

13 水溶性けい酸試験法の性能調査

— ふっ化カリウム法 —

川口 伸司¹

キーワード クライテリア・アプローチ, 水溶性けい酸, 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, 筆者は肥料分析法 (1992 年版)⁴⁾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 (SiO_2)^{5, 6)}のうち水溶性けい酸 (W- SiO_2) 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水溶性けい酸 (W- SiO_2) 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試薬を用い (表 1), 流通している肥料の配合割合を参考に表 2 のとおり試薬等を混合し, 水溶性けい酸 (W- SiO_2) として質量分率 2.4 % ~ 30 % 含有する試料を調製した.

2) 装置及び器具

- (1) 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

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

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
けい酸カリウム溶液		液体けい酸加里肥料	けい酸カリ
けい酸ナトリウム溶液	鹿1級		けい酸ソーダ
水酸化カリウム	JIS K 8574 特級		苛性カリ

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
	W-SiO ₂ -30	W-SiO ₂ -20	W-SiO ₂ -12	W-SiO ₂ -2
けい酸カリウム溶液	30.35	65.49	60.67	12.14
けい酸ナトリウム溶液	64.70	19.00		
水酸化カリウム	4.95	1.06	1.59	6.97
水		14.45	37.74	80.89
W-SiO ₂ 含有量	30	20	12	2.4

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 の水。
- (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 日間放置する。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 1000 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 1000 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

水溶性けい酸(W-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
水溶性けい酸(W-SiO ₂)	4.4.1.a ふっ化カリウム法	(4.1) 水回転振とう

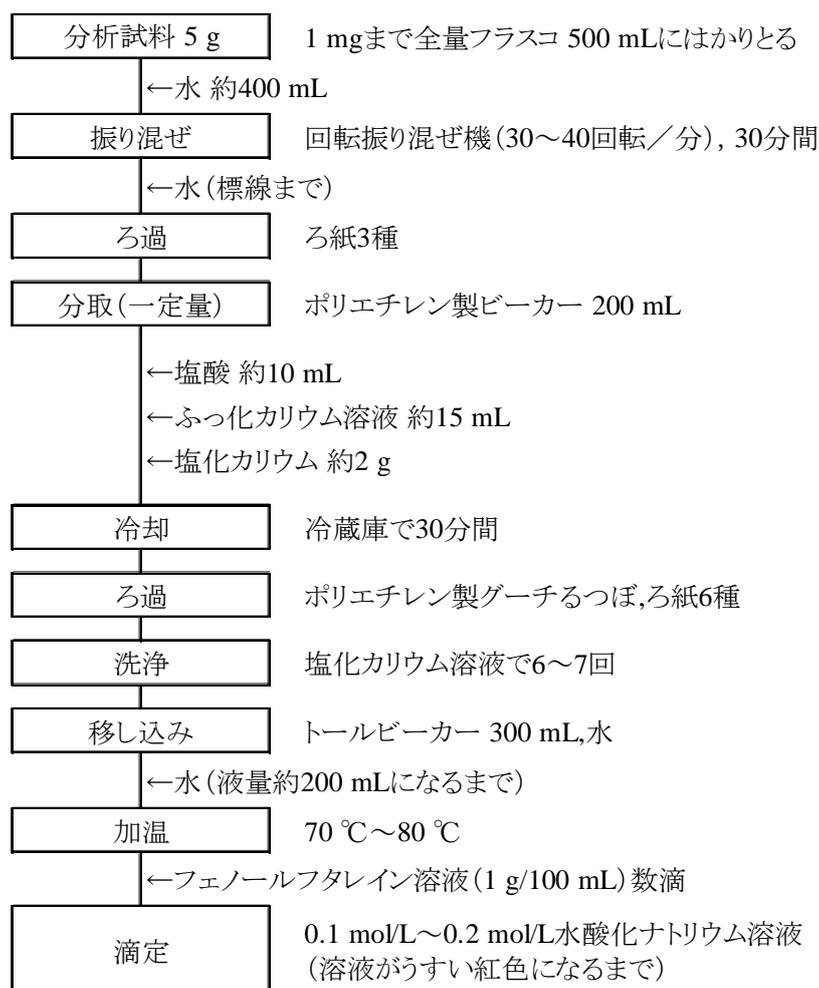


図1 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート

3. 結果及び考察

1) 試料の調製に用いたけい酸カリウム溶液及びけい酸ナトリウム溶液中の水溶性けい酸の含有量

試料の調製に用いたけい酸カリウム溶液及びけい酸ナトリウム溶液中の水溶性けい酸(W-SiO₂)の含有量を肥料分析法(1992年版)⁴⁾により3点併行で日を変えて2回測定した結果を表4に示した。相対標準偏差は0.3%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けい酸カリウム溶液及びけい酸ナトリウム溶液の測定値

試料	平均値 ^{a)}	標準偏差	相対
	(%) ^{b)}	(%) ^{b)}	標準偏差 (%)
けい酸カリウム溶液	19.78	0.06	0.3
けい酸ナトリウム溶液	37.09	0.11	0.3

a) 水溶性けい酸(W-SiO₂) 6点の平均値

b) 質量分率

2) 調製試料測定による真度の評価

真度評価用試料を用いて3点併行で水溶性けい酸(W-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、水溶性けい酸(W-SiO₂)の設計値と測定値との差について算出した。水溶性けい酸(W-SiO₂)として質量分率12%~30%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-0.10%~0.21%であり、設計値に対する回収率は、99.5%~100.7%であった。

いずれの回収率もこの濃度範囲における肥料等試験法³⁾が示している真度(回収率)の目標の範囲内であったことから、普通肥料の水溶性けい酸(W-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。

表5 試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)の真度確認試験成績

試料	設計値	測定値	設計値との差	差の割合	回収率	標準偏差	相対標準偏差	回収率の目標
	A ^{a)} (%) ^{b)}	B ^{c)} (%) ^{b)}	C ^{d)} (%) ^{b)}	D ^{e)} (%)	E ^{f)} (%)	F ^{g)} (%) ^{b)}	G ^{h)} (%)	H ⁱ⁾ (%)
W-SiO ₂ -30	30	30.21	0.21	0.7	100.7	0.05	0.2	98~102
W-SiO ₂ -20	20	19.90	-0.10	-0.5	99.5	0.06	0.3	97~103
W-SiO ₂ -12	12	12.06	0.06	0.5	100.5	0.05	0.4	97~103

a) 試料中の水溶性けい酸(S-SiO₂)の含有量(設計値)

b) 質量分率

c) 3点併行試験の平均値

d) $C=B-A$

e) $D=(C/A) \times 100$

f) $E=(B/A) \times 100$

g) 3点併行試験の標準偏差

h) $G=(F/B) \times 100$

i) 真度(回収率)の目標

3) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を確認するため、2種類の市販されている液体けい酸加里肥料について、水溶性けい酸(W-SiO₂)を2点併行で日を変えて7回試験を実施して得られた結果を表6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表7に示した。液体けい酸加里肥料1の水溶性けい酸(W-SiO₂)の平均値は質量分率24.01%で、併行相対標準偏差は0.3%、中間相対標準偏差は0.4%であった。また、液体けい酸加里肥料2の水溶性けい酸(W-SiO₂)の平均値は質量分率16.07%で、併行相対標準偏差は0.2%、中間相対標準偏差は0.3%であった。

この濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法³⁾に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安以内であったことから、普通肥料の水溶性けい酸(W-SiO₂)の保証成分量の評価をするのに十分な精度を有していることが確認された。

表6 日を変えての中間精度確認試験成績 (質量分率%)

試験日	液体けい酸加里肥料1		液体けい酸加里肥料2	
1	24.00	24.11	16.00	16.07
2	24.19	24.03	16.00	16.11
3	24.08	24.05	16.14	16.13
4	23.98	24.05	16.10	16.09
5	24.06	23.93	16.10	16.08
6	23.95	23.96	16.07	16.05
7	23.89	23.91	16.05	16.03

表7 中間精度確認試験成績の統計解析結果

試料の種類	平均値 ^{a)} (%) ^{b)}	併行精度			中間精度		
		s_r ^{c)} (%) ²⁾	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ²⁾	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
液体けい酸加里肥料1	24.01	0.07	0.3	1.5	0.08	0.4	2.5
液体けい酸加里肥料2	16.07	0.03	0.2	1.5	0.04	0.3	2.5

a) 総平均値(試験日数(7)×2点併行分析)

b) 質量分率

c) 併行標準偏差

d) 併行相対標準偏差

e) 併行精度(併行相対標準偏差)の目安

f) 中間標準偏差

g) 中間相対標準偏差

h) 中間精度(中間相対標準偏差)の目安

4) 定量下限等の確認

定量下限確認用試料を用いて7点併行で水溶性けい酸(W-SiO₂)の試験を実施した結果を表8に示した。

普通肥料の公定規格⁸⁾における液体けい酸加里肥料の水溶性けい酸(W-SiO₂)の含有すべき主成分の最小量は質量分率12.0%と規定されていることから、その1/5の水溶性けい酸(W-SiO₂)として質量分率2.4%を含有する試料を調製した。

水溶性けい酸(W-SiO₂)の平均回収率は100.2%で肥料等試験法³⁾の真度(回収率)の目標の範囲内であり、定量下限及び検出下限を確認したところ、質量分率0.2%及び0.1%程度と推定された。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^{3, 9)}。

更に、推定された定量下限における本法の性能を確認するため、水溶性けい酸(W-SiO₂)として質量分率0.2%含有する試料を調製し、3点併行で試験を実施した。その結果は表9に示すとおり、水溶性けい酸(W-SiO₂)の平均回収率は101.5%と肥料等試験法³⁾の真度(回収率)の目標の範囲内であった。

このことから、この試験法は公定規格における普通肥料の含有量の評価をす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8 定量下限確認試験の成績

試料	設計値 ^{a)} (%) ^{b)}	平均値 ^{c)} (%) ^{b)}	回収率 ^{d)} (%)	標準偏差 (%) ^{b)}	推定定量 下限値 ^{e)} (%) ^{b)}	推定検出 下限値 ^{f)} (%) ^{b)}
W-SiO ₂ -2	2.4	2.41	100.2	0.02	0.2	0.1

a) 試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)の含有量(設計値)

b) 質量分率

c) 7点併行試験の平均値

d) (平均値/設計値)×100

e) 標準偏差×10

f) 標準偏差×2× $t(n-1,0.05)$

表9 定量下限における試験法の性能確認試験

試料	設計値 ^{a)} (%) ^{b)}	測定値 ^{c)} (%) ^{b)}	回収率 (%)	相対 標準偏差 (%)	回収率 の目標 ^{d)} (%)
W-SiO ₂ -02	0.200	0.203	101.5	1.1	94~106

a) 試料中の水溶性けい酸(S-SiO₂)の含有量(設計値)

b) 質量分率

c) 3点併行試験の平均値

d) 真度(回収率)の目標

4. まとめ

水溶性けい酸(W-SiO₂)のふっ化カリウム法の真度、精度及び定量・検出下限を調査したところ、次の結果を得た。

(1) 水溶性けい酸(W-SiO₂)として質量分率12%~30%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-0.10%~0.21%であり、設計値に対する回収率は、99.5%~100.7%であった。

(2) 2種類の液体けい酸加里肥料について、水溶性けい酸(W-SiO₂)を2点併行で日を変えて7回試験を実施したところ、水溶性けい酸(W-SiO₂)の平均値は質量分率24.01%及び16.07%で、併行相対標準偏差は0.3%及び0.2%、中間相対標準偏差は0.4%及び0.3%であった。

(3) 水溶性けい酸(W-SiO₂)として質量分率2.4%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0.2%及び0.1%程度と推定された。

これらの結果は肥料等試験法³⁾に記載されたふっ化カリウム法が主成分としての水溶性けい酸(W-SiO₂)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いた。

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 (2015)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2015.pdf>
- 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) 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 27 年 1 月 9 日, 農林水産省告示第 52 号 (2015)
- 9) Codex: “Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009 (2009)

Verification of Performance Characteristics of Testing Method for Water-soluble Silicic Acid in Fertilizer by Potassium Fluoride Method

Shinji KAWAGUCHI¹

¹Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

A study was conducted to evaluate performance characteristic of testing method for water-soluble silicic acid (W-SiO₂) by potassium fluoride method described in Testing Method for Fertilizers. The accuracy of testing method for W-SiO₂ was assured from 3 replicate determinations of 3 fertilizer samples containing 12 % ~ 30 % W-SiO₂ which were prepared each test. As a result, the mean recoveries ranged from 99.5 % ~ 100.7 %. Two samples of fertilizers replicate tested on different 7 days. As a result, total mean value 24.01 % and 16.07 %, intermediate precision 0.4 % and 0.3 %, repeatability 0.3 % and 0.2 %. On the basis of 7 replicate measurements of testing method, the limit of quantitative value was estimated at 0.2 %. These results indicated that this method was validated for determination of W-SiO₂ in the fertilizer.

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

(Research Report of Fertilizer, **8**, 174~181, 2015)