

2 肥料中の水溶性けい酸の分析法の改良

— 単一試験室による妥当性確認 —

田中雄大¹, 松尾信吾², 八木啓二¹, 吉村英美¹

キーワード 水溶性けい酸, 固形肥料, 液状肥料, 垂直往復振り混ぜ機

1. はじめに

けい酸は植物体の葉や茎の強度を向上させることから, 主にイネ科植物等で生育促進を目的として施肥されており, 肥料の品質の確保等に関する法律¹⁾(以下, 「肥料法」という.)の「肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件」²⁾(以下, 「公定規格」という.)では可溶性けい酸と水溶性けい酸の保証が可能となっている. 可溶性けい酸については, 肥料分析の公定法である肥料等試験法³⁾上で4種類の分析法が定められており, それぞれ肥料の種類によって適用範囲が定められている. 一方, 水溶性けい酸については, 肥料法改正前(令和3年12月まで)の旧公定規格上で保証可能な肥料の種類が液体けい酸加里肥料のみであったため, 肥料等試験法においても水溶性けい酸の分析法の適用範囲は液体けい酸加里肥料に限定されていた.

しかし, 令和3年12月の公定規格改正により, これまで使用できなかった原料の使用が大幅に緩和され, これまでとは異なる肥料同士の配合が可能となるとともに, 固形の肥料においても水溶性けい酸の保証が可能となったことから, 肥料等試験法において固形肥料中の水溶性けい酸の分析法を整備する必要が生じた. 今回, 農林水産省より, 固形肥料中の水溶性けい酸の分析法について試験法の開発・改良を実施するよう要請を受け, 抽出方法の検討及び試料溶液の分取量等の確認を行った上で, 単一試験室における妥当性確認を実施したので概要を報告する. また, 固形肥料に加えて, 肥料生産業者等より要望のある液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においても適用範囲を拡大させるための妥当性確認を行ったので, 併せてその概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) けい酸含有試薬

肥料法が改正される以前は, 固形肥料中の水溶性けい酸の保証に関する公定規格上での規定がなかったため, 現在流通している固形肥料で水溶性けい酸を保証している肥料の情報はない. そのため, 水溶性けい酸を保証する固形肥料にどういった原料が使用される可能性があるのか, その知見や業界の潜在的ニーズを得る目的で, 令和4年度共通試料による肥料分析(以下「手合わせ分析」という.)へ参加のあった, 肥料品質保全協議会へ参加している肥料生産業者等へ実態調査のアンケートを行ったところ, 手合わせ分析へ参加した肥料生産業者の中において, 現段階で水溶性けい酸を保証する固形肥料の生産を検討している肥料生産業者はごく一部であり, 検討していると回答のあった肥料生産業者においても, 具体的な使用原料についてはまだ検

¹ 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

² 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(現)仙台センター

討段階であった。また、参考として流通している肥料等について、液体けい酸加里肥料に適用されている肥料等試験法 4.4.2.a ふっ化カリウム法(以下、「現行のふっ化カリウム法」という。)で分析を行ったところ、いずれの肥料においても公定規格上の水溶性けい酸の最低保証成分量(被覆複合肥料は 1.0 %, それ以外の肥料は 5.0 %)以上の水溶性けい酸を含有している肥料はなかった。

そのため今回の検討では流通している肥料ではなく、Table 1 のけい酸含有試薬を分析用試料として使用した。使用した分析用試料について、けい酸カリウム溶液(50 %)以外の試薬については目開き 500 μm のふるいを通すまで遠心型粉碎機で粉碎したものを分析用試料とした。けい酸カリウム溶液(50 %)についてはそのまま使用した。これらの試薬は JIS 規格に規定されておらず、特級グレードに相当する試薬も販売されていないことから、使用にあたってなるべく純度の高い試薬や製品規格書から規格値の確認が可能な試薬を用いた。

Table 1 Silicic acid containing reagent

Chemical reagents	Chemical formula
Sodium orthosilicate n-hydrate	$\text{Na}_4\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Potassium silicate solution(abt.50 %)	$\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Magnesium trisilicate pentahydrate	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sodium metasilicate nonahydrate	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

(2) 調製肥料

オルトけい酸ナトリウム n 水和物及びメタけい酸ナトリウム九水和物と一般的に肥料の原材料として使用されている試薬を乳鉢上で混合し、 SiO_2 含有量が任意の濃度となるよう、調製肥料 1-1~2-11 を作製し分析用試料とした。次にメタけい酸ナトリウム九水和物とけい酸カリウム溶液(50 %)について、混合により反応が起こらないことを確認した試薬(メタけい酸ナトリウム九水和物においては塩化カリウム、けい酸カリウム溶液(50 %)においては尿素及び水)と混合し、 SiO_2 含有量が任意の濃度となるよう、調製肥料 3-1~4-6 を作製し分析用試料とした。

けい酸含有試薬との混合に使用した試薬はすべて JIS 規格に規定されているものを用い、目開き 500 μm のスクリーンを通すまで遠心型粉碎機で粉碎したものをを用いた。Table 2 に各試薬の使用割合と SiO_2 の設計成分量を示した。なお、肥料中の水溶性けい酸の含有量は、二酸化ケイ素(SiO_2)により算出することが定められていることから(農林水産省告示第 96 号)⁴⁾、Table 1 の化学式から SiO_2 含有量の理論値を算出し調製肥料の設計に用いた。ただし、オルトけい酸ナトリウム n 水和物及びけい酸カリウム溶液(50 %)は製品規格書の規格値(SiO_2 として 25 %~30 %及び 27.5 %~29.5 %)は添付されていたが、正確な理論値は不明であったことから、分析値(26.48 %及び 28.75 %)を用いて設計を行った。

Table 2 The mixing ratio of reagents and component concentration of prepared sample
 (%(mass fraction))

Sample	Design component of W-SiO ₂	Ratio of Na ₄ SiO ₄ ·nH ₂ O	Ratio of Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	Rate of K ₂ SiO ₃ ·nH ₂ O(abt.50%)	The mixing ratio of other materials (The raw materials used)
1-1	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium chloride)
1-2	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium nitrate)
1-3	13.24 ^{a)}	50			50(Sucrose)
1-4	13.24 ^{a)}	50			50(Urea)
1-5	13.24 ^{a)}	50			50(Boric acid)
1-6	13.24 ^{a)}	50			50(Ammonium sulfate)
1-7	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium sulfate)
1-8	13.24 ^{a)}	50			50(Magnesium sulfate heptahydrate)
1-9	13.24 ^{a)}	50			50(Manganese(II) sulfate pentahydrate)
1-10	13.24 ^{a)}	50			50(Diammonium hydrogen phosphate)
1-11	13.24 ^{a)}	50			50(Potassium dihydrogen phosphate)
2-1	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium chloride)
2-2	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium nitrate)
2-3	10.57 ^{b)}		50		50(Sucrose)
2-4	10.57 ^{b)}		50		50(Urea)
2-5	10.57 ^{b)}		50		50(Boric acid)
2-6	10.57 ^{b)}		50		50(Ammonium sulfate)
2-7	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium sulfate)
2-8	10.57 ^{b)}		50		50(Magnesium sulfate heptahydrate)
2-9	10.57 ^{b)}		50		50(Manganese(II) sulfate pentahydrate)
2-10	10.57 ^{b)}		50		50(Diammonium hydrogen phosphate)
2-11	10.57 ^{b)}		50		50(Potassium dihydrogen phosphate)
3-1	13.00 ^{b)}		61.50		38.50(Potassium chloride)
3-2	5.00 ^{b)}		23.66		76.34(Potassium chloride)
3-3	1.00 ^{b)}		4.74		95.26(Potassium chloride)
3-4	0.50 ^{b)}		2.37		97.63(Potassium chloride)
3-5	0.20 ^{b)}		0.95		99.05(Potassium chloride)
4-1	20.00 ^{c)}			69.57	5.00(Urea),25.43(Water)
4-2	15.00 ^{c)}			52.18	5.00(Urea),42.82(Water)
4-3	10.00 ^{c)}			34.8	5.00(Urea),60.20(Water)
4-4	5.00 ^{c)}			17.4	5.00(Urea),77.60(Water)
4-5	1.00 ^{c)}			3.48	5.00(Urea),91.52(Water)
4-6	0.50 ^{c)}			1.74	5.00(Urea),93.26(Water)

a) Design component concentration of W-SiO₂ calculated based on the analysis value (26.48 %) of Na₄SiO₄·nH₂O

b) Design component concentration of W-SiO₂ calculated based on the theoretical value (21.14 %) of Na₂SiO₃·9H₂O

c) Design component concentration of W-SiO₂ calculated based on the analysis value (28.75 %) of K₂SiO₃·nH₂O

2) 試薬等の調製

(1) 水: 純水製造装置(メルク Milli-Q IX 7005)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水

- (2) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液:容量分析用 (富士フィルム和光純薬)
- (3) 塩酸:JIS K 8180 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (4) 塩化カリウム:JIS K 8121 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (5) エタノール(99.5):JIS K 8101 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (6) メチルレッド:JIS K 8896 特級(関東化学)
- (7) エタノール(95):JIS K 8102 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (8) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL):メチルレッド 0.10 g をエタノール(95)100 mL に溶かした.
- (9) 塩化カリウム溶液:エタノール(99.5)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.
- (10) ふっ化カリウム:JIS K 8815 試薬特級(富士フィルム和光純薬)
- (11) ふっ化カリウム溶液:ふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かした.
- (12) フェノールフタレイン:JIS K 8799 特級(関東化学)
- (13) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL):フェノールフタレイン 1 g をエタノール(95)100 mL に溶かした.

3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: A&D Company GH202
- (2) 垂直往復振り混ぜ機: タイテック SR-II(フラスコ用アダプターを用い 250 mL 全量フラスコを固定した.)
- (3) 上下転倒式回転振り混ぜ機: いすゞ製作所
- (4) 恒温浴槽: アズワン ウォーターバス WB-100SAM
- (5) ポリマー製ろ過器: 桐山製作所 ポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21
- (6) 電動ビュレット: 京都電子工業 APB-620
- (7) 遠心型粉碎機: Retsch ZM-200
- (8) ポリマー製全量フラスコ: NALGENE メスフラスコ PP 製 250 mL
- (9) ほうけい酸ガラス製全量フラスコ: アズワン 全量フラスコ 250 mL JIS R 3505 クラス A
- (10) pH 計: HORIBA 卓上型 pH・電気伝導率メータ F-74

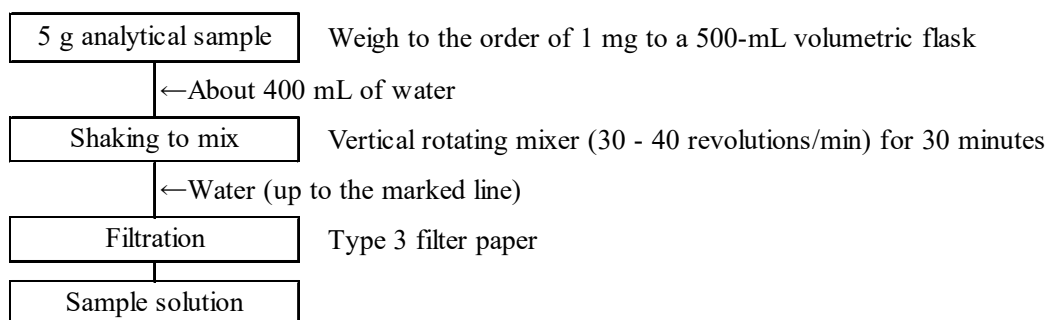
4) 水溶性けい酸の抽出方法について

現行のふっ化カリウム法の抽出方法は, 試料に水を加えてふり混ぜを行う抽出方法とされている. さらに, 旧公定法であった肥料分析法においても, 水溶性けい酸の抽出方法は, 水を加えて上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出を行う方法⁵⁾が記載されていた. 今回, 水溶性けい酸の分析法の改良を行うに当たり, 農林水産省と協議を行った上で, 水溶性けい酸の成分量の定義を「水を加えて振り混ぜて抽出されるけい酸の含有量」とすることとし, 固形肥料中の水溶性けい酸の抽出方法について, 現在, 液体けい酸加里肥料にのみ適用されている現行のふっ化カリウム法の適用範囲を, 固形肥料にも拡大させる方向で検討を進めることとした. また, 固形肥料の検討と併せて, 肥料生産業者より試験法作成の要望があった液体けい酸加里肥料以外の液状肥料へも適用範囲を拡大させるため, 液状肥料についても固形肥料と同様の抽出方法での妥当性確認を実施した. なお, 現行のふっ化カリウム法では抽出方法が上下転倒式回転振り混ぜ機と水を加えて手で振り混ぜる簡易抽出法のみとなっているが, 今回妥当性確認を行うにあたり, 他の水溶性成分の抽出に使用される垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法についても併せて検討を行った. また, 液状肥料へ適用範囲を拡大するにあたり, 液状肥料の水溶性りん酸等の水溶性成分の抽出方法として採用されている簡易抽出法についても併せて検討を行っ

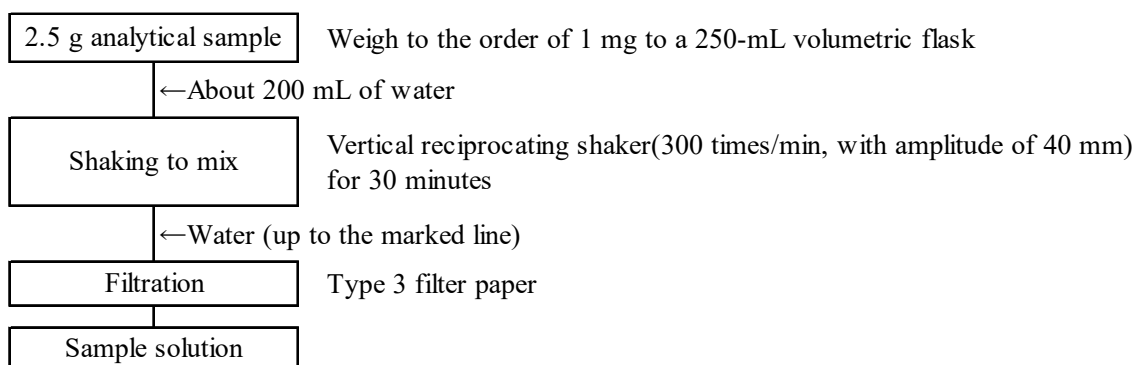
た.

5) 分析方法

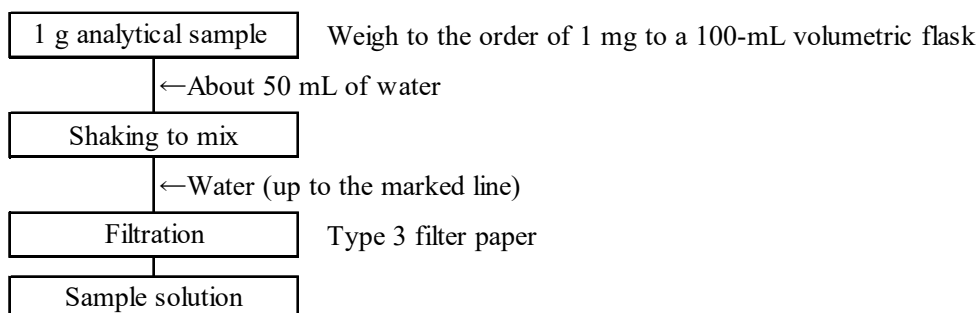
肥料等試験法 4.4.2 水溶性けい酸 4.4.2.a ふっ化カリウム法に基づき分析を行った. 上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出の概要を Scheme 1-1, 垂直往復振り混ぜ機による抽出の概要を Scheme 1-2, 液状肥料における手振り混ぜによる簡易抽出法の概要を Scheme 1-3, 抽出操作後から測定操作までの概要を Scheme 2 に示した.



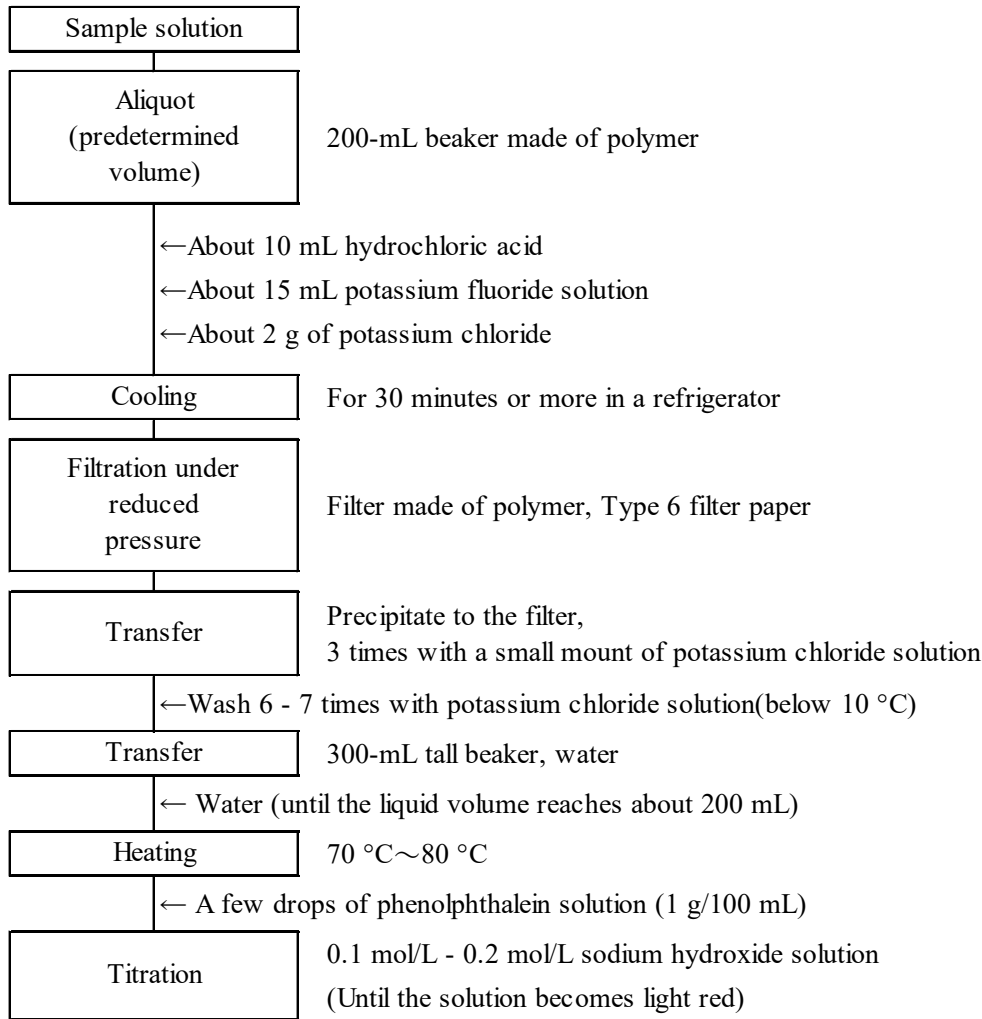
Scheme 1-1 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Extraction-1)



Scheme 1-2 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Extraction-2)



Scheme 1-3 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Extraction-3)



Scheme 2 Flow sheet for water-soluble silicic acid in fertilizers (Measurement procedure)

6) 検討内容

(1) けい酸含有試薬の分析

Table 1 のけい酸含有試薬について、現行のふっ化カリウム法で分析を行った。なお、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

(2) 調製肥料の分析

Table 2 の調製肥料 1 及び 2 について、現行のふっ化カリウム法で分析を行った。なお、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

その際、ろ過後の試料溶液について、pH の測定を行った。

(3) 抽出の際の器具(ポリマー製とガラス製)の検討

メタけい酸ナトリウム九水和物の試薬の安全データシート上の化学的特性より「pH は強塩基性(水溶液)」であることがわかったので⁶⁾、抽出操作中の抽出器具(現行のふっ化カリウム法ではほうけい酸ガラス製全量フラスコ)からのけい酸分の溶出の影響を確認するため、ポリマー製の全量フラスコとほうけい酸ガラス製の全量フラスコの比較を行った。検討にはメタけい酸ナトリウム九水和物を用い、抽出にはポリマー製全量フラスコが使用可

能な垂直往復振り混ぜ機を使用した。

(4) 試料溶液分取量の検討

現行のふっ化カリウム法は、適用範囲が液体けい酸加里肥料に限られており、試料溶液の分取量は「試料溶液の一定量(SiO_2 として 20 mg~50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下)をポリマー製ビーカーにとる。」と記載されている。また、液体けい酸加里肥料の最低保証成分量が水溶性けい酸として 12.0 %であるのに対し、新しく水溶性けい酸の保証が可能となった化成肥料等の多くの固形肥料の最低保証成分量は水溶性けい酸として 5.0 % (それらの固形肥料を被覆する被覆複合肥料においては最低保証成分量が 1.0 %) となっているため、試料溶液の分取量を 25 mL としても分取した試料溶液中の SiO_2 含有量を 20 mg とすることができず、滴定量が著しく少なくなる。そこで、試料溶液の分取量を 50 mL 及び 100 mL に増やした場合の真度について検討を行った。検討には調製肥料 3-3 を用い、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

(5) 洗浄溶液の量の検討

検討を行う中で、二酸化ケイ素の含有量が少ない調製肥料において水溶性けい酸の回収率が 100 % よりも高くなる傾向が見られた。これは二酸化ケイ素の含有量が少ない試料の場合、滴定の際の水酸化ナトリウム溶液の滴定量が少なくなるため、途中の作業(塩化カリウム溶液での洗浄)時に残ってしまった塩酸が影響しているのではないかと考えられた。そのため、洗浄溶液である塩化カリウム溶液の量を変えて回収率の確認を行った。検討に用いた分析用試料は調製肥料 3-4 で、試料溶液の分取量を 25 mL の場合と 50 mL の場合それぞれで洗浄溶液である塩化カリウム溶液の量を 10 mL, 50 mL, 100 mL 及び 200 mL とし、2 点併行で分析を行った。なお、抽出には上下転倒式回転振り混ぜ機を使用した。

(6) 真度の評価

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法及び垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法の真度の評価を行うため、それぞれの抽出方法において異なる 4 濃度となるように固形肥料においては試薬のメタけい酸ナトリウム九水和物、調製肥料 3-1, 3-2 及び 3-3、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においては調製肥料 4-2, 4-3, 4-4 及び 4-5 を用いて、各 3 点併行で分析を行った。

(7) 併行精度及び中間精度の評価

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法及び垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法の併行精度及び中間精度の評価を行うため、それぞれの抽出方法において公定規格上で保証可能な濃度範囲の中で高濃度と低濃度となるように固形肥料としてはメタけい酸ナトリウム九水和物及び調製肥料 3-2、液状肥料としては調製肥料 4-1 及び 4-4 を用いて、各 2 点併行で日を変えて 5 日間分析を行った。

(8) 定量下限等の推定

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法、垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法及び液状肥料における簡易抽出法の定量下限及び検出下限の推定を行うため、定量下限付近の濃度として固形肥料においては調製肥料 3-4、液状肥料においては調製肥料 4-6 を用いて、各 8 点併行で分析を行った。得られた分析値の併行標準偏差を 10 倍して定量下限を推定し、併行標準偏差を $2 \times t(n-1, 0.05)$ 倍として検出下限の推定を行った。

また、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法において推定された定量下限付近の濃度における回収率を確認するため、調製肥料 3-5 を 3 点併行で分析した。推定された定量下限付近の濃度における回収率の確認は固形肥料のみを使用した。

(9) 手振り混ぜによる簡易抽出法との方法間比較

現行のふっ化カリウム法では、液体けい酸加里肥料において手振り混ぜによる簡易抽出法が認められている。今般、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料へも適用範囲を拡大するにあたり、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においても同様の簡易抽出法により水溶性けい酸が十分に抽出されているかどうか確認するため、公定規格上で保証可能な濃度範囲の中で異なる 3 濃度となるように調製肥料 4-1, 4-3 及び 4-4 を用いて、手振り混ぜによる簡易抽出法と上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出方法それぞれ 4 点併行で試験を実施し、*F* 検定により 2 群の成績の等分散性を確認した後、濃度毎に *t* 検定を実施して両側有意水準 5 % で有意な差があるかを確認した。

なお、現行のふっ化カリウム法の手振り混ぜによる簡易抽出法は 500 mL 全量フラスコに分析試料 5 g をはかりとり、水 400 mL を加え抽出することとなっているが、液状肥料の他の水溶性成分の抽出方法では、100 mL 全量フラスコに分析試料 1 g をはかりとり、水 50 mL を加え抽出を行う方法となっているため、他の水溶性成分と同様の試料溶液を使用して測定を行うことができるよう、今回の検討では 100 mL 全量フラスコで水 50 mL により抽出する方法とした。

3. 結果及び考察

1) けい酸含有試薬の分析結果

けい酸含有試薬の分析結果は Table 3 のとおりで、メタけい酸ナトリウム九水和物については分析値 21.13 %、回収率 100.0 % で肥料等試験法附属書 A⁷⁾における真度の目標を満たす回収率となった。また、オルトけい酸ナトリウム *n* 水和物及びけい酸カリウム溶液(50 %)については、試薬の製品規格書上の規格値(25 %~30 %及び 27.5 %~29.5 %)の範囲内で水溶性けい酸が分析(26.48 %及び 28.75 %)された。なお、けい酸マグネシウム五水和物については、試薬の安全データシート上の化学的性質として、「水、エタノール及びアセトンへほとんど溶けない」⁸⁾となっており、実際に水を加えて抽出操作を行った際も水へ溶けている様子はなく、分析値 1.26 %、回収率 7.3 % という低い回収率となった。そのため、今後の検討には、固形肥料の原料としては理論値から回収率の計算が可能なメタけい酸ナトリウム九水和物及び製品規格書上の規格値が分析されたオルトけい酸ナトリウム *n* 水和物、液状肥料の原料としては製品規格書上の規格値が分析されたけい酸カリウム溶液(50 %)を用いることとした。

Table 3 Analysis results of silicic acid containing reagents

Chemical reagents	Theoretical value of SiO ₂ (%) ^{a)}	Mean ^{c)} (%) ^{a)}	Recovery rate ^{c)} (%)
Sodium orthosilicate <i>n</i> -hydrate	25-30 ^{b)}	26.48	-
Potassium silicate solution(abt.50 %)	27.5-29.5 ^{b)}	28.75	-
Magnesium trisilicate pentahydrate	17.12	1.26	7.3
Sodium metasilicate nonahydrate	21.14	21.13	100.0

a) Mass fraction

b) Standard values of product specifications

c) *n*=3

2) 調製肥料の分析結果

調製肥料 1, 2 の分析結果及び pH の測定結果は Table 4 のとおりで、オルトけい酸ナトリウム n 水和物と各試薬を混合した調製肥料 1 では、りん酸水素二アンモニウムと混合した調製肥料 1-10 及びりん酸二水素カリウムと混合した調製肥料 1-11 を除き、ろ過後の試料溶液の pH が 12.0 より大きいものは回収率が 98.7 % ~ 100.1 % で肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (97 % ~ 103 %) を満たす回収率となったが、pH が 12.0 より小さいものは回収率が 61.8 % ~ 85.8 % という結果となった。メタけい酸ナトリウム九水和物と各試薬を混合した調製肥料 2 では pH と分析値の関係はより顕著であり、ろ過後の試料溶液の pH が 12.0 より大きいものは回収率が 100.1 % ~ 100.6 % で肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (97 % ~ 103 %) を満たす回収率となったが、pH が 12.0 より小さいものは回収率が 1.0 % ~ 52.6 % という結果となった。

また、調製肥料 1-6, 1-10 及び調製肥料 2-6, 2-10 については、乳鉢上で混合している段階から反応によるアンモニア臭の発生が見られた。これらの結果から、けい酸ナトリウムを用いた肥料を生産する際は、混合する原料との反応に注意しながら使用する必要があるとわかった。

Table 4 Recovery rate and pH of prepared sample

Sample	Sodium orthosilicate n -hydrate			Sample	Sodium metasilicate nonahydrate		
	Value ^{a)} (%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)	pH ^{a)c)}		Value ^{a)} (%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)	pH ^{a)c)}
1-1	13.06	98.7	12.4	2-1	10.58	100.1	12.0
1-2	13.11	99.0	12.4	2-2	10.61	100.4	12.1
1-3	13.25	100.1	12.3	2-3	10.63	100.5	12.0
1-4	13.11	99.1	12.4	2-4	10.61	100.4	12.1
1-5	11.35	85.8	9.9	2-5	5.56	52.6	9.0
1-6	9.88	74.6	9.9	2-6	1.21	11.4	8.4
1-7	13.23	99.9	12.4	2-7	10.63	100.6	12.1
1-8	8.18	61.8	11.7	2-8	0.17	1.6	9.5
1-9	9.20	69.5	10.9	2-9	0.10	1.0	7.0
1-10	12.93	97.7	9.9	2-10	1.31	12.4	9.2
1-11	13.14	99.2	11.0	2-11	1.94	18.4	8.2

a) $n=1$

b) Mass fraction

c) pH of sample solution after filtration

3) 抽出の際の器具(ポリマー製とガラス製)の検討結果

ポリマー製全量フラスコとほうけい酸ガラス製全量フラスコの抽出器具の検討を行った結果は Table 5 のとおりで、ポリマー製全量フラスコを用いて抽出を行った場合の分析値は 21.02 %, 回収率は 99.4 %, ほうけい酸ガラス製全量フラスコを用いて抽出を行った場合の分析値は 20.93 %, 回収率は 99.0 % であり、どちらの抽出器具においても肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (97 % ~ 103 %) を満たす回収率となった。また、両分析値について、 F 検定により等分散であることを確認したので、等分散を仮定した t -検定を行ったところ有意水準 5 % で有意差は認められなかった。ほうけい酸ガラスの耐アルカリ特性として高温のアルカリの場合ガラスを侵食する⁹⁾というデータがあるが、今回の検討では、試料溶液の pH は 12.3 程度であったものの、常温で 30 分間

の抽出であったためほうけい酸ガラスからのけい酸分の溶出はなかったものと思われる。

Table 5 Consideration of extraction equipment

	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Standard deviation(%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)
Polymer volumetric flask	21.02	0.11	99.4
Borosilicate glass volumetric flask	20.93	0.14	99.0

a) $n=10$

b) Mass fraction

4) 試料溶液分取量の検討結果

試料溶液の分取量の検討を行った結果は Table 6 のとおりで、試料溶液の分取量が 50 mL の場合は分析値 1.01 %, 回収率 100.9 %, 試料溶液の分取量が 100 mL の場合は分析値 0.99 %, 回収率 99.2 % でいずれの場合も、回収率は肥料等試験法附属書 A における真度の目標 (96 % ~ 104 %) を満たす回収率となった。ただし、試料溶液の分取量が 100 mL の場合、吸引ろ過を行う際の液量が多くなり、ろ過に時間を要するため、水溶性けい酸の含有量の低い肥料においては、試料溶液の分取量の上限を 50 mL までとすることが妥当と考えられた。

Table 6 Consideration of aliquot volume of sample solution

Sample	Aliquot volume of sample solution (mL)	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Recovery rate ^{a)} (%)
3-3	50	1.01	100.9
	100	0.99	99.2

a) $n=3$

b) Mass fraction

5) 洗浄溶液の量による回収率への影響

洗浄溶液の量を変更して得られた回収率の結果を Table 7 に示した。洗浄溶液の量が 10 mL の場合、試料溶液の分取量が 25 mL, 50 mL いずれも肥料等試験法附属書 A で定める真度の目標 (94 % ~ 106 %) を超える回収率となったが、洗浄溶液の量を 50 mL とした場合は、試料溶液の分取量が 25 mL, 50 mL いずれも平均回収率は肥料等試験法附属書 A で定める真度の目標以内となった。洗浄溶液の量を 100 mL 及び 200 mL と増やした場合も同様に肥料等試験法附属書 A で定める真度の目標以内となった。

以上の結果より、洗浄溶液の量が少ない場合は塩酸が十分に洗浄されず回収率が高くなる可能性が示唆された。また、洗浄溶液の量が同じ場合、洗浄溶液の量が 200 mL の場合以外は試料溶液の分取量が 25 mL の場合よりも試料溶液の分取量が 50 mL の場合の方が 100 % に近い回収率が得られた。この結果から、試料溶液の分取量が多くなることで分取量中のけい酸含有量が多くなり滴定の際の誤差が小さくなった可能性が示された。そのため、以後の検討では洗浄溶液の量を 50 mL 以上とし、二酸化ケイ素の含有量の少ない試料の場合は水酸化ナトリウム溶液の滴定量が多くなるよう試料溶液の分取量を 50 mL とすることとした。

なお、洗浄溶液の量について肥料等試験法には「容器を塩化カリウム溶液で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 ~ 7 回洗浄する。」と記載されており、今回の検討で平均

回収率が真度の目標以内となった洗浄溶液の量 50 mL は、概ね現状の洗浄方法の際に使用される洗浄溶液の量と一致するため、洗浄溶液の量は現行の量で問題ないことが確認された。

Table 7 Effect of cleaning solution volume on recovery rate

Sample	Recovery rate (%)			
	10 mL ^{a)}	50 mL ^{a)}	100 mL ^{a)}	200 mL ^{a)}
3-4(Aliquot volume 25 mL)	115.7	106.6	105.6	102.6
	134.4	104.0	105.1	100.9
Mean	125.0	105.3	105.4	101.8
3-4(Aliquot volume 50 mL)	108.4	103.7	103.4	102.1
	112.3	103.6	101.8	102.4
Mean	110.3	103.7	102.6	102.2

a) Volume of cleaning solution (potassium chloride solution)

6) 真度の評価結果

上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法において真度を推定し評価を行った結果を Table 8-1、垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法において真度を推定し評価を行った結果を Table 8-2 に示した。肥料等試験法附属書 A の試験法の妥当性確認の手順で示されている 3 点併行分析により得られた測定値の回収率を求めたところ、どちらの抽出方法でも、すべての試料で肥料等試験法附属書 A における各濃度レベルにおける真度の目標を満たした。

Table 8-1 Result of recovery test(Vertical rotating mixer)

Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)	Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)
Sodium metasilicate nonahydrate	21.14	99.6	100.0	97-103	4-2	15.00	98.2	99.4	97-103
		99.7					100.1		
		100.6					100.1		
		100.3					100.5		
3-1	13.00	101.2	100.7	96-104	4-3	10.00	100.5	100.6	96-104
		100.6					100.8		
3-2	5.00	102.0	101.6	96-104	4-4	5.00	102.7	101.1	96-104
		101.0					100.3		
		101.9					100.4		
3-3	1.00	99.6	99.2	96-104	4-5	1.00	99.9	100.0	96-104
		97.2					100.6		
		100.8					99.4		

a) Mass fraction

Table 8-2 Result of recovery test(Vertical reciprocating shaker)

Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)	Sample	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)
Sodium metasilicate nonahydrate	21.14	99.8	99.8	97-103	4-2	15.00	100.1	100.1	97-103
		99.7					99.8		
		100.0					100.3		
3-1	13.00	100.1	100.4	96-104	4-3	10.00	100.9	100.5	96-104
		100.3					100.4		
		100.7					100.3		
3-2	5.00	100.5	101.1	96-104	4-4	5.00	100.4	100.0	96-104
		100.4					100.3		
		102.3					99.4		
3-3	1.00	98.8	98.1	96-104	4-5	1.00	99.8	97.9	96-104
		98.5					98.5		
		97.0					95.5		

a) Mass fraction

7) 併行精度及び中間精度の評価結果

各試料について 2 点併行で日を変えて 5 日間分析した結果は Table 9 のとおりであり, その結果から, 一元配置分散分析を行って推定された併行精度及び中間精度の評価結果を Table 10 に示した. 上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法においては, メタけい酸ナトリウム九水和物及び調製肥料 3-2 で併行相対標準偏差 0.3 %及び 0.4 %, 中間相対標準偏差は 0.5 %及び 0.9 %, 調製肥料 4-1 及び 4-4 で併行相対標準偏差は 0.6 %及び 0.2 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %及び 0.6 %であった. 垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法においても同様に, メタけい酸ナトリウム九水和物及び調製肥料 3-2 で併行相対標準偏差は 0.6 %及び 0.3 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %及び 1.2 %, 調製肥料 4-1 及び 4-4 で併行相対標準偏差は 0.2 %及び 0.2 %, 中間相対標準偏差は 0.7 %及び 0.6 %であった. いずれの相対標準偏差も肥料等試験法附属書 A に示される併行精度(併行相対標準偏差) 及び中間精度(中間相対標準偏差)の精度の目安の許容範囲以内となった.

Table 9 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation

(% (Mass fraction))

Types of fertilizer	Sample	Test day									
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(Vertical rotating mixer)											
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	21.06	21.07	21.26	21.22	21.22	21.39	21.25	21.30	21.22	21.20
	3-2	5.10	5.05	5.04	5.04	4.98	4.99	5.03	5.04	5.09	5.11
Liquid fertilizer	4-1	19.84	19.71	19.93	20.08	20.06	20.05	19.94	20.09	19.89	20.15
	4-4	5.01	5.01	5.02	5.01	4.95	4.95	5.03	5.02	4.99	5.02
(Vertical reciprocating shaker)											
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	20.98	21.03	21.07	20.66	20.84	20.82	21.01	21.12	20.92	20.86
	3-2	5.02	5.02	5.07	5.02	5.00	4.99	4.90	4.92	5.05	5.05
Liquid fertilizer	4-1	20.06	20.05	20.02	19.94	19.81	19.84	20.21	20.14	20.09	20.15
	4-4	5.00	5.02	5.00	4.98	4.96	4.97	5.03	5.03	5.03	5.03

Table 10 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Types of fertilizer	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability precision			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{1(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{1(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{1(T)}$ ^{h)} (%)
(Vertical rotating mixer)								
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	21.22	0.06	0.3	1.5	0.10	0.5	2.5
	3-2	5.05	0.02	0.4	2	0.04	0.9	3.5
Liquid fertilizer	4-1	19.97	0.11	0.6	1.5	0.14	0.7	2.5
	4-4	5.00	0.01	0.2	2	0.03	0.6	3.5
(Vertical reciprocating shaker)								
Solid fertilizer	Sodium metasilicate nonahydrate	20.93	0.13	0.6	1.5	0.14	0.7	2.5
	3-2	5.00	0.02	0.3	2	0.06	1.2	3.5
Liquid fertilizer	4-1	20.03	0.04	0.2	1.5	0.14	0.7	2.5
	4-4	5.00	0.01	0.2	2	0.03	0.6	3.5

- a) Total average(test-days(5)×parallel analysis(2))
- b) Mass fraction
- c) Repeatability standard deviation
- d) Repeatability relative standard deviation
- e) Criteria of repeatability precision (repeatability relative standard deviation)
- f) Intermediate standard deviation
- g) Intermediate relative standard deviation
- h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation)

8) 定量下限等の推定結果

推定された定量下限及び検出下限の結果を Table 11 に示した。上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法においては固形肥料及び液状肥料それぞれで平均値は 0.49 %及び 0.47 %で定量下限は 0.2 %及び 0.2 %、検出下限は 0.04 %及び 0.08 %と推定された。垂直往復振り混ぜ機を用いた抽出方法においては固形肥料及び液状肥料それぞれで平均値は 0.50 %及び 0.48 %で定量下限は 0.2 %及び 0.1 %、検出下限は 0.06 %及び 0.04 %と推定された。また、液状肥料における簡易抽出法においては、平均値は 0.48 %で定量下限は 0.2 %、検出下限は 0.08 %と推定された。

推定された定量下限付近の濃度における回収率を確認するため、調製肥料 3-5 を 3 点併行で分析した結果を Table 12 に示した。結果は、どちらの抽出方法でも、肥料等試験法附属書 A に示されている真度の目標を満たす回収率となった。

公定規格において、水溶性けい酸の保証成分の最小量は、被覆複合肥料において 1.0 %、その他の多くの肥料においては 5.0 %である。従って、推定された定量下限値は公定規格上の含有すべき最小量の 1/5 以下であり、当該抽出方法は流通する肥料等の水溶性けい酸の含有量を確認するための分析法として使用可能であることが確認された。

Table 11 Calculated *LOQ* and *LOD* values

Extraction method	Types of fertilizer	Sample	Design component	Mean ^{a)}	Standard deviation	(% (Mass fraction))	
						<i>LOQ</i> ^{b)}	<i>LOD</i> ^{c)}
Vertical rotating mixer	Solid fertilizer	3-4	0.50	0.49	0.01	0.2	0.04
	Liquid fertilizer	4-6		0.47	0.02	0.2	0.08
Vertical reciprocating shaker	Solid fertilizer	3-4		0.50	0.02	0.2	0.06
	Liquid fertilizer	4-6		0.48	0.01	0.1	0.04
Simple extraction method	Liquid fertilizer	4-6		0.48	0.02	0.2	0.08

a) $n=8$ b) Standard deviation $\times 10$ c) Standard deviation $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ Table 12 Result of confirming the lower limit of quantification(*LOQ*) by recovery test

Sample	Extraction method	Design component (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	Mean value of recovery rate(%)	Criteria of the trueness(%)
3-5	Vertical rotating mixer	0.20	101.9	97.3	94-106
			94.9		
			95.2		
	Vertical reciprocating shaker		104.2	104.2	
			104.6		
			103.7		

a) Mass fraction

9) 手振り混ぜによる簡易抽出法との方法間比較結果

手振り混ぜによる簡易抽出法と上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出法の方法間比較の結果を Table 13 に示した。濃度ごとの分析値について *F* 検定を行ったところ、調製肥料 4-1 においては等分散であることを確認したので、等分散を仮定した 2 標本による *t* 検定を実施したところ、両側有意水準 5% で有意な差が認められなかった。調製肥料 4-3 及び 4-4 においては等分散でないことを確認したので、分散が等しくないと仮定した 2 標本による *t* 検定を実施したところ、両側有意水準 5% で有意な差が認められなかった。そのため、100 mL 全量フラスコで水 50 mL を添加し抽出を行う簡易抽出法においても液状肥料においては水溶性けい酸が十分に抽出されていることが確認された。

Table 13 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Sample	New test method (Simple) ^{a)}		Validated test method (Rotating) ^{b)}		<i>F</i> - test		<i>t</i> - test	
	Mean ^{c)} (%) ^{d)}	<i>s</i> ^{e)} (%) ^{d)}	Mean ^{c)} (%) ^{d)}	<i>s</i> ^{e)} (%) ^{d)}	Variance ratio	Critical value ^{f)}	<i>t</i> -value	Critical value ^{g)}
4-1	20.08	0.06	20.03	0.07	1.36	9.28	1.20	2.45
4-3	9.99	0.07	10.06	0.01	33.22	9.28	1.87	3.18
4-4	4.97	0.07	5.01	0.01	168.61	9.28	0.97	3.18

a) Simple: Simple extraction method

b) Rotating: Vertical rotating mixer

c) $n=4$

d) Mass fraction

e) Standard deviation

f) $F(3,3,0.05)$

g) $t(6,0.05)$

4. まとめ

固形肥料及び液体けい酸加里肥料以外の液状肥料の水溶性けい酸の分析法について単一試験室における妥当性確認を実施したところ、次のとおり、現行のフッ化カリウム法のうち試料溶液の分取量の上限を 50 mL とし、洗浄溶液の分取量を 50 mL とした上で分析法として十分な性能を有していることを確認した。

(1) 抽出の際の器具について、pH が 12.0 程度のメタけい酸ナトリウム九水和物溶液では、ほうけい酸ガラス製全量フラスコを用いた抽出でも分析値への影響はなかった。

(2) 試料溶液の分取量について、現行のふっ化カリウム法の 25 mL から 50 mL へ変更した場合、回収率が 100.9 % となり、肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たす回収率となった。

(3) 洗浄溶液の量が 50 mL 以上ある場合は、試料溶液の分取量が 25 mL 及び 50 mL いずれの場合も肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たす回収率となった。

(4) 真度を評価するため、上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機において、固形肥料及び液状肥料それぞれで異なる 4 濃度の調製肥料を用いて 3 点併行で分析したところ、いずれの抽出方法でも肥料等試験法附属書 A における真度の目標を満たす回収率となった。

(5) 中間精度及び併行精度を評価するため、上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機において、固形肥料及び液状肥料各 2 試料ずつを各 2 点併行で日を変えて 5 日間分析を行ったところ、いずれの相対標準偏差も肥料等試験法附属書 A に示される併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安の許容範囲以内であった。

(6) 定量下限及び検出下限を推定するため、上下転倒式回転振り混ぜ機、垂直往復振り混ぜ機及び簡易抽出法(液状肥料のみ)において、二酸化ケイ素として 0.50 % となるように作製した調製肥料を用いて、各 8 点併行で分析を実施したところ、固形肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機及び垂直往復振り混ぜ機それぞれで定量下限は 0.2 % 及び 0.2 %、検出下限は 0.04 % 及び 0.06 % 程度と推定され、液状肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機、垂直往復振り混ぜ機及び簡易抽出法それぞれで定量下限は 0.2 %、0.1 % 及び 0.2 %、検出下限は 0.08 %、0.04 % 及び 0.08 % 程度と推定された。

(7) 液体けい酸加里肥料以外の液状肥料において手振り混ぜによる簡易抽出法が使用可能か確認するた

め、手振り混ぜによる簡易抽出法で抽出を行ったものと上下転倒式回転振り混ぜ機により抽出を行ったものについて方法間比較を行ったところ、両側有意水準 5 %で有意な差が認められなかったことから、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においても簡易抽出法により水溶性けい酸が十分に抽出されていることが確認された。

文 献

- 1) 肥料の品質の確保等に関する法律, 昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改正令和 5 年 5 月 26 日, 法律 36 号
- 2) 肥料の品質の確保等に関する法律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 5 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1053 号
- 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 (2023)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023.pdf>
- 4) 肥料の品質の確保等に関する法律第十七条第一項第三号の規定に基づき, 同法第四条第一項第三号並びに同条第二項第三号及び第四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 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1011 号
- 5) 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)
- 6) 安全データシート メタけい酸ナトリウム九水和物, 富士フイルム和光純薬株式会社
<<https://labchem-wako.fujifilm.com/sds/W01W0119-0244JGHEJP.pdf>>
- 7) 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 (2023)附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023_fuzokusho_A.pdf>
- 8) 安全データシート けい酸マグネシウム五水和物, 富士フイルム和光純薬株式会社
<<https://labchem-wako.fujifilm.com/sds/W01W0113-0044JGHEJP.pdf>>
- 9) QVF®, SUPRA LINE, AGC テクノロジーソリューションズ株式会社
<https://www.agmc.co.jp/service/products_11/pdf/1.Technical_Infomation.pdf>

Improvement of Analytical Method for Water-soluble Silicic acid in Fertilizer — Single Laboratory Validation —

TANAKA Yudai¹, MATSUO Shingo², YAGI Keiji¹ and YOSHIMURA Hidemi¹

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

² FAMIC, Fukuoka Regional Center, (Now) FAMIC, Sendai Regional Center

With the revision of the official standards, it has become possible to guarantee water soluble silicic acid in fertilizers other than liquid potassium silicate fertilizers. However, in the conventional testing methods for fertilizers, the scope of application of water soluble silicic acid analysis methods has been limited to liquid potassium silicate fertilizers. Therefore, in order to expand the scope of application of the analytical method for water-soluble silicic acid, we conducted validation in a single laboratory.

Even when the aliquot volume of sample solution was 50 mL, the recovery rate was within the standards of testing methods for fertilizers. If the cleaning solution volume was 50 mL or more, the recovery rate was within the standards of testing methods for fertilizers.

In order to evaluate the trueness, a recovery test was conducted using four types of prepared samples for each of solid fertilizer and liquid fertilizer. Intermediate precision and reproducibility were analyzed by one-way analysis of variance using prepared fertilizers at two different concentrations. As a result, the trueness and precision were within the standards of testing methods for fertilizers. The lower limit of quantification (*LOQ*) and the lower limit of detection were estimated from eight replicate measurements using prepared samples. *LOQ* was estimated to be less than 1/5 of the minimum guaranteed component amount. These analytical methods are valid for the determination of the water soluble silicic acid in fertilizers.

Key words Water-soluble silicic acid, solid fertilizer, liquid fertilizer, Vertical reciprocating shaker

(Research Report of Fertilizer, **17**, 19-35, 2024)