水産省告示²⁾には, 「可溶性けい酸とは, シリカゲルに由来するものにあつては2分の1モル毎リットルの水酸化ナトリウムに溶けるけい酸を, その他の原料に由来するものにあつては2分の1モル毎リットルの塩酸に溶けるけい酸をいう。」と規定された。

「シリカゲル肥料中の可溶性けい酸の測定」は, 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出した後ふっ化カリウム法で測定する方法が肥料等試験法³⁾に記載されている。「シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸の測定」は, 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する前に塩酸(1+23)を加えて酸性で抽出することで抽出効率を改善し⁴⁾, 共同試験⁵⁾を実施したところ, 室間再現精度が大きく, 満足する成績が得られなかった。

このことから, 共同試験参加試験室への聞き取り調査結果等をふまえ, 抽出操作を改良し, その試験法について単一試験室における妥当性を確認した⁶⁾。

今回, この試験法について IUPAC の共同試験プロトコル⁷⁾を参考に共同試験を実施し, 試験室間の再現精度を調査したので, その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 共同試験用試料の調製

シリカゲル肥料を含む, 混合りん酸肥料2点, 化成肥料3点各2~3 kgを試験品として採取し, 超遠心粉碎機(Retsch ZM1000)で目開き500 μmのふるいを全通するまで粉碎して共同試験用試料を調製した。

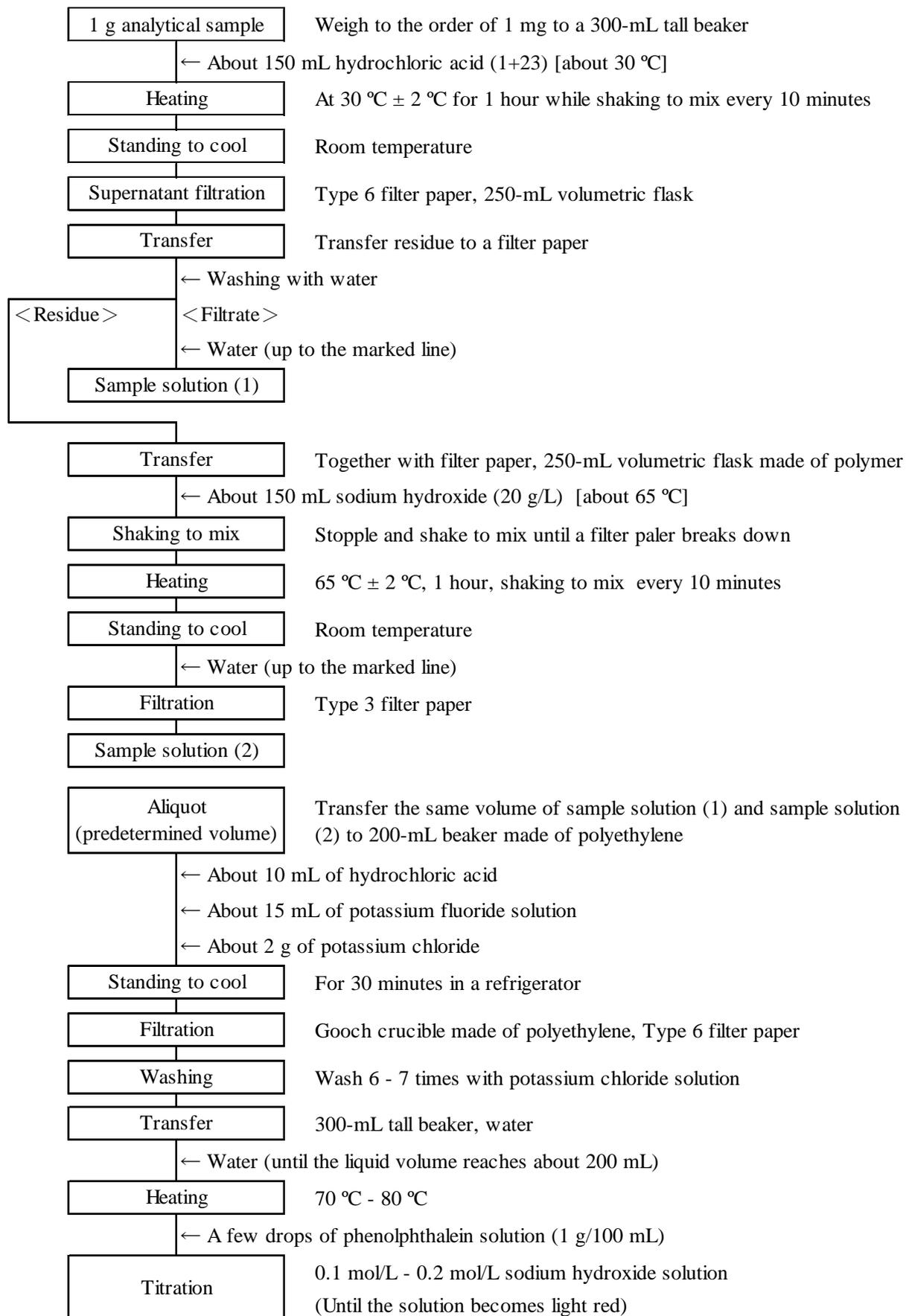
共同試験用試料1.5 gをビニール袋に入れ密封した。一対のブラインド試料を提供するため, 共同試験用試料の袋に番号のラベルを付け, 各10点を参加試験室に送付した。

2) 装置及び器具

各試験室で準備したものを使用した。

¹ (独)農林水産消費安全技術センター名古屋センター

² (独)農林水産消費安全技術センター名古屋センター (現)肥飼料安全検査部



Scheme 1 Flow sheet for soluble silicic acid in fertilizers containing silica gel fertilizer

3) シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定

分析試料 1.00 g をはかりとり、300 mL のトールビーカーに入れ、約 30 °C に加温した塩酸(1+23) 約 150 mL を加え、30 °C ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとにガラス棒でかき混ぜながら 60 分間加温した後、全量フラスコ 250 mL を受器とし、ろ紙 6 種でろ過する。容器及びろ紙上の不溶解物を水で洗浄してから標線まで水を加えた(以下試料溶液(1)とする)。ろ紙上の不溶解物はろ紙とともに、ポリエチレン製全量フラスコ 250 mL に入れて約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液(20 g/L) 約 150 mL を加え、65 °C ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら、60 分間加温する。室温まで放冷した後、標線まで水を加え、ポリエチレン製容器を受器とし、ポリエチレン製ロートを用いるろ紙 3 種でろ過した(以下試料溶液(2)とする)。

試料溶液(1) 25 mL 及び試料溶液(2)の 25 mL を同一のポリエチレン製ビーカー 200 mL にとり、塩酸約 10 mL、ふっ化カリウム溶液約 15 mL 及び塩化カリウム約 2 g を加えてポリエチレン製の攪拌棒でかき混ぜて溶かし、10 °C 以下の冷蔵庫で約 30 分間冷却した後、ポリエチレン製グーチャーつぼにろ紙 6 種及びろ紙くずを敷いて(沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。)吸引ろ過し、塩化カリウム溶液で 6~7 回洗浄した。ろ紙上の沈殿物はろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移して水で約 200 mL とし、70~80 °C に加熱した後直ちにフェノールフタレイン溶液(1g/100 mL)を数滴加え、標準水酸化ナトリウム溶液(0.1~0.2 mol/L)で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定し、可溶性けい酸の量を算出した(Scheme 1)。

4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC 技能試験のハーモナイズドプロトコル⁸⁾の均質性確認試験の実施手順に従い、各系列の共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3) に従って分析を実施した。

5) 共同試験

試験に参加した試験室は以下のとおりであり、それぞれの試験室において送付した 10 試料について 3) に従って分析を実施した。

- ・ 日東エフシー株式会社名古屋工場
- ・ 公益財団法人日本肥糧検定協会本部
- ・ 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
- ・ 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
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター
- ・ 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
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター福岡センター
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部

(50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰返し 2 回×各 10 試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を Table 1 に示した。いずれの試料においても、F 値が F(9, 10; 0.05) を下回ったことから、有意水準 5 % において試料間に有意な差は認められず、すべての分析試料が共同試験に用いることができる均質性を有していることを確認した。

Table 1 Homogeneity test results of for soluble silicic acid

Sample	No. of sample ¹⁾	Mean ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD _r ⁵⁾ (%)	s_{bb} ⁶⁾ (%) ³⁾	s_{b+r} ⁷⁾ (%) ³⁾	RSD _{b+r} ⁸⁾ (%)	F Value ⁹⁾¹⁰⁾
Phosphate fertilizer mixture 1	10 (0)	24.97	0.15	0.6	0.11	0.18	0.7	1.97
Phosphate fertilizer mixture 2	10 (0)	34.42	0.26	0.7	0.18	0.31	0.9	2.02
Compound fertilizer 1	10 (0)	29.80	0.17	0.6	0	0.17	0.6	0.84
Compound fertilizer 2	10 (0)	33.26	0.31	0.9	0	0.31	0.9	0.85
Compound fertilizer 3	10 (0)	15.44	0.12	0.8	0.11	0.16	1.0	2.68

1) The number of samples used for analysis; (): The number of outliers

2) Grand mean value (n =The number of samples used for analysis \times The number of repetition (2))

3) Mass fraction

4) Standard deviation of repeatability

5) Relative standard deviation of repeatability

6) Standard deviation of sample-to-sample

7) Standard deviation of sample-to-sample include repeatability $s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$

8) Relative standard deviation of sample-to-sample include repeatability

9) F value calculated based on analysis of variance (ANOVA)

10) F critical value: $F(9,10;0.05)=3.02$

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を Table 2 に示した。試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施したところ、1 試験室の混合りん酸肥料 2 の試験成績が外れ値と判定されたが、参加試験室が 8 試験室のため、外れ値も含めて統計処理した。

Table 2 Individual result of for soluble silicic acid

(mass %)

Lab ID ¹⁾	Phosphate fertilizer mixture 1		Phosphate fertilizer mixture 2		Compound fertilizer 1		Compound fertilizer 2		Compound fertilizer 3	
A	25.18	24.93	33.69	33.66	29.80	29.42	32.66	32.42	15.66	15.46
B	25.25	25.14	34.57	34.53	30.08	30.14	33.55	33.72	15.83	15.73
C	25.08	24.99	34.32	34.26	29.98	30.04	33.19	33.36	15.63	15.69
D	25.03	24.72	34.86	34.79	30.99	30.89	33.78	33.92	15.80	15.93
E	24.58	24.95	34.27	34.28	29.98	29.85	32.85	32.74	15.74	15.39
F	24.36	24.49	34.49	34.22	30.08	29.89	33.31	33.41	15.92	16.01
G	25.12	25.09	34.49 ²⁾	35.39 ²⁾	30.47	30.46	33.78	33.50	15.59	15.61
H	25.37	25.60	34.86	35.26	31.51	31.24	33.55	33.76	16.11	16.03

1) Laboratory identification

2) Outlier of Cochran

3) 併行精度及び室間再現精度

試験成績より算出した平均値, 併行標準偏差 (s_r) 及び相対標準偏差 (RSD_r) 並びに室間再現標準偏差 (s_R), 相対標準偏差 (RSD_R) 及び HorRat 値を Table 3 に示した. 試験成績の平均値は質量分率 15.76 % ~ 34.50 %, s_r 及び s_R は質量分率 0.11 % ~ 0.26 % 及び質量分率 0.21 % ~ 0.60 %, RSD_r 及び RSD_R は 0.4 % ~ 0.7 % 及び 1.3 % ~ 2.0 %, HorRat は 0.53 ~ 1.09 であった. なお, 混合りん酸肥料 2 の成績は外れ値を除外せずに算出した s_R , RSD_R 及び HorRat 値であるが, これらを含めて満足できる成績であった⁹⁾.

HorRat 値は食品分析分野の化学分析方法の精度の評価をするために用いられており, 現在のところ肥料に使用している事例が少ないが参考に記載した. HorRat 値は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる. なお, $PRSD_R$ は平均定量値から Horwitz の修正式⁹⁾により求めた.

Table 3 Statistical analysis of collaborative study results

Sample	No. of labs p ¹⁾	Mean ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)	HorRat ⁸⁾
Phosphate fertilizer mixture 1	8	24.99	0.16	0.6	0.33	1.3	0.67
Phosphate fertilizer mixture 2	8	34.50	0.26	0.7	0.48	1.4	0.82
Compound fertilizer 1	8	30.30	0.13	0.4	0.60	2.0	1.09
Compound fertilizer 2	8	33.34	0.13	0.4	0.47	1.4	0.81
Compound fertilizer 3	8	15.76	0.11	0.7	0.21	1.3	0.53

1) Number of laboratories, where p = number of laboratories

2) Grand mean value

(n = The number of participating testing laboratories (p) × The number of repetition (2))

3) Mass fraction

4) Standard deviation of repeatability

5) Relative standard deviation of repeatability

6) Standard deviation of reproducibility

7) Relative standard deviation of reproducibility

8) Horwitz ratio of reproducibility

4. まとめ

8 試験室においてシリカゲル肥料を含む肥料, 混合りん酸肥料 2 試料, 化成肥料 3 試料 (計 10 点) を用いて可溶性けい酸の共同試験を実施し, 試験法の評価を行った. その結果, 室間再現精度 (相対標準偏差) は 1.3 % ~ 2.0 % であり, 満足する成績であった.

このことから, 本試験法は, シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定に用いることが出来る十分な性能を有していることが確認できた.

謝 辞

共同試験にご協力頂きました, 日東エフシー株式会社名古屋工場及び公益財団法人日本肥糧検定協会本部の各位に謝意を表します.

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, 最終改正平成 26 年 9 月 1 日, 農林省告示第 1146 号 (2014)
- 2) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 695 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号 (1999)
- 3) 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>>
- 4) 清水昭, 伊藤潤, 阿部進: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —アルカリ抽出法の改良—, 肥料研究報告, **4**, 1~8 (2011)
- 5) 清水 昭, 阿部 進, 伊藤 潤: シリカゲル肥料及びシリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **5**, 31~40 (2012)
- 6) 清水昭: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —ふっ化カリウム法の適用—, 肥料研究報告, **6**, 1~8 (2013)
- 7) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies., Pure & Appl. Chem., **67** (2), 331~343 (1995)
- 8) Thompson, M., R.Ellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, pure & Appl. Chem., **78** (1), 145~196 (2006)
- 9) 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)

Determination of Soluble Silicic Acid in Fertilizers Containing Silica Gel Fertilizer by Potassium Fluoride Method: A Collaborative Study

Shinji KAWAGUCHI¹ and Akira SHIMIZU²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

A collaborative study was conducted to evaluate the applicability of the method of potassium fluoride for determination of soluble silicic acid in fertilizers containing silica gel fertilizer. Silicic acid in fertilizer was extracted with hydrochloric acid (1+23) and sodium hydroxide solution (20 g/L) successively, and then each extract was mixed. The silicic acid in the mixture was determined by potassium fluoride method. Five samples of fertilizers containing silica gel fertilizer, respectively, were sent to 8 collaborators. These samples were analyzed as blind duplicates. Mean values reported from 15.76 % to 34.50 %, the relative standard deviation (RSD_r) for repeatability ranged from 0.4 % to 0.7 %, the relative standard deviation (RSD_R) for reproducibility ranged from 1.3 % to 2.0 %. These results indicated that this method has an acceptable precision for determination of soluble silicic acid in fertilizers containing silica gel fertilizer.

Key words soluble silicic acid, potassium fluoride method, silica gel fertilizer, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 7, 36~42, 2014)