

10 可溶性けい酸試験法の性能調査

—ふっ化カリウム法—

宮下 靖司¹

キーワード クライテリア・アプローチ, 可溶性けい酸, ふっ化カリウム法, 肥料等試験法

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 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)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. 一方, 品質の評価に用いる分析法を規格, 公定法等で指定するのではなく, 一定の規準 (criteria) を満たす分析法ならば, 適用可能としている. この考え方はクライテリア・アプローチ (Criteria Approach) と呼ばれており, 化学物質を客観的に測定する分析法の評価に適用できることがコーデックス委員会において合意されている. 食品を対象としているコーデックス分析法の性能規準に関する数値設定のためのガイドライン²⁾には適用範囲, 真度, 精度, 定量下限等が設定されている.

しかしながら, 肥料の試験法に要求される性能規準は, 食品とは異なるため, 新たに設定する必要がある. 近年, 新たに開発された方法についてはこれらの性能を調査して肥料等試験法³⁾に順次収載している. ただし, 肥料分析法 (1992 年版)⁴⁾の記載様式を書き替えた試験法には定量下限等が記載されていないため, それらの性能を調査する必要がある. このことから, 筆者は肥料等試験法に収載されている試験法のうち, 主要な成分として規定されているけい酸 (SiO₂)^{5, 6)}のうち可溶性けい酸 (S-SiO₂) のふっ化カリウム法の精確さ等の性能を調査したので報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の調製

流通している肥料原料の中には可溶性けい酸 (S-SiO₂) が含まれているおそれがあることから, 試料の調製にあたってはできる限り各肥料原料の主成分に対応する JIS 規格に規定された試薬を用いた (表 1). なお, 可溶性けい酸 (S-SiO₂) を含有する試薬として, 二酸化けい素 (JIS K8885) 及びけい酸カルシウム (鹿 1 級) を用いた試験も検討したが, これら試薬は可溶性けい酸 (S-SiO₂) として質量分率 1 % 以下の測定結果であり, 本試験には使用できなかった. また, 可溶性けい酸 (S-SiO₂) を含有する認証標準物質の入手も困難であった. そこで, 鉍さいけい酸質肥料の原料として利用されている鉍さいを振動ミル型粉碎機を用いて粉碎し, 212 μm の網ふるいを全通した鉍さいを混合ののち, 鉍さい中の可溶性けい酸 (S-SiO₂) の含有量を測定し, 流通している肥料の配合割合を参考に表 2 のとおり試薬と混合し, 可溶性けい酸 (S-SiO₂) として質量分率 2 % ~ 40 % 含有する試料を調製した.

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) 装置及び器具

- (1) 恒温回転振り混ぜ機: 三喜製作所 RS-12
- (2) ホットプレート: 柴田科学 NP-6
- (3) アスピレーター: AS ONE AS-01
- (4) 電動ビュレット: 京都電子工業 APB-620

表1 試料の調製に使用する試薬等

使用する試薬等		対応する原材料名	
名称	規格	名称又は種類名(材料)	慣用名
りん酸二水素カルシウム一水和物	米山一級	重過りん酸石灰	重過石
炭酸カルシウム	JIS K8617 特級	炭酸カルシウム肥料	炭カル
鉍さい		鉍さいけい酸質肥料	珪カル
硫酸マグネシウム七水和物	JIS K8995 特級	硫酸苦土肥料	硫マグ

表2 試験に用いた試料の配合割合 (質量分率%)

使用する試薬等	真度評価用試料			定量下限確認用試料
	S-SiO ₂ -40	S-SiO ₂ -25	S-SiO ₂ -10	S-SiO ₂ -2
りん酸二水素カルシウム一水和物		7	8	8
炭酸カルシウム	11.4	30	34.84	52.57
鉍さい	88.6	55.38	22.16	4.43
硫酸マグネシウム七水和物		7.62	35	35
S-SiO ₂ 含有量	40	25	10	2

3) 試薬の調製

- (1) 水: 水精製装置(Merck Millipore Elix Advantage5)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) 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり, 冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし, 密栓して 4~5 日間放置した. その上澄み液 5.5 mL~11 mL を共栓保存容器にとり, 炭酸を含まない水 1,000 mL を加えた。
- (3) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- (4) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- (5) 塩化カリウム溶液: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し, 塩化カリウム 150 g を加えて溶かした. 指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 数滴を加え, 溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴下して酸性とし, 1 日間放置後 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和した。
- (6) ふっ化カリウム溶液: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1,000 mL に溶かした。
- (7) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かした。
- (8) フェノールフタレン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かした。
- (9) その他の試薬: 肥料等試験法³⁾に従った。

4) 試験成分及び試験方法

可溶性けい酸(S-SiO₂)の抽出は表3のとおり肥料等試験法³⁾の試験方法を用いた。なお、参考のため、試験法のフローシート(図1)を示した。

表3 試験成分及び試験方法

試験成分	肥料等試験法の項目	試料溶液の抽出方法
可溶性けい酸(S-SiO ₂)	4.4.1.a ふっ化カリウム法	(4.1) 塩酸(1+23)回転振とう(30℃)

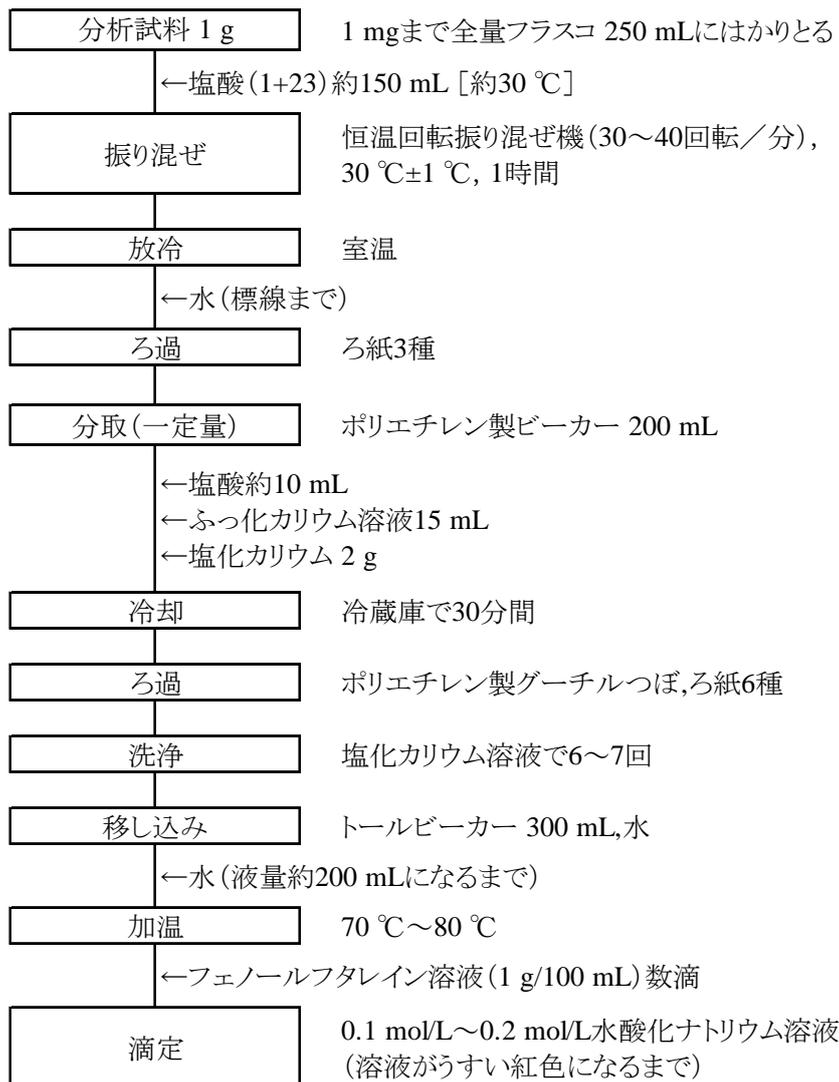


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート

3. 結果及び考察

1) 試料の調製に用いた鉍さい中のけい酸の含有量

試料の調製に用いるため、鉍さい中の可溶性けい酸(S-SiO₂)の含有量を肥料等試験法³⁾により、日を変えて3点併行で2回測定した結果を表4に示した。平均値より算出した相対標準偏差は0.5%と小さかった。このこと

から試料の調製には平均値を用いて配合設計を行った。

表4 試料の調製に用いた鉍さいの測定値

試料	平均値 ¹⁾ (%) ²⁾	標準偏差 (%) ²⁾	相対 標準偏差 (%)
鉍さい	45.15	0.24	0.5

1) 可溶性けい酸(S-SiO₂)6点の平均値

2) 質量分率

2) 真度評価結果

真度評価用試料を用いて3点併行で可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験を実施した成績を表5に示した。

肥料取締法⁷⁾において、保証成分量(含有する主成分の最小量)を生産業者保証票又は輸入業者保証票(以下、「保証票」という)に記載することを普通肥料(汚泥肥料等を除く)の生産又は輸入した業者(以下、「生産業者等」という)に義務づけている。よって、可溶性けい酸(S-SiO₂)の設計値と測定値の差について算出した。可溶性けい酸(S-SiO₂)として質量分率10%~40%含有する試料について測定したところ、設計値と測定値との差は質量分率-0.66%~0.13%であり、設計値に対する回収率は、98.4%~101.0%であった。

このことから、この試験法は、普通肥料の可溶性けい酸(S-SiO₂)の保証成分量の評価を得るのに十分な正確さを有していることが確認された。

なお、AOAC⁸⁾における濃度レベルにおける回収率の許容範囲は濃度10%~100%未満で95%~102%であり、参考のため比較したところ可溶性けい酸(S-SiO₂)のいずれの試料の回収率もこれらの許容範囲内であった。

表5 試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験成績

試料	設計値 A ¹⁾ (%) ²⁾	測定値 B ³⁾ (%) ²⁾	設計値と の差 C ⁴⁾ (%) ²⁾	差の割合 D ⁵⁾ (%)	回収率 E ⁶⁾ (%)	標準偏差 F ⁷⁾ (%) ²⁾	相対 標準偏差 G ⁸⁾ (%)
S-SiO ₂ -40	40	39.34	-0.66	-1.6	98.4	0.1	0.3
S-SiO ₂ -25	25	25.13	0.13	0.5	100.5	0.2	0.9
S-SiO ₂ -10	10	10.10	0.10	1.0	101.0	0.04	0.4

1) 試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)の含有量(設計値)

2) 質量分率

3) 3点併行試験の平均値

4) C=B-A

5) D=(C/A)×100

6) E=(B/A)×100

7) 3点併行試験の標準偏差

8) G=(F/B)×100

3) 検出下限及び定量下限

定量下限確認用試料を用いて7点併行で可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験を実施した結果を表6に示した。なお、定量下限は「(標準偏差)×10」式、また、検出下限は「(標準偏差)×2×t(n-1,0.05)」式を用いて算出した⁹⁾。

可溶性けい酸(S-SiO₂)の含有量として質量分率2%含有する試料を調製し、定量下限及び検出下限を確認したところ、質量分率0.3%及び0.1%程度と推定された。

普通肥料の公定規格¹⁰⁾において普通肥料の可溶性けい酸(S-SiO₂)の含有すべき主成分の最小量並びに肥料取締法施行規則¹¹⁾において指定配合肥料の可溶性けい酸(S-SiO₂)の保証できる最小量は10%と規定されている。このことから、この試験法は公定規格における普通肥料、指定配合肥料の含有量の評価を得るのに十分な定量範囲を有していることが確認された。

表6 定量下限確認試験の成績 (質量分率%)

試料	設計値 ¹⁾	平均値 ²⁾	標準偏差	推定定量 下限値 ³⁾	推定検出 下限値 ⁴⁾
S-SiO ₂ -2	2	1.98	0.03	0.3	0.1

1) 試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)の含有量(設計値)

2) 7点併行試験の平均値

3) 標準偏差×10

4) 標準偏差×2×t(n-1,0.05)

4) 室間再現精度

クライテリア・アプローチにおける性能規準では室間再現精度が要求されるが、試験法の妥当性確認のための共同試験の実施には大きな労力がかかる。このことから、既報の外部精度管理試験¹²⁾のうち該当する試験法で実施された成績^{13)~19)}を適用することとし、それらの成績を表7に示した。なお、外部精度管理試験では、ロバスト法を用いて報告値の中央値及びロバスト標準偏差(NIQR)が算出されている。中央値及びNIQRは正規分布において平均値及び標準偏差に一致する。

可溶性けい酸(S-SiO₂)の中央値が質量分率28.25%~36.15%で、そのNIQRは質量分率0.48%~0.87%、その室間再現相対標準偏差は1.3%~3.1%であった。また、可溶性けい酸(S-SiO₂)の試験成績のHorRat値は0.80~1.63であった。

なお、AOAC⁸⁾における濃度レベル質量分率100%及び10%における室間再現精度の目安は2%及び3%であり、参考のため比較したところ可溶性けい酸(S-SiO₂)の室間再現相対標準偏差はこれらの目安と同等であった。

表7 外部精度管理試験成績

試験成分	試料の種類	試験年度	試験室数	中央値 A ¹⁾ (%) ²⁾	NIQR B ³⁾ (%) ²⁾	RSD _{rob} C ⁴⁾ (%)	PRSD D ⁵⁾ (%)	HorRat値 E ⁶⁾
S-SiO ₂	鉍さいけい酸質肥料	2006	66	33.92	0.60	1.8	1.7	1.03
		2007	67	28.25	0.87	3.1	1.9	1.63
		2008	68	33.35	0.49	1.5	1.7	0.85
		2009	69	32.67	0.62	1.9	1.7	1.09
		2010	67	33.52	0.57	1.7	1.7	0.98
		2011	59	30.69	0.75	2.4	1.8	1.35
		2012	67	36.15	0.48	1.3	1.7	0.80

- 1) 中央値
- 2) 質量分率
- 3) ロバスト標準偏差(NIQR)
- 4) 室間再現相対標準偏差 $C = (B/A) \times 100$
- 5) Horwitz修正式から算出された室間再現標準偏差
- 6) HorRat値 $E = C/D$

4. まとめ

可溶性けい酸(S-SiO₂)のふっ化カリウム法の真度、定量・検出下限及び室間再現精度を調査したところ、次の結果を得た。

(1) 可溶性けい酸(S-SiO₂)として質量分率10%～40%含有する試料を調製し測定したところ、設計値と測定値との差は質量分率-0.66%～0.13%であり、設計値に対する回収率は、98.4%～101.0%であった。

(2) 可溶性けい酸(S-SiO₂)として質量分率2%含有する試料を調製し、定量下限及び検出下限を確認したところ、質量分率0.3%及び0.1%程度と推定された。

(3) 外部精度管理試験より室間再現精度を調査したところ、可溶性けい酸(S-SiO₂)は、中央値が質量分率28.25%～36.15%の範囲でそのロバスト標準偏差(NIQR)は質量分率0.48%～0.87%、その室間再現相対標準偏差は1.3%～3.1%であった。

(1)～(3)の成績は、肥料等試験法³⁾に記載されたふっ化カリウム法が主要な成分としての可溶性けい酸(S-SiO₂)の含有量を評価することができる性能を有していることを示しており、クライテリア・アプローチのガイドラインの可溶性けい酸(S-SiO₂)試験法の性能規準を作成する際に、これらの試験成績は十分に参考になると考えられた。

文 献

- 1) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2006, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) Codex Alimentarius Commission: “PROCEDURAL MANUAL, Twentieth edition, (2011)
<ftp://ftp.fao.org/codex/Publications/ProcManuals/Manual_20e.pdf>
- 3) 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) 農林水産省農業環境技術研究所: 肥料分析法(1992年版), 日本肥糧検定協会, 東京(1992)

- 5) 肥料取締法施行令, 昭和 25 年 6 月 20 日, 政令第 198 号, 最終改平成 18 年 3 月 23 日, 政令第 51 号 (2006)
- 6) 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)
- 7) 肥料取締法:昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改平成 23 年 8 月 30 日, 法律第 105 号(2011)
- 8) AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2002)
- 9) Codex: “Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009 (2009)
- 10) 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, 農林水産省告示第 1146 号 (2014)
- 11) 農林水産省令:肥料取締法施行規則, 昭和 25 年 6 月 20 日, 農林省令第 64 号, 最終改正平成 26 年 9 月 1 日, 農林水産省令第 47 号 (2014)
- 12) ISO 13528 (2005): “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons” (JIS Z 8405: 2008, 「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」)
- 13) 杉村 靖, 加藤公栄, 齊木雅一, 阿部文浩, 伊藤 潤, 内山 丈, 白井裕治, 引地典雄, 杉原 進:2006 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, 肥料研究報告, **1**, 138～151 (2008)
- 14) 高橋雄一, 加藤公栄, 井塚進次郎, 清水 昭, 松崎 学, 井上智江, 内山 丈, 白井裕治, 杉原 進:2007 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, 肥料研究報告, **1**, 152～169 (2008)
- 15) 高橋雄一, 白澤優子, 井塚進次郎, 清水 昭, 井上智江, 内山 丈, 白井裕治, 上沢正志:2008 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, 肥料研究報告, **2**, 97～115 (2009)
- 16) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 井上智江, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2009 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, 肥料研究報告, **3**, 73～94 (2010)
- 17) 八木寿治, 白澤優子, 相澤真理子, 清水 昭, 福中理絵, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2010 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, 肥料研究報告, **4**, 85～106 (2011)
- 18) 恵智正宏, 渡辺絵里菜, 小西範英, 阿部 進, 福中理絵, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2011 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, 肥料研究報告, **5**, 68～89 (2012)
- 19) 舟津正人, 渡辺絵里菜, 阿部 進, 白井小枝, 稲葉茂幸, 八木啓二, 白井裕治, 上沢正志:2012 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, 肥料研究報告, **6**, 61～83 (2013)

Verification of Performance Characteristics of Testing Method for Soluble Silicic Acid in Fertilizer by Potassium Fluoride Method

Yasushi MIYASHITA¹

¹Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

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

We verified performance characteristic of testing method for hydrochloric acid-soluble silicic acid (S-SiO₂) by potassium fluoride method described in Testing Method for Fertilizers. The accuracy of testing method for S-SiO₂ was assured from 3 replicate determinations of 3 fertilizer samples containing 10 % ~ 40 % S-SiO₂ which were prepared each test. As a result, the mean recoveries ranged from 98.4 % ~ 101.0 %. On the basis of 7 replicate measurements of testing method, the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 0.3 %. Reported in Research Report of Fertilizer, median, normalized interquartile ranges (NIQR) and relative standard deviations (RSD_R) for reproducibility of S-SiO₂, obtained by proficiency testings were 28.25 % ~ 36.15 %, 0.48 % ~ 0.87 %, and 1.3 % ~ 3.1 %, respectively. These results indicated that this method performance characteristic was available in establishing criteria for a determination method of S-SiO₂.

Key words criteria approach, silicic acid, potassium fluoride method, Testing Methods for Fertilizers

(Research Report of Fertilizer, 7, 123~130, 2014)