

1 汎用的な機器を用いた肥料中のけい酸の抽出方法

八木寿治¹, 佐久間健太¹

キーワード 振とう恒温水槽, 可溶性けい酸, 水溶性けい酸, 肥料, 単一試験室による妥当性確認

1. はじめに

鉍さいけい酸質肥料等中の可溶性けい酸試験法及び液体けい酸加里肥料中の水溶性けい酸試験法は、公定法である肥料分析法¹⁾や妥当性が確認された方法を収載している肥料等試験法²⁾に記載されている。これら試験法の中で、抽出操作は、可溶性けい酸試験法は恒温上下転倒式回転振り混ぜ機による方法が規定されており、水溶性けい酸試験法は、上下転倒式回転振り混ぜ機による方法が規定されている³⁾。両回転振り混ぜ機は肥料以外の分析法には用いられていないこと及び、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機は特注品であることから、回転振り混ぜ機を用いない抽出方法の開発について、肥料業者や分析機関から要望が寄せられていた。

一方、独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)では近年、回転振り混ぜ機を用いない抽出方法の検討を進めている。液状肥料の水溶性主成分の簡易抽出方法⁴⁾、固形肥料の水溶性主成分の垂直往復振とう機を用いた抽出方法⁵⁾、固形肥料の可溶性主成分の振とう恒温水槽を用いた抽出方法⁶⁾について検討を行い、いずれも満足する結果を得た。今回は、鉍さいけい酸質肥料等中の可溶性けい酸(S-SiO₂)についての振とう恒温水槽による抽出方法と、液体けい酸加里肥料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)についての簡易抽出方法を検討したので、その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

可溶性けい酸の試験には、分析用試料として、いずれも流通している熔成りん肥 2 点、熔成けい酸りん肥 3 点、加工鉍さいりん酸肥料 1 点、混合りん酸肥料 5 点、混合加里肥料 4 点、鉍さいけい酸質肥料 7 点、軽量気泡コンクリート粉末肥料 2 点、けい酸加里肥料 1 点(計 25 点)を、目開き 212 μm のふるいを全通するまで粉砕したものを用いた。また、水溶性けい酸の試験には、液体けい酸加里肥料 3 点をそのまま用いた。

2) 試薬

(1) 水: 水精製装置(Merck Millipore Elix Advantage 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水。

(2) 1/6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液: ISO/IEC 17025 対応容量分析用 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(関東化学)500 mL に水 2500 mL を加えて調製した。調製した溶液を、容量分析用 アミド硫酸溶液(関東化学)を用いて標定し使用した。

(3) 塩酸: JIS K 8180 特級試薬(関東化学)。

(4) 塩化カリウム: JIS K 8121 特級試薬(関東化学)。

(5) 塩化カリウム溶液: JIS K 8101 特級エタノール(関東化学)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 1/6 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和した。

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

- (6) ふっ化カリウム溶液: JIS K 8815 特級試薬 ふっ化カリウム(関東化学) 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 メチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 エタノール(95) 100 mL に溶かした.
- (8) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 フェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 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²⁾に従った.

3) 装置及び器具

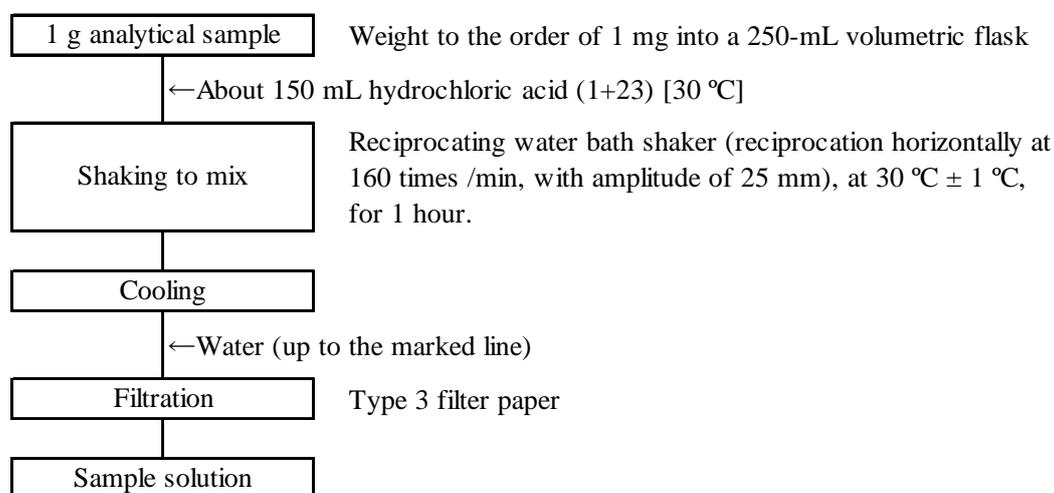
- (1) 電子天びん: sartorius CPA423S
- (2) 振とう恒温水槽: タイテック MM-10(ツメクランプ CF-0250 を用い全量フラスコ 250 mL を水面に対して垂直に固定した)
- (3) (恒温)上下転倒式回転振り混ぜ機: 三喜製作所 RS-12
- (4) ホットプレート: 柴田科学 NP-6, ADVANTEC HTP552AA
- (5) アスピレーター: AS ONE AS-01
- (6) 電動ビュレット: 京都電子工業 APB-620
- (7) 電位差自動滴定装置: 京都電子工業 CHA-600-12, AT-610

4) 分析方法

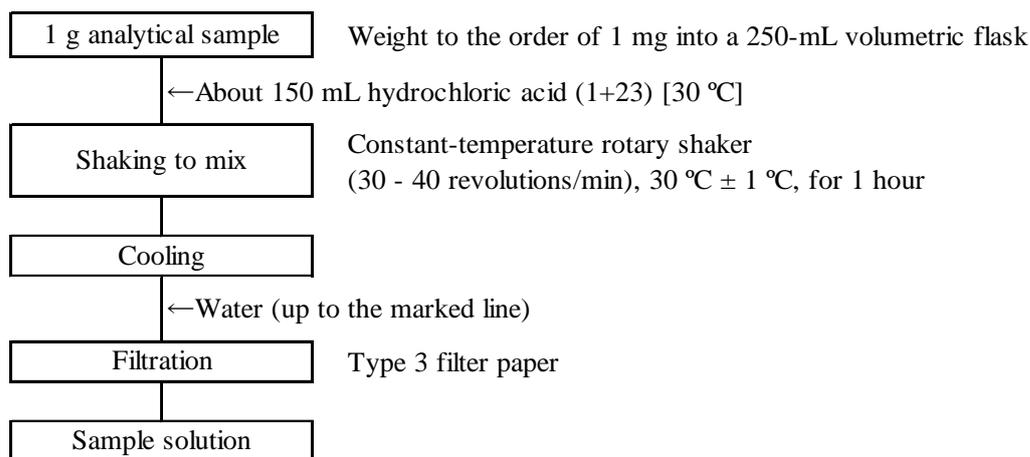
可溶性けい酸の測定は, 試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり, 全量フラスコ 250 mL に入れ, 30 °C に加温した塩酸(1+23) 150 mL を加え, 30 °C の振とう恒温水槽で 1 時間振り混ぜ冷却した後, 水で定容し, ろ紙 3 種でろ過し試料溶液とした(Scheme 1). また, 方法間比較による真度の評価に使用した従来の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出手順を Scheme 2 に示した.

一方, 水溶性けい酸の測定は, 試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり, 全量フラスコ 500 mL に入れ, 水 400 mL を加え, 振り混ぜた後水で定容し, ろ紙 3 種でろ過し試料溶液とした(Scheme 3). また, 方法間比較による真度の評価に使用した従来の上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出手順を Scheme 4 に示した.

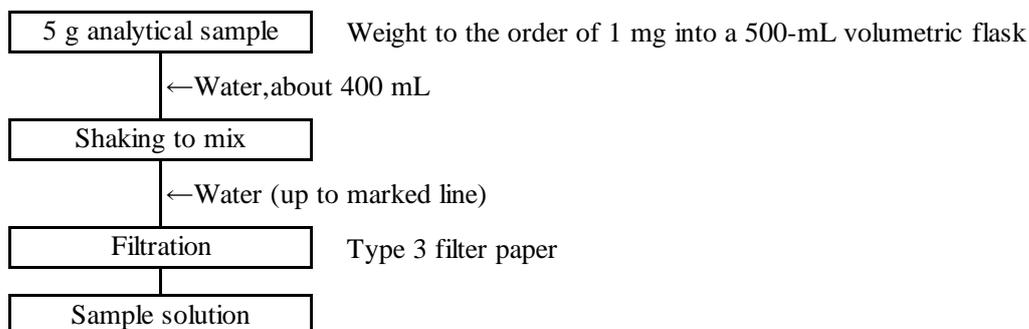
これらの試料溶液について, 滴定法(Scheme 5)の手順でそれぞれ測定した.



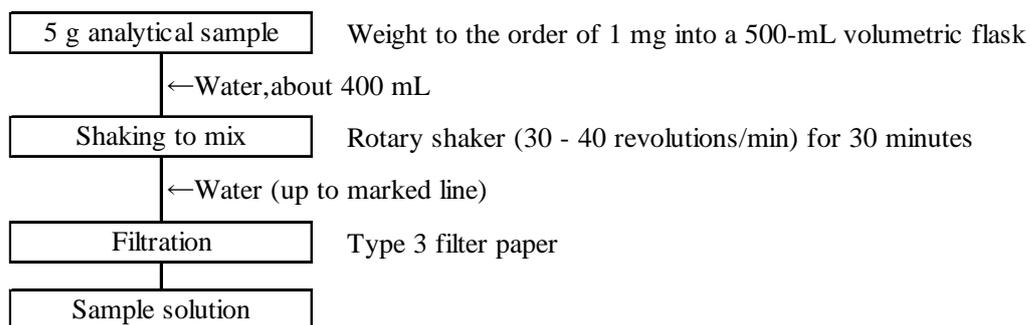
Scheme 1 The flow sheet of extraction procedure using reciprocating water bath shaker



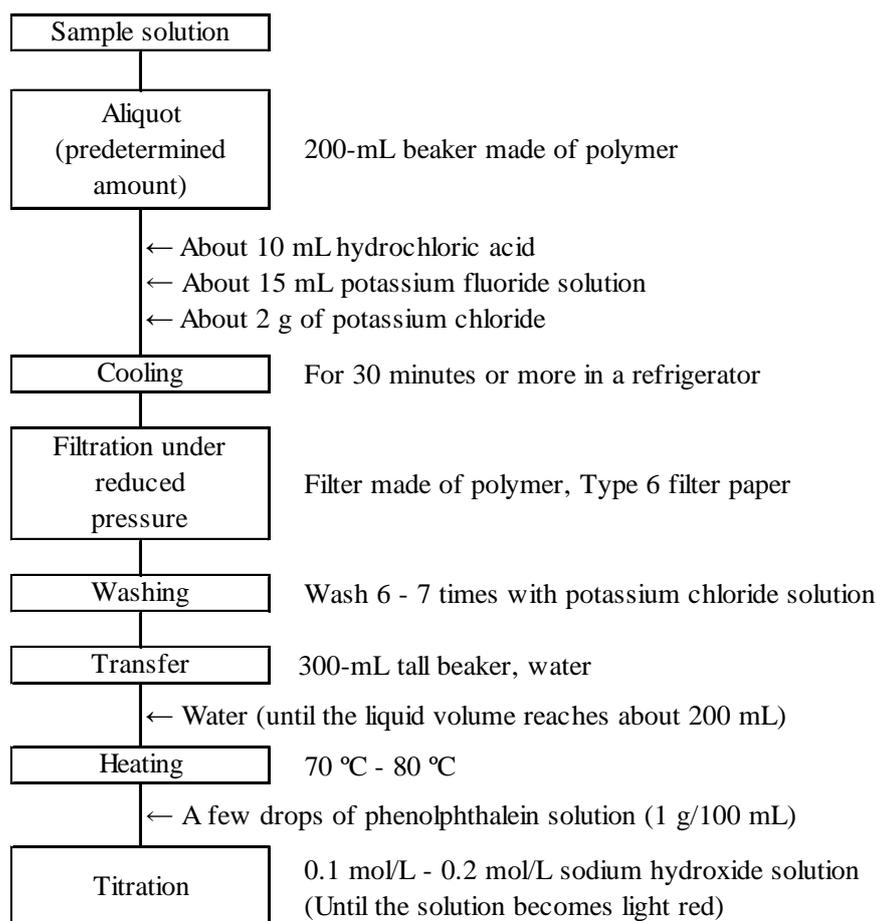
Scheme 2 The flow sheet of extraction procedure using constant-temperature rotary shaker



Scheme 3 The flow sheet of simple extraction procedure



Scheme 4 The flow sheet of extraction procedure using rotary shaker



Scheme 5 Flow sheet for soluble silicic acid and water-soluble silicic acid in fertilizers (measurement procedure)

3. 結果及び考察

1) 振とう恒温水槽の機器設定の確認

可溶性けい酸について振とう恒温水槽を用いた抽出における機器設定の条件の検討を行った。サンプルの固着が発生しやすい溶成りん肥及び鉍さいけい酸質肥料を用いて、振とう回数 160 往復/分において振幅条件を 10 mm, 20 mm, 30 mm 及び 40 mm と変えて分析を行い、全量フラスコへの固着状況及び定量値への影響の確認を行った。結果を Table 1 に示した。振幅 10 mm では固着及び抽出不足による定量値への影響が認められたが、振幅 20 mm 以上では固着及び定量値への影響は認められなかった。さらに、振幅 25 mm における抽出を確認するため、メディアンが既知の鉍さいけい酸質肥料 1 点を用いて、可溶性けい酸(S-SiO₂)について定量した結果を Table 2 に示した。z スコアが 2 以下であり十分満足する結果であった。

振とう回数、振幅が抽出に影響を与えることは、杉村が報告した「汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法」⁶⁾により確認されており、今回の検討とは抽出溶媒及び測定対象成分が異なるが、160 往復/分、振幅 20 mm～40 mm では固着が認められず、定量値への影響がなかったことが確認されている。その後、余裕をみて振幅 25 mm で検討が進められ、最終的に肥料等試験法には 160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm の条件が記載された。

以上のことから、く溶性主成分との同時並行の抽出操作が行われることも想定し、今回の検討においても、振とう恒温水槽の振とう回数及び振幅の機器設定をそれぞれ 160 往復/分、振幅 25 mm とすることとした。

Table 1 Relation between the adherence situation in sample, quantitative value and amplitude

Amplitude (mm)	Slag silicate fertilizer		Molten fertilizer	
	Quantitative value ^{a)} (%) ^{b)}	Adherence situation	Quantitative value (%) ^{b)}	Adherence situation
10	35.58	Admitted	25.20	Admitted
20	37.10	—	27.24	—
30	37.02	—	27.16	—
40	37.10	—	27.11	—

a) Mean value ($n = 2$)

b) Mass fraction

Table 2 Aptitude test result for equipment condition

Sample	S-SiO ₂ mean ^{a)} (%) ^{b)}	Standard deviation (%) ^{b)}	Median (%) ^{b)}	z-score
Slag silicate fertilizer	37.29	0.29	37.22	0.11

a) Mean value ($n = 3$) (reciprocation horizontally at 160 times /min, with amplitude of 25 mm)

b) Mass fraction

2) 方法間比較による真度の評価

可溶性けい酸(S-SiO₂)について、試料 25 点を用いて、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法と本法との測定値の相関並びに本法の 95 % 予測区間を回帰直線の周囲に描き Figure 1 に示した。

可溶性けい酸(S-SiO₂) ($y=0.250+0.987x$, $r=0.999$)の傾きの 95 % 信頼区間は 0.964~1.010, 切片の 95 % 信頼区間は -0.366~0.865 であり、肥料等試験法に示されている真度評価の推奨範囲と照らし合わせたところ、性能パラメータは真度評価の推奨範囲内であった。

また、水溶性けい酸(W-SiO₂)は濃度の異なる試料 3 点を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法と、手振り振とうによる簡易抽出方法によりそれぞれ 4 点併行で試験を実施し、 F 検定により等分散性を確認した後、 t 検定により対応する平均値を比較した (Table 3)。いずれの濃度においても有意な差は認められなかった。

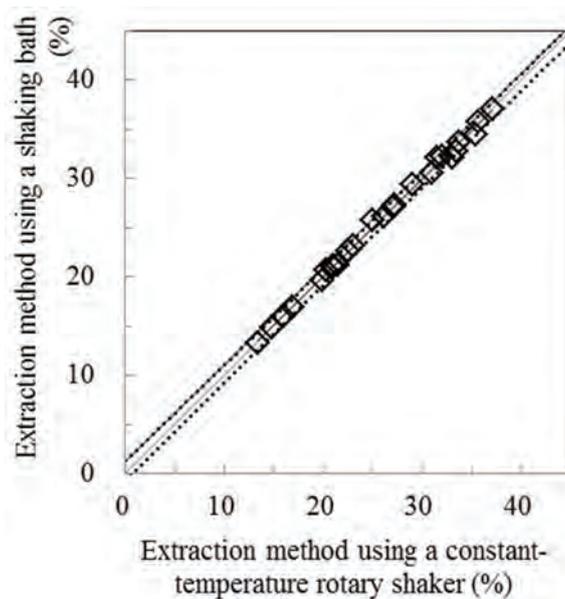


Figure 1 Comparison of extraction method using a constant-temperature rotary shaker and using a reciprocating water bath shaker

Heavy line: Regression line

Dotted lines: Upper and Lower limit of 95 % prediction interval

Thin line: $y = x$

% : Mass fraction

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

Sample ^{a)} Number	New test method		Validated test method		F-test		t-test	
	Mean ^{b)} (%) ^{c)}	s ^{d)} (%) ^{c)}	Mean ^{b)} (%) ^{c)}	s ^{d)} (%) ^{c)}	Variance ratio	Critical value ^{e)}	t-value	Critical value ^{f)}
1	16.31	0.17	16.22	0.08	4.66	9.28	0.92	2.45
2	22.76	0.15	22.74	0.13	1.26	9.28	0.20	2.45
3	25.45	0.13	25.45	0.09	2.01	9.28	0.10	2.45

a) Liquid potassium silicate fertilizer

b) Mean value ($n = 4$)

c) Mass fraction

d) Standard deviation

e) $F(3,3;0.05)$

f) $t(6;0.05)$

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、混合りん酸肥料、鉍さいけい酸質肥料及び2種類の液体けい酸加里肥料を用いて、2濃度の可溶性けい酸(S-SiO₂)、水溶性けい酸(W-SiO₂)を2点併行で日を変えて5回試験を実施して得られた結果をTable 4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Table 5に示した。

混合りん酸肥料の可溶性けい酸(S-SiO₂)の平均値は質量分率 11.82 %で、併行相対標準偏差は 0.8 %、中間相対標準偏差は 1.4 %であった。また、鉍さいけい酸質肥料の可溶性けい酸(S-SiO₂)の平均値は質量分率 37.22 %で、併行相対標準偏差は 0.4 %、中間相対標準偏差は 0.4 %であった。

液体けい酸加里肥料 1 の水溶性けい酸(S-SiO₂)の平均値は質量分率 15.98 %で、併行相対標準偏差は 0.8 %、中間相対標準偏差は 1.0 %であった。また、液体けい酸加里肥料 2 の水溶性けい酸(S-SiO₂)の平均値は質量分率 25.28 %で、併行相対標準偏差は 0.2 %、中間相対標準偏差は 0.5 %であった。

相対標準偏差のうち肥料等試験法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)の目安と照らし合わせたところ、相対標準偏差は目安以内であった。このことから、可溶性けい酸(S-SiO₂)の抽出については、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いない振とう恒温水槽による抽出が、また、水溶性けい酸(W-SiO₂)については手振りによる簡易抽出方法が十分な方法であることが確認された。

Table 4 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation

Test day	(% (Mass fraction))							
	S-SiO ₂				W-SiO ₂			
	Mixed phosphate fertilizer		Slag manganese fertilizer		Liquid potassium silicate fertilizer 1		Liquid potassium silicate fertilizer 2	
1	12.06	12.07	37.39	37.34	15.75	16.02	25.50	25.44
2	11.77	11.59	37.22	37.05	15.97	15.92	25.22	25.14
3	11.67	11.80	37.03	37.05	16.02	15.95	25.21	25.24
4	11.79	11.78	37.08	37.49	15.93	15.87	25.23	25.13
5	11.74	11.92	37.36	37.20	16.33	16.07	25.42	25.30

Table 5 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Component	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
S-SiO ₂	Mixed phosphate fertilizer	11.82	0.09	0.8	1.5	0.16	1.4	2.5
	Slag manganese fertilizer	37.22	0.15	0.4	1.0	0.17	0.4	2.0
W-SiO ₂	Liquid potassium silicate fertilizer 1	15.98	0.12	0.8	1.5	0.15	1.0	2.5
	Liquid potassium silicate fertilizer 2	25.28	0.06	0.2	1.0	0.13	0.5	2.0

a) Mean value ($n = \text{Sample number of parallel test (2)} \times \text{Number of Test days (5)}$)

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation)

shown in Testing Methods for Fertilizers

4. まとめ

鉍さいけい酸質肥料等中の可溶性けい酸(S-SiO₂)について振とう恒温水槽を用いた抽出方法と、液体けい酸加里肥料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)について簡易抽出方法を検討したところ、次の結果が得られた。

(1) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いない抽出方法として、振とう恒温水槽を用いて抽出可能な機器条件を確認したところ、振とう回数 160 往復/分及び振幅 25 mm 以上の機器条件の場合、既存の抽出方法と同程度の性能であることを確認した。

(2) 可溶性けい酸(S-SiO₂)について分析用試料 25 点を用いて、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法と本法の測定値を比較したところ、相関係数は $r = 0.999$ を示し、強い相関を示した。

(3) 水溶性けい酸(W-SiO₂)について異なる濃度の分析用試料 3 点を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出方法と本法との結果から、等分散性が確認されるとともに濃度毎の t 検定を実施したところ両側有意水準 5% で有意な差は認められなかった。

(4) 可溶性けい酸(S-SiO₂)について、併行精度及び中間精度の確認を行った結果、併行相対標準偏差は 0.4 % ~ 0.8 %、中間相対標準偏差は 0.4 % ~ 1.4 % であった。また、水溶性けい酸(W-SiO₂)について、併行精度及び中間精度の確認を行った結果、併行相対標準偏差は 0.2 % ~ 0.8 %、中間相対標準偏差は 0.5 % ~ 1.0 % であった。いずれも肥料等試験法に示されている精度の目安を満たしていた。

以上のことから、可溶性けい酸(S-SiO₂)の抽出については、恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いない振とう恒温水槽による抽出が、また、水溶性けい酸(W-SiO₂)については手振りによる簡易抽出方法が十分な方法であることが確認された。

文 献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版),財団法人日本肥糧検定協会,(1992)
- 2) 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(2018)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2018.pdf>
- 3) 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**, 174~175 (2015)
- 4) 川口伸司,液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法,肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)
- 5) 川口伸司,汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法,肥料研究報告, **10**, 1~8 (2017)
- 6) 杉村靖,汎用的な機器を用いた肥料中の可溶性主成分の抽出方法,肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)

Extraction Method for the Silicic Acid in the Fertilizer using a General-Purpose Equipment

Toshiharu YAGI¹, kenta SAKUMA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

The Japanese Official Methods of Analysis of Fertilizer provides several determination methods using the (constant-temperature) upside down rotary shaker (hereinafter : rotary shaker) as the extractor. However, the rotary shaker is a custom order apparatus. This study describes development and validation of extraction method for the soluble silicic acid and water-soluble silicic acid in the fertilizer using commercially reciprocating water bath shaker or simple extraction procedure. The values of S-SiO₂ measured in 25 analytical samples by extraction method using a reciprocating water bath shaker were compared with ones using a rotary shaker. The former values were achieved and correlated highly with the latter values (Line of regression and correlation coefficient ($r = 0.999$, $y = 0.250+0.987x$)). The values of W-SiO₂ measured a quadruple test using 3 different concentrative analytical samples by extraction method using a reciprocating water bath shaker were compared with ones using an rotary shaker. As the result, significant difference was not confirmed in homoscedasticity of the results of 2 groups and t -test for each concentration under the two-sided significant level of 5 %. S-SiO₂ and W-SiO₂ were conducted a duplicate test per 5 test days using two analytical samples, respectively. As the result, total mean values (mass fraction) of S-SiO₂ were 11.82 % and 37.22 %, repeatability relative standard deviation (RSD_r) were 0.8 % and 0.4 %, and intermediate relative standard deviation (RSD_I) 1.4 % and 0.4 %, respectively. Total mean values (mass fraction) of W-SiO₂ were 15.98 % and 25.28 %, RSD_r were 0.8 % and 0.2 %, RSD_I were 1.0 % and 0.5 %, respectively. These extraction methods are valid for the determination of the soluble silicic acid and water-soluble silicic acid in the fertilizer.

Key words reciprocating water bath shaker, soluble silicic acid, water-soluble silicic acid, fertilizer, single-laboratory method validation

(Research Report of Fertilizer, **12**, 1~9, 2019)