

3 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 —

清水昭¹, 阿部進², 伊藤潤¹

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 11 年に普通肥料の公定規格改正¹⁾により追加され、同時に農林水産省告示²⁾に「可溶性けい酸とは、シリカゲル肥料に由来するものにあつては 2 分の 1 モル毎リットルの水酸化ナトリウム溶液(水酸化ナトリウム溶液(20 g/L))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 1 モル毎リットル塩酸(塩酸 1+23)に溶けるけい酸をいう」と規定された。

また、シリカゲル肥料を原料とする化成肥料等は、平成 15 年に普通肥料の公定規格改正により「けい酸質肥料(シリカゲル肥料に限る)」が化成肥料及び配合肥料に使用できる原料として追加された。シリカゲル肥料単体の可溶性けい酸については、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を検討^{3, 4)}したところ測定操作にかかる時間を短縮し、満足する結果が得られた。

シリカゲル肥料を含む可溶性けい酸については、カルシウム含有量の割合が大きい肥料において設計値より低い値を示したことから、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する前に塩酸(1+23)を加えて抽出する方法⁵⁾を適用したところ、抽出効率が改善し満足な結果が得られた。

このことから、両試験法について IUPAC の共同試験プロトコル⁶⁾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 5 点各 2 kg~3 kg, シリカゲル肥料を含む肥料については、混合りん酸肥料 2 点, 化成肥料 3 点各 2 kg~3 kg を試験品として採取し、超遠心粉砕器(Retsch ZM1000)で目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕して共同試験用試料を調製した。

共同試験用試料 1.8 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ランダム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。

3) 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

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)仙台センター

(1) シリカゲル肥料

分析試料 1.00 g を量って 250 mL ポリエチレン製全量フラスコ 250 mL に入れ、65 °C に調整した水酸化ナトリウム溶液 (20 g/L) 約 150 mL を加え、65 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 60 分間加温させ、加温終了後室温まで放冷し、標線まで水を加え、ろ過して試料溶液を調製した。

試料溶液 25 mL を 200 mL のポリエチレン製ビーカーにとり、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 °C~80 °C に加熱した後直ちにフェノールフタレイン溶液 (1 g/100 mL) を数滴加え、標準水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/L) で溶液の色が淡赤色になるまで滴定し、可溶性けい酸の量を算出した (Fig. 1)。

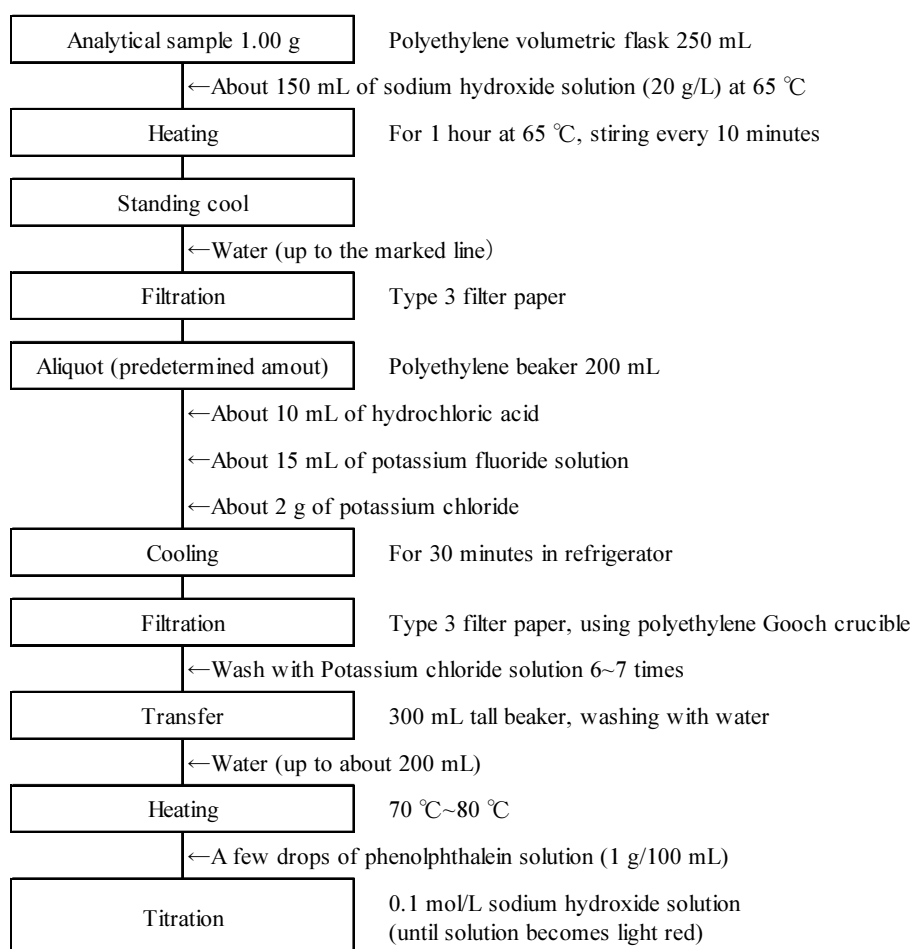


Fig. 1 Flow sheet for silic acid in silica gel fertilizer

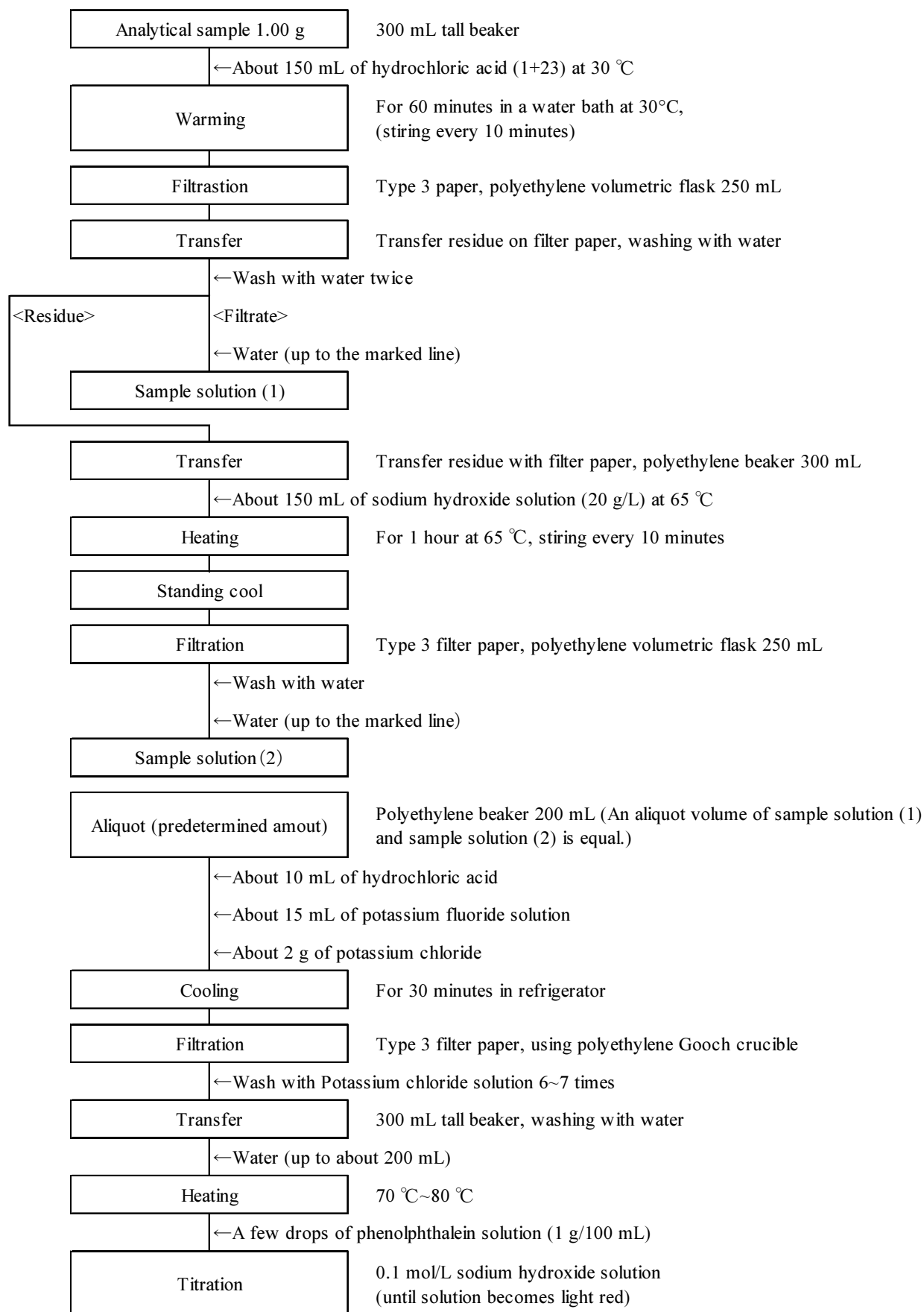


Fig. 2 Flow sheet for silic acid in silica gel-including fertilizer

(2) シリカゲル肥料を含む肥料

分析試料 1.00 g を量って 300 mL のトルビーカーに入れ、30 °C に調整した塩酸(1+23) 150 mL を加え、30 ± 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 3 種でろ過する。容器を 2 回、ろ紙上の不溶解物を 2 回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、300 mL ポリエチレン製ビーカーに入れて 65 °C に調整した水酸化ナトリウム溶液(20 g/L) 約 150 mL を加え、65 °C の水浴中で 10 分ごとにポリエチレン製の攪拌棒でかき混ぜながら、60 分間加温する。室温まで放冷した後、ろ紙 3 種でろ過し、容器を 2 回、ろ紙を 2 回水で洗浄してポリエチレン製全量フラスコ 250 mL を受器とし標線まで水を加えた(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、ポリエチレン製ゲーチるつぼにろ紙 6 種及びろ紙くずを敷いて吸引ろ過し、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ルビーカー 300 mL に移して水で約 200 mL とし、70 °C ~ 80 °C に加熱した後直ちにフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を数滴加え、標準水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L)で溶液の色が淡赤色になるまで滴定し、可溶性けい酸の量を算出した(Fig. 2)。

4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル⁷⁾の均質性試験に従い、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。

3. 結果及び考察

Table 1 Base-soluble silicic acid in silica gel fertilizers by proposed method in the homogeneity test for the collaborative study

Material	Mean ¹⁾ (%) ²⁾	RSD ³⁾ (%)	F value ⁴⁾	F critical value ⁵⁾
Silica gel fertilizer 1	80.38	2.7	1.32	3.02
Silica gel fertilizer 2	84.66	1.3	1.62	3.02
Silica gel fertilizer 3	89.62	0.3	0.64	3.02
Silica gel fertilizer 4	84.41	1.1	0.94	3.02
Silica gel fertilizer 5	85.75	1.9	0.87	3.02

1) Grand mean of the result obtained by analyzing ten sample containers in duplicate

2) Mass fraction

3) Reproducibility relative standard deviation between sample

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

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シリカゲル肥料については Table 1, シリカゲル肥料を含む肥料については Table 2 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 2 Acid-soluble and base-soluble silicic acid of silica gel-containing fertilizers by proposed method in the homogeneity test for the collaborative study

Material	Mean ¹⁾ (%)	RSD ²⁾ (%)	F value ³⁾	F critical value ⁴⁾
Phosphate fertilizer mixture 1	24.42	0.68	1.17	3.02
Phosphate fertilizer mixture 2	33.58	0.67	0.71	3.02
Compound fertilizer 1	11.47	10.36	1.99	3.02
Compound fertilizer 2	5.69	6.54	2.7	3.02
Compound fertilizer 3	20.86	7.03	2.95	3.02

* The footnote are showed in Table 1

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 及び Table 4 に示した. 参加試験室が 8 試験室のため, 外れ値検定は行わなかった.

Table 3 Collaborative study result¹⁾ for determination of base-soluble silicic acid in silica gel fertilizers (Mass fraction, %)

Lab. ID ²⁾	Silica gel fertilizer 1		Silica gel fertilizer 2		Silica gel fertilizer 3	
A	78.28	78.87	84.61	83.72	89.10	89.31
B	79.19	79.57	83.85	84.16	89.58	89.55
C	78.91	79.32	84.26	84.99	88.95	90.20
D	80.15	80.02	85.44	84.43	89.26	89.61
E	79.24	79.36	84.49	84.58	89.19	89.52
F	79.10	78.90	84.70	84.50	89.00	89.30
G	79.23	79.51	84.37	83.78	89.48	90.18
H	80.19	80.05	86.54	86.45	90.64	90.34

1) Not run outlier test

2) Laboratory identification

Table 3 (continued)

Lab. ID ²⁾	Silica gel fertilizer 4		Silica gel fertilizer 5	
	A	84.72	83.82	85.25
B	83.53	84.15	85.18	85.08
C	83.84	84.58	85.83	86.63
D	84.91	84.32	86.16	85.72
E	83.89	83.60	84.94	85.37
F	84.10	84.20	86.40	85.00
G	84.66	84.58	85.82	86.34
H	85.93	86.15	86.54	86.36

Table 4 Collaborative study result¹⁾ for determination of acid-soluble and base-soluble silicic acid in silica gel-including fertilizers (Mass fraction, %)

Lab. ID ²⁾	Phosphate fertilizer mixture 1		Phosphate fertilizer mixture 2		Compound fertilizer 1	
	A	25.01	25.09	32.69	32.40	11.78
B	25.31	24.37	32.21	31.84	11.58	11.56
C	24.71	24.88	32.18	32.08	12.31	12.22
D	24.66	24.72	33.27	33.28	12.03	12.15
E	27.62	27.20	35.47	35.02	12.69	12.83
F	26.70	26.80	33.50	33.80	12.10	12.50
G	25.91	26.02	35.21	35.11	13.40	14.21
H	24.59	24.51	33.06	32.80	12.75	12.49

* The footnote are showed in Table 3

Table 4 (continued)

Lab. ID ²⁾	Compound fertilizer 2		Compound fertilizer 3	
	A	6.11	5.95	22.29
B	5.80	5.64	22.05	21.84
C	6.49	6.22	22.68	22.59
D	5.99	6.04	22.33	22.46
E	6.09	6.00	23.10	23.28
F	5.98	6.01	23.00	22.80
G	6.45	6.13	24.68	24.94
H	6.32	6.20	22.97	23.10

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 (SD_r), 相対標準偏差 (RSD_r) 及び HorRat 値 ($HorRat_r$) 並びに

室間再現標準偏差 (SD_R), 相対標準偏差 (RSD_R) 及び HorRat 値 ($HorRat_R$) をシリカゲル肥料は Table 5, シリカゲル肥料を含む肥料は Table 6 に示した. HorRat 値は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は少ないが参考に記載した. $HorRat_r$ は $RSD_r/RSD_r(P)$ 及び $HorRat_R$ は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる.

なお, $RSD_R(P)$ は平均値から Horwitz の修正式⁹⁾により求め, $RSD_r(P)$ は Horwitz の修正式に係数 (1/2) を乗じて求めた^{10, 11)} 試験成績についてシリカゲル肥料では, 平均値は質量分率 79.37 %~89.58 %, SD_r 及び SD_R は質量分率 0.23 %~0.46 % 及び質量分率 0.51 %~0.85 %, RSD_r 及び RSD_R は 0.3 %~0.5 % 及び 0.6~1.0, $HorRat_r$ 及び $HorRat_R$ 0.51~1.00 及び 0.54~0.93 であった. シリカゲル肥料を含む肥料では, 平均値は質量分率 6.09 %~33.37 %, SD_r 及び SD_R は質量分率 0.13 %~0.27 % 及び質量分率 0.22 %~1.26 %, RSD_r 及び RSD_R は 0.5 %~2.2 % 及び 3.7 %~5.6 %, $HorRat_r$ 及び $HorRat_R$ 0.52~1.58 及び 1.21~2.23 であった¹²⁾.

シリカゲル肥料を含む肥料の共同試験において 2 試料の RSD_R が 1 % を超え, それらの RSD_R はシリカゲル肥料における RSD_R に比較して大きかった. また, それぞれの RSD_r に対する RSD_R 算出したところ, シリカゲル肥料では 1.3~2.4 であったが, シリカゲル肥料を含む肥料では 1.8~8.7 であり, そのうち 3 試料が 6.5 以上と大きかった¹⁰⁾. よって, 試験室間の操作について聞き取り調査を実施したところ, 試料溶液 (2) の調製において水酸化ナトリウム溶液 (20 g/L) で処理後のろ過における残渣を十分に洗浄するためには熟練を要することが判明した.

Table 5 Statistical analysis of collaborative result for base-soluble silicic acid in silica gel fertilizers

Material	No. of lab. ¹⁾	Mean ²⁾ (%) ³⁾	SD_r ⁴⁾ (%)	RSD_r ⁵⁾ (%)	$HorRat_r$ ⁶⁾	SD_R ⁷⁾ (%)	RSD_R ⁸⁾ (%)	$HorRat_R$ ⁹⁾
Silica gel fertilizer 1	8	79.37	0.23	0.3	0.51	0.55	0.7	0.61
Silica gel fertilizer 2	8	84.68	0.42	0.5	0.92	0.85	1.0	0.93
Silica gel fertilizer 3	8	89.58	0.40	0.4	0.84	0.51	0.6	0.54
Silica gel fertilizer 4	8	84.44	0.37	0.4	0.81	0.77	0.9	0.84
Silica gel fertilizer 5	8	85.77	0.46	0.5	1.00	0.59	0.7	0.64

1) Number of accepted laboratories

2) Grand mean (n =number of laboratories \times number of samples (2))

3) Mass fraction

4) Relative standard deviation

5) Repeatability relative standard deviation

6) Repeatability HorRat value

7) Relative standard deviation

8) Reproducibility relative standard deviation

9) Reproducibility HorRat value

Table 6 Statistical analysis of collaborative result for acid-soluble and base-soluble silicic acid in silica gel-including fertilizers

Material	No. of lab. ¹⁾	Mean ²⁾ (%) ³⁾	SD _r ⁴⁾ (%)	RSD _r ⁵⁾ (%)	HorRat _r ⁶⁾	SD _R ⁷⁾ (%)	RSD _R ⁸⁾ (%)	HorRat _R ⁹⁾
Phosphate fertilizer mixture 1	8	25.60	0.13	0.5	0.52	1.13	4.4	2.23
Phosphate fertilizer mixture 2	8	33.37	0.19	0.6	0.67	1.26	3.8	2.19
Compound fertilizer 1	8	12.43	0.27	2.2	1.58	0.69	5.6	2.04
Compound fertilizer 2	8	6.09	0.13	2.1	1.35	0.22	3.7	1.21
Compound fertilizer 3	8	22.91	0.13	0.5	0.52	0.87	3.8	1.82

* The footnote are showed in Table 5

4. まとめ

8 試験室においてシリカゲル肥料 5 試料(10 点)及び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, 各試験法の評価を行った. その結果, シリカゲル肥料において室間再現精度(相対標準偏差)は 0.6 %~1.0 %であり, 満足する成績であった.

しかしながら, シリカゲル肥料を含む肥料における室間再現精度(相対標準偏差)は 3.7 %~5.6 %と大きかった. この原因を調査したところ, 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で処理後のろ過における残渣を十分に洗浄し, 安定した成績を得るするためには熟練を要することが判明した.

既報により単一試験室による妥当性の確認が実施されており, シリカゲル肥料のための試験法は可溶性けい酸の測定に用いることができる十分な性能を有する事が確認された. これらのことから, 2011 年度肥料等技術検討会の審議を受け, 肥料等試験法に正式に収載された⁴⁾. しかしながら, シリカゲル肥料含む肥料中の可溶性けい酸の試験法は満足する再現精度が得られなかったため, 肥料等試験法から削除された. シリカゲル肥料含む肥料中の可溶性けい酸の試験法は一部改良して再度単一試験室の妥当性確認を実施することとした.

謝 辞

共同試験にご協力頂きました, 全国農業協同組合連合会(JA 全農), 財団法人日本肥糧検定協会本部, 財団法人日本肥糧検定協会関西支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 22 年 4 月 9 日, 農林省告示第 589 号 (2010)
- 2) 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, 最終改正平成 13 年 3 月 15 日, 農林水産省告示第 337 号 (2001)
- 3) 橋本健志, 清水昭, 岡田かおり:シリカゲル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, **3**, 19~24 (2010)
- 4) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2012)

< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html> >

- 5) 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 (2012)
- 6) Horwitz, W. :Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies. , Pure & Appl. Chem., **67** (2), 331~343 (1995)
- 7) 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)
- 8) AOAC OFFICIAL METHOD OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 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)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 11) Horwitz, W. , Kamps, L. R, Boyer, K.W. : Quality control. Quality assurance in the analysis of food for trace constituents, J.. AOAC Int., **63**(6), 1344~1354 (1980)
- 12) Codex Alimentarius: “Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement”, Vol.13, p.129 (1994)

Determination of Solubility Silicic Acid in Silica gel Fertilizer and Silica gel-including Fertilizer by Potassium Fluoride Method: A Collaborative Study

Akira SHIMIZU¹, Shin ABE² and Jun ITO¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center
(Now) Sendai Regional Center

A collaborative study was conducted to evaluate the applicability of the method of potassium fluoride for determination of base-soluble silicic acid in silica gel fertilizer and acid-soluble and base-soluble silicic acid in silica gel-including fertilizer. Silicic acid in silica gel fertilizer was extracted with sodium hydroxide solution (0.5 mol/L). Silicic acid in silica gel-including fertilizer was extracted with hydrochloric acid (0.5 mol/L) and sodium hydroxide solution (0.5 mol/L) successively, and then each extract was mixed. The silicic acid in the extract from silica gel fertilizer and in the mixture from silica gel-including fertilizer was determined by potassium fluoride method.

Five samples of silica gel fertilizer and 5 samples of silica gel-including fertilizer, respectively, were sent to 8 collaborators. These samples were analyzed as blind duplicates by each method. Mean values reported from 79.37 % to 89.58 % for silica gel fertilizer, and for silica gel-including fertilizer these values ranged from 6.09 % to 33.37 %. For silica gel fertilizer, the relative standard deviation (RSD_r) for repeatability ranged from 0.3 % to 0.5 %, for silica gel-including fertilizer these values ranged from 0.5 % to 2.2 %. For silica gel fertilizer, the relative standard deviation (RSD_R) for reproducibility ranged from 0.6 % to 1.0 %, for silica gel-including fertilizer these values ranged from 3.7 % to 5.6 %.

These results indicated that the method for silica gel fertilizer has an acceptable precision for determination of base-soluble silicic acid in silica gel fertilizer. But the method for silica gel-including fertilizer showed an unacceptable precision for determination of acid-soluble and base-soluble silicic acid in silica gel-including fertilizer.

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

(Research Report of Fertilizer, 5, 31~40, 2012)