

4 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価

— 室間共同試験成績 —

佐久間健太¹, 元木太郎², 八木寿治²

キーワード 可溶性けい酸, 水溶性けい酸, ふっ化カリウム法, 共同試験

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の考え方が重要視されている. ISO/IEC 17025 では, 国際・国家規格等又は妥当性が確認された方法を選定することを要求している. FAMIC では, 肥料取締法令で定められた肥料の主要な成分^{2~4)}に係る定量及び量の算出方法^{4~6)}について, その性能を調査しつつ, 整合性に配慮しながら検討し, 肥料等試験法⁷⁾に記載している. 肥料の品質又は表示方法を規定している農林水産省告示改正により, 令和 2 年 4 月 1 日付けで, FAMIC が定める「肥料等試験法」が有効成分, 有害成分等の分析法として採用されたところである.

肥料等試験法⁷⁾に記載された可溶性けい酸については宮下が, 水溶性けい酸の試験法については川口が, 単一試験室における妥当性 (SLV: Single Laboratory Validation) を確認^{8, 9)}している. このうち可溶性けい酸の試験法の室間再現精度の性能調査は, 既報の外部精度管理試験等の結果により暫定的に評価していたが, 水溶性けい酸の試験法については, 室間再現精度の性能調査を行ってはいなかった. 今回, 国際的に標準とされる室間共同試験による妥当性確認 (HCV: Harmonized Collaborative Validation) 方法による評価を行うため, 両試験法の共同試験を実施したので, その概要を報告する.

なお, 本共同試験において調製した共同試験用試料の均質性試験は, 農林水産省の「令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業 (肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)」(以下「委託事業」という)¹⁰⁾ で実施された.

2. 材料及び方法

1) 均質性試験用試料及び共同試験用試料の調製

可溶性けい酸の試料は, 肥料として流通している鉍さいけい酸質肥料, 混合りん酸肥料, 加工鉍さいりん酸肥料, 混合加里肥料及び軽量気泡コンクリート粉末肥料を目開き 212 μm の網ふるいを通過するまで粉碎・混合した. また, 水溶性けい酸の試料は, 液体けい酸加里肥料 (5 種類) を用いた. このうち, 可溶性けい酸試験用試料は各約 1.9 g, 水溶性けい酸試験用試料は各約 9.8 g をそれぞれねじ式ポリ容器に肥料の種類ごと 44 個充填して密封した.

同じ試験項目に使用する試料 220 個 (44 個 \times 5 種類) に乱数表を用いてランダムに番号を貼付し, 試料を識別した. 可溶性けい酸については, これらの識別した各種類の試料から乱数表を用いて無作為に 10 個ずつ抜き取った 50 個 (10 個 \times 5 種類) を均質性試験用試料とし, 水溶性けい酸については均質性試験を省略した. 次

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 (現) 農林水産省東海農政局消費・安全部

² 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

に、試験項目ごとに5種類の肥料から無作為にそれぞれ2個ずつ抽出し、1試験室に送付する共同試験用試料とし、共同試験参加試験室数に必要な試料を準備した。

均質性試験用試料は委託事業の受託分析機関に送付した。均質性試験により、試料の均質性が確認された後、共同試験用試料を共同試験参加試験室に送付した。

2) 装置及び器具

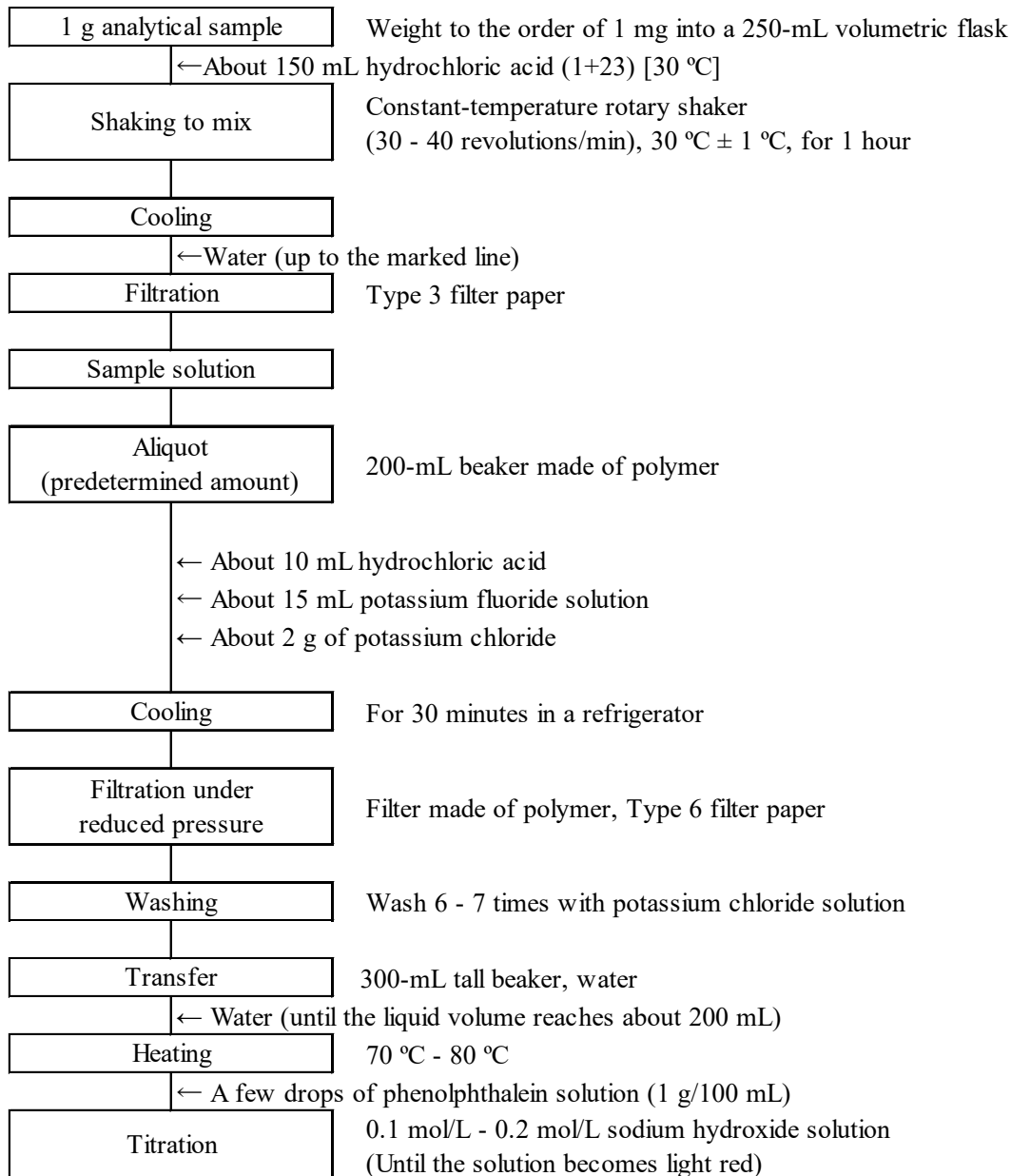
各試験室に設置しているホットプレート、ポリマー製ビーカー、ポリマー製ろ過器、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機及び上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

3) 試験方法

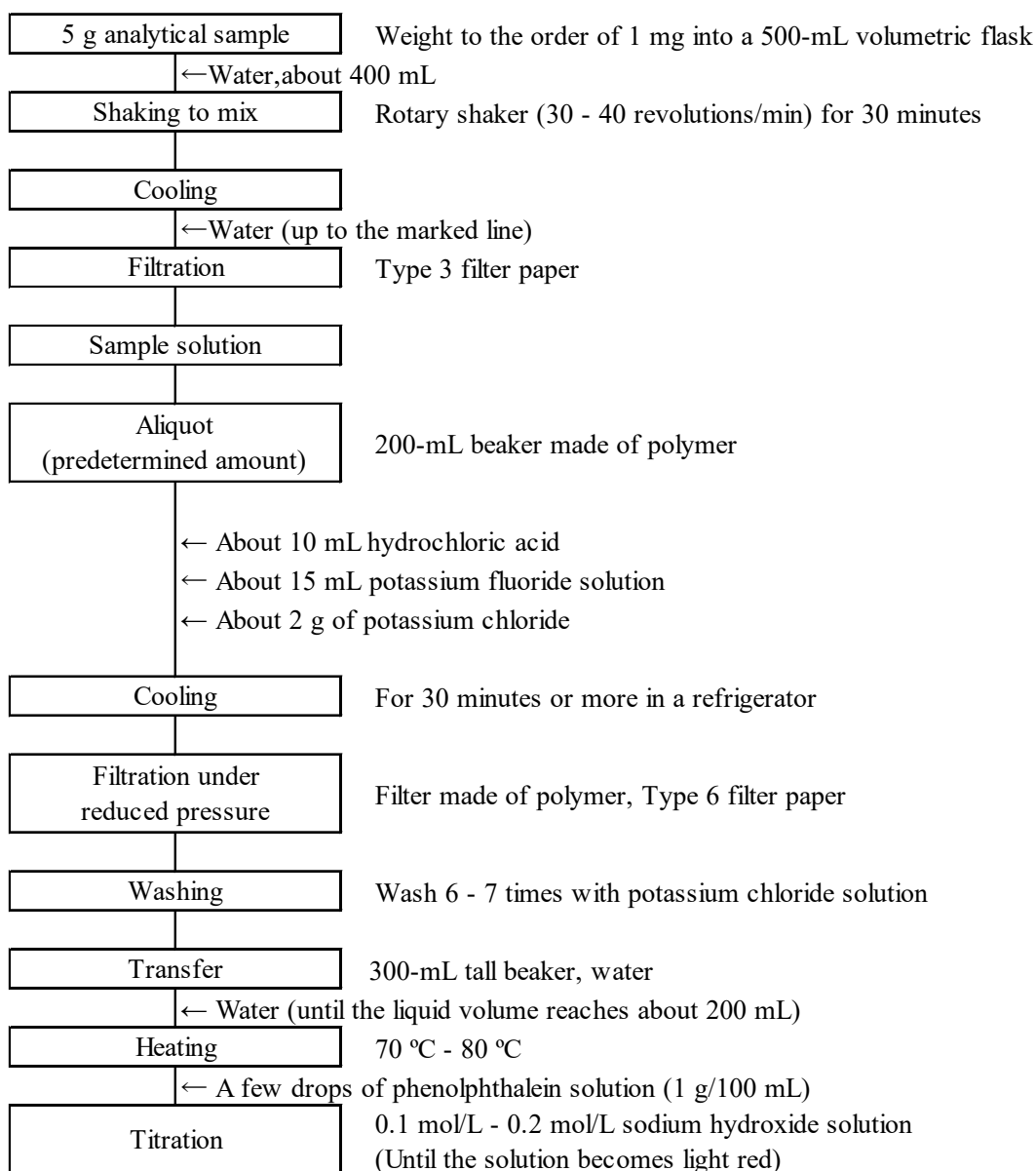
可溶性けい酸及び水溶性けい酸の試験法及び測定方法は、Table 1 に示す肥料等試験法の各試験方法を用いた。なお、参考のため、各試験方法のフローシート(Scheme 1 及び Scheme 2)を示した。

Table 1 Component and Measurement

Component	Testing Methods for Fertilizers (2019)	
	Measurement	
Soluble silicic acid (S-SiO ₂)	4.4.1.a	Potassium fluoride method
	(4.1.1)	Extraction procedure using constant-temperature rotary shaker
Water-soluble silicic acid (W-SiO ₂)	4.4.2.a	Potassium fluoride method
	(4.1.1)	Extraction procedure using rotary shaker



Scheme 1 Flow sheet for soluble silicic acid in fertilizers



Scheme 2 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers

4) 共同試験用試料の均質性試験

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル^{11, 12)}の均質性試験に従い、1)により配付された合計 50 試料について、委託事業の受託分析機関において、各試料につき 2 点併行で、可溶性けい酸に対応する肥料等試験法により分析を行った。

5) 共同試験

試験に参加した 11 試験室は以下のとおりである。試料到着日から令和元年 12 月 18 日までに、それぞれの試験室において 1)により配付した合計 20 試料(可溶性けい酸のみの試験室には 10 試料)を、各試料に対応する 3)の試験方法に従って分析した。

- ・ 小野田化学工業株式会社 新潟工場
 - ・ 公益財団法人日本肥糧検定協会 本部
 - ・ 産業振興株式会社 事業部肥料製造部名古屋肥料工場(可溶性けい酸のみ)
 - ・ 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 肥料検査課
 - ・ 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 肥飼料検査課
 - ・ 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 肥飼料検査課
 - ・ 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 飼料検査課
 - ・ 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 肥料検査課
 - ・ 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 肥料検査課
 - ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター本部 肥料鑑定課
 - ・ 日東エフシー株式会社 千葉工場
- (50 音順)

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

委託事業の受託分析機関から報告された 10 試料を 2 点併行で分析した均質性試験の成績の総平均値(\bar{x})及びその成績について一元配置分散分析から得られた統計量を用いて算出した併行標準偏差(s_r), 試料間標準偏差(s_{bb})を Table 2 に示した. さらに, 肥料等試験法に示されている室間再現精度の目安($CRSD_R$)及びそれらから算出(式 1)した推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)を Table 2 に示した.

均質性の判定は, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの手順を参考に試験成績の分散性を確認するため, 試験成績について Cochran の検定を実施した. その結果, すべての成分において外れ値は認められなかったため, これらの成績について一元配置分散分析を実施し, 併行標準偏差(s_r)及び試料間標準偏差(s_{bb})を求め, (式 2)により併行標準偏差(s_r)を評価した. 次に, IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコルの十分に均質の判定式(式 3)を用いて均質性の判定を行った. その結果, 加工鉍さいりん酸肥料を除く, 全ての試料で判定式(式 3)を満たしていた. そこで, 加工鉍さいりん酸肥料については, 併行標準偏差(s_r)が十分に小さい($s_r < 0.5\hat{\sigma}_R$)ことから, 判定式(式 3)を緩和した判定式(式 4)を用いて均質性の判定を行った結果, 判定式(式 4)を満たしていた. このことから, 全ての共同試験用試料は均質であることを確認した. なお, 参考のため, (式 5)によって併行精度を含む試料間標準偏差(s_{b+r})を算出したところ, いずれの成分も推定室間再現標準偏差($\hat{\sigma}_R$)と比較して十分に小さい値であった.

$$\hat{\sigma}_R = CRSD_R \times \bar{x} / 100 \quad \dots (式 1)$$

$$s_r < 0.5\sigma_p = 0.5\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 2)$$

$$s_{bb} < 0.3\sigma_p = 0.3\hat{\sigma}_R \quad \dots (式 3)$$

$$s_{bb}^2 \leq F1(0.3\sigma_p)^2 + F2s_r^2 \quad \dots (式 4)$$

$$s_{b+r} = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \quad \dots (式 5)$$

$\hat{\sigma}_R$: 推定室間再現標準偏差

$CRSD_R$: 肥料等試験法⁷⁾に示されている室間再現精度(室間再現相対標準偏差(%))の目安

\bar{x} : 総平均値

σ_p : 妥当性確認を行う目的に適合した標準偏差

s_r : 併行標準偏差

s_{bb} : 試料間標準偏差

s_{b+r} : 併行精度を含む試料間標準偏差

$F1$: 均質性判定のためのパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F1=1.88$)

$F2$: 均質性判定のパラメータ (試料数 10, 2 点併行の場合, $F2=1.01$)

Table 2 Harmogeneity test results of soluble silicic acid

Component	Sample	No. of sample	\bar{x} ^{a)} (%) ^{b)}	$CRSD_R$ ^{c)} (%)	$\hat{\sigma}_R$ ^{d)} (%) ^{b)}	s_r ^{e)} (%) ^{b)}	$0.5\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb} ^{f)} (%) ^{b)}	$0.3\hat{\sigma}_R$ (%) ^{b)}	s_{bb}^2 ^{g)}	Critical value ^{h)}	s_{b+r} ⁱ⁾ (%) ^{b)}
	Slag silicate fertilizer	10	34.44	2.5	0.86	0.35	0.43	0 ^{j)}	0.26	0 ^{j)}	0.25	0.46
	Mixed phosphate fertilizer	10	21.52	3.0	0.65	0.20	0.32	0.17	0.19	0.03	0.11	0.38
Soluble silicic acid (S-SiO ₂)	Processed slug phosphate fertilizer	10	28.60	2.5	0.72	0.29	0.36	0.31	0.21	0.10	0.17	0.60
	Mixed potassium fertilizer	10	16.41	3.0	0.49	0.19	0.25	0 ^{j)}	0.15	0 ^{j)}	0.08	0.22
	Ground aerated light-weight concrete fertilizer	10	24.83	3.0	0.75	0.24	0.37	0.14	0.22	0.02	0.15	0.39

a) Grand mean value ($n = 10 \times$ number of repetition(2))

b) Mass fraction

c) The aim of Relative standard deviation of reproducibility in Testing Methods for Fertilizers 2019

d) The estimated standard deviation of reproducibility calculated based on $CRSD_R$

e) Standard deviation of repeatability

f) Standard deviation of sample-to-sample

g) Parameters for the determination of homogeneity (determination of s_{bb}^2)

h) The value for the test : $F1(0.3\hat{\sigma}_R)^2 + F2s_r^2$

$F1=1.88$, $F2=1.01$ (The number of samples (10), The number of repetition (2))

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

j) When the variance between groups < the variance within a group, s_{bb}^2 was considered as 0

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 3-1 及び Table 3-2 に示した. 各系列の分析試料の結果を IUPAC の共同試験プロトコル^{13, 14)}に従って統計処理した. 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. 可溶性けい酸については 11 試験室で試験を実施した結果, 1 種類の試料において 1 試験室での報告値が外れ値として判定された. 水溶性けい酸については 9 試験室で試験を実施した結果, 外れ値として判定された報告値はなかった.

Table3-1 Individual result of soluble silicic acid

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Slag silicate fertilizer		Mixed phosphate fertilizer		Processed slug phosphate fertilizer	
	A	34.50	34.09	21.51	21.39	28.51
B	35.65	35.48	22.03	22.20	30.04	30.04
C	34.36	34.46	21.20	21.22	28.42	28.88
D	35.15	35.76	21.93	22.06	29.79	30.07
E	35.19	35.30	21.59	21.27	29.31	29.42
F	34.36	34.69	21.07	21.15	28.75	28.87
G	34.18	34.21	21.13	21.20	28.30	28.72
H	34.29	34.07	20.51	21.17	28.35	28.50
I	34.29	34.34	21.25	20.82	28.29	28.10
J	34.70	34.54	21.65	21.25	28.94	28.62
K	34.35	34.55	21.02	21.01	28.64 ^{c)}	29.79 ^{c)}

Lab ID ^{b)}	Mixed potassium fertilizer		Ground aerated light-weight concrete fertilizer	
	A	16.32	16.41	24.98
B	16.85	16.88	25.59	26.12
C	15.95	15.74	24.89	24.56
D	16.65	16.69	25.61	25.65
E	16.59	16.47	25.44	25.13
F	16.00	16.18	25.11	25.14
G	15.79	15.94	24.51	24.36
H	15.31	15.46	24.62	24.84
I	16.22	15.75	24.42	24.55
J	15.84	15.99	24.96	24.87
K	16.00	16.22	24.94	24.71

a) Mass fraction

b) Laboratory identification

c) Outlier of Cochran test

Table 3-2 Individual result of water-soluble silicic acid

(%)^{a)}

Lab ID ^{b)}	Liquid potassium silicate fertilizer A		Liquid potassium silicate fertilizer B		Liquid potassium silicate fertilizer C	
	A	16.11	16.02	22.01	22.07	20.43
B	16.78	16.53	22.64	22.63	20.96	20.81
C	15.90	15.95	21.94	21.88	20.26	20.38
D	16.22	16.27	22.37	22.36	20.79	20.80
E	16.53	16.51	22.56	22.49	20.99	20.90
F	16.10	16.56	22.43	22.40	20.35	20.74
G	15.86	15.94	21.80	21.67	20.37	20.33
H	15.94	15.65	21.31	21.51	20.20	20.03
I	15.79	15.94	21.93	22.03	20.24	20.36

Lab ID ^{b)}	Liquid potassium silicate fertilizer D		Liquid potassium silicate fertilizer E	
	A	15.43	15.28	29.17
B	15.91	15.83	30.19	30.30
C	15.38	15.28	29.39	29.34
D	15.92	15.72	30.11	29.92
E	15.84	15.72	30.16	30.13
F	15.43	15.80	29.95	29.55
G	15.26	15.26	29.08	29.34
H	15.24	15.13	28.96	29.43
I	15.32	15.33	29.44	29.41

a) Mass fraction

b) Laboratory identification

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績により算出した平均値, 併行標準偏差(s_f)及び併行相対標準偏差(RSD_f), 並びに室間再現標準偏差(s_R)及び室間再現相対標準偏差(RSD_R)を Table 4 に示した.

可溶性けい酸の平均値は 16.15 % (質量分率) ~ 34.66 % (質量分率) であり, その併行標準偏差(s_f)は 0.14 % (質量分率) ~ 0.21 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_f)は 0.6 % ~ 1.0 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.44 % (質量分率) ~ 0.65 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 1.5 % ~ 2.7 % であった.

水溶性けい酸の平均値は 15.50 % (質量分率) ~ 29.62 % (質量分率) であり, その併行標準偏差(s_f)は 0.07 % (質量分率) ~ 0.17 % (質量分率), 併行相対標準偏差(RSD_f)は 0.3 % ~ 0.9 %, 室間再現標準偏差(s_R)は 0.28 % (質量分率) ~ 0.44 % (質量分率), 室間再現相対標準偏差(RSD_R)は 1.5 % ~ 2.0 % であった.

この結果は, 肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の許容範囲内であることから, これらの試験法の精度は肥料等試験法の性能基準に適合していることを確認した.

Table 4 Statistical analysis of Collaborative study results for Soluble silicic acid and Water-soluble silicic acid

Component	Sample	Labs	Mean ^{b)}	s_r ^{d)}	RSD_r ^{e)}	$CRSD_r$ ^{f)}	s_R ^{g)}	RSD_R ^{h)}	$CRSD_R$ ⁱ⁾
		$p(q)$ ^{a)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%)	(%)	(%) ^{c)}	(%)	(%)
Soluble silicic acid (S-SiO ₂)	Slag silicate fertilizer	11	34.66	0.19	0.6	1	0.53	1.5	2.5
	Mixed phosphate fertilizer	11	21.35	0.21	1.0	1.5	0.45	2.1	3
	Processed slug phosphate fertilizer	10(1)	28.92	0.18	0.6	1	0.65	2.3	2.5
	Mixed potassium fertilizer	11	16.15	0.14	0.9	1.5	0.44	2.7	3
	Ground aerated light-weight concrete fertilizer	11	25.00	0.17	0.7	1	0.46	1.9	2.5
Water-soluble silicic acid (W-SiO ₂)	Liquid potassium silicate fertilizer A	9	16.14	0.15	0.9	1.5	0.33	2.0	3
	Liquid potassium silicate fertilizer B	9	22.11	0.07	0.3	1.5	0.41	1.8	3
	Liquid potassium silicate fertilizer C	9	20.52	0.12	0.6	1.5	0.30	1.5	3
	Liquid potassium silicate fertilizer D	9	15.50	0.12	0.7	1.5	0.28	1.8	3
	Liquid potassium silicate fertilizer E	9	29.62	0.17	0.6	1	0.44	1.5	2.5

a) Number of laboratories, where p =number of laboratories retained after outlier removed and (q)=number of outliers or test failures

b) Grand mean value of the results of duplicate sample which were reported from laboratories retained after outlier and test failure removed (n =The number of laboratories(p) × The number of repetition(2))

c) Mass fraction

d) Repeatability standard deviation

e) Repeatability relative standard deviation

f) Criteria of repeatability relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

g) Reproducibility relative standard deviation

h) Reproducibility relative standard deviation

i) Criteria of reproducibility relative standard deviation in Testing Methods for Fertilizer 2019

4. まとめ

肥料等試験法⁷⁾に記載された可溶性けい酸(ふっ化カリウム法)及び水溶性けい酸(ふっ化カリウム法)の試験法について、可溶性けい酸については11試験室で5種類(10点)の試料を、水溶性けい酸については9試験室で5種類(10点)の試料を用い共同試験を実施し、併行精度及び試験室間再現精度を調査した。

その結果、ふっ化カリウム法による可溶性けい酸の平均値16.15%(質量分率)~34.66%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は1.5%~2.7%、ふっ化カリウム法による水溶性けい酸の平均値15.50%(質量分率)~29.62%(質量分率)の範囲において、室間再現相対標準偏差(RSD_R)は1.5%~2.0%であった。

この結果は、肥料等試験法の妥当性確認の手順に示されている各濃度レベルにおける精度の目安の範囲内であることから、本法の精度は肥料等試験法の性能規準(Type B)に適合していることを確認した。

謝 辞

共同試験にご協力頂きました小野田化学工業株式会社 新潟工場, 公益財団法人日本肥糧検定協会 本部, 産業振興株式会社 事業部肥料製造部 名古屋肥料工場及び日東エフシー株式会社 千葉工場の各位, 試料の収集にご協力頂きました晃栄化学工業株式会社, 玉名化学株式会社の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2017): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2018, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改正平成 28 年 3 月 24 日, 政令第 73 号(2016)
- 3) 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)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 402 号(2020)
- 5) 農林水産省告示:特殊肥料の品質表示基準, 平成 12 年 8 月 31 日農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 397 号(2020)
- 6) 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 2 年 5 月 11 日, 農林水産省告示第 939 号(2020)
- 7) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC):肥料等試験法 (2019)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2019.pdf>
- 8) 宮下靖司: 可溶性けい酸試験法の性能調査 -ふっ化カリウム法-, 肥料研究報告, **7**, 123-130(2014)
- 9) 川口伸司: 水溶性けい酸試験法の性能調査 -ふっ化カリウム法-, 肥料研究報告, **8**, 174-181(2015)
- 10) 農林水産省:令和元年度肥料中の主成分の均質性確認調査委託事業(肥料中のけい酸及びほう素成分の分析)(2019)
- 11) Thompson, Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **65**(9), 2123~2144 (1993)
- 12) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78**(1), 145~196 (2006)
- 13) Horwitz, W., : Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(2), 331~343 (1995)
- 14) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005))

**Performance Evaluation of Determination Methods for
Soluble silicic acid and Water-soluble silicic acid in Fertilizer:
Harmonized Collaborative Validation**

SAKUMA Kenta ¹, MOTOKI Tarou ² and YAGI Toshiharu ²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) , Nagoya Regional Center

(Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tokai Regional Agricultural Administration Office, Plant Products Safety Division

² FAMIC, Nagoya Regional Center

It has been verified performance that determination of soluble silicic acid and water-soluble silicic acid by potassium fluoride method in Testing Methods for Fertilizers. We conducted a collaborative study by means of international harmonized protocol to evaluate for determination of soluble silicic acid and water-soluble silicic acid in fertilizer by potassium fluoride method. Five samples passed the test for homogeneity, respectively, were sent to 11 collaborators. These samples were analyzed as blind duplicated. After identification of outliers with Cochran test and Grubbs test, the mean values and the reproducibility relative standard deviation (RSD_R) of determination of soluble silicic acid were reported 16.15 % - 34.66 % as a mass fraction and 1.5 % - 2.7 %, respectively. Those of determination of water-soluble silicic acid were reported 15.50 % - 29.62 % as a mass fraction and 1.5 % - 2.0 %, respectively. These results indicated that each method has acceptable precision for determination of soluble silicic acid or water-soluble silicic acid in these concentration ranges. In conclusion, those results demonstrated these methods were validated for the determination of soluble silicic acid and water-soluble silicic acid.

Key words soluble silicic acid, water-soluble silicic acid, potassium fluoride method
 harmonized collaborative validation

(Research Report of Fertilizer, **13**, 65-75, 2020)