

4.4 けい酸

4.4.1 可溶性けい酸

4.4.1.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.4.1.a-2019 又は S-Si.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **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。
- d) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: 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 を加えて溶かす。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する。
- e) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。
- f) **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 に溶かす。

g) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

- 注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
 (2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

- (3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。
- a) **抽出機器**: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
- aa) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) **振とう恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mL を水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振とうさせられるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- c) **ポリマー製ピーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
- d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製グーチャーつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温回転振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え⁽³⁾、30~40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料を塩酸(1+23)に分散させる。

備考 3. (4.1.1)の操作は、4.4.1.d の(4.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 振とう恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ⁽⁴⁾ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え⁽³⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。

- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 振とう状態を安定させるため、平らな底の全量フラスコ 250 mL を用いること。

備考 4. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1) b) 及び(4.1.2) b) の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO₂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200 mL にとる。
- b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で 30 分間以上冷却⁽⁵⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
- c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁶⁾で減圧ろ過し、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、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁷⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 70 °C～80 °C に加熱する。
- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)} (\% \text{ (質量分率)}) \\ & = V_4 \times C \times f \times (V_3/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度 (mol/L)

f : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_3 : (4.1) c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2) a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(5) 10 °C 以下にする。

(6) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(7) ろ液が中性になるまで。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定及び(4.2) e) の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 6. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、可溶性けい酸(S-SiO₂)として 25 % (質量分率)～40 % (質量分率)及び 10 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ

98.4%~100.5%及び101.0%であった。

真度の評価のため、肥料(25点)を用いて振とう恒温水槽による抽出の測定値(y_i : 13.24%(質量分率)~37.08%(質量分率))及び恒温回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.250+0.987x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。また、精度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料及び混合りん酸肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.3%(質量分率)程度である。

表1 可溶性けい酸の日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
鉍さいけい酸質肥料	5	37.22	0.15	0.4	0.17	0.4
混合りん酸肥料	5	11.82	0.09	0.8	0.16	1.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 宮下靖司: 可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, 7, 123~130 (2014)

(5) **可溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

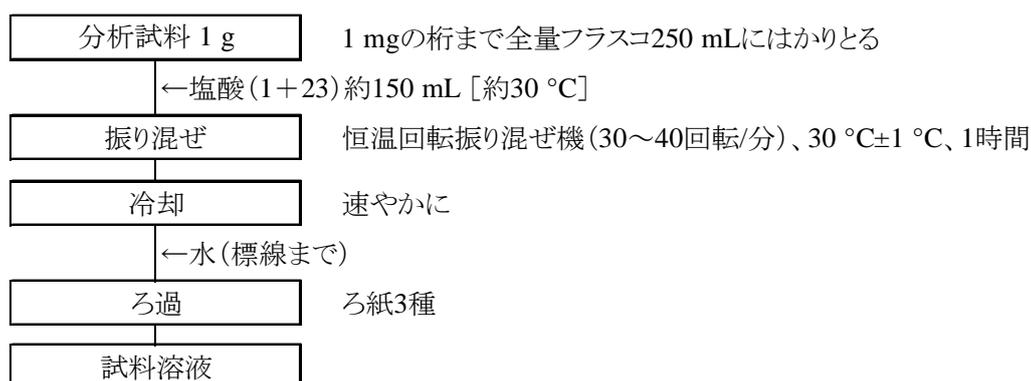


図1-1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

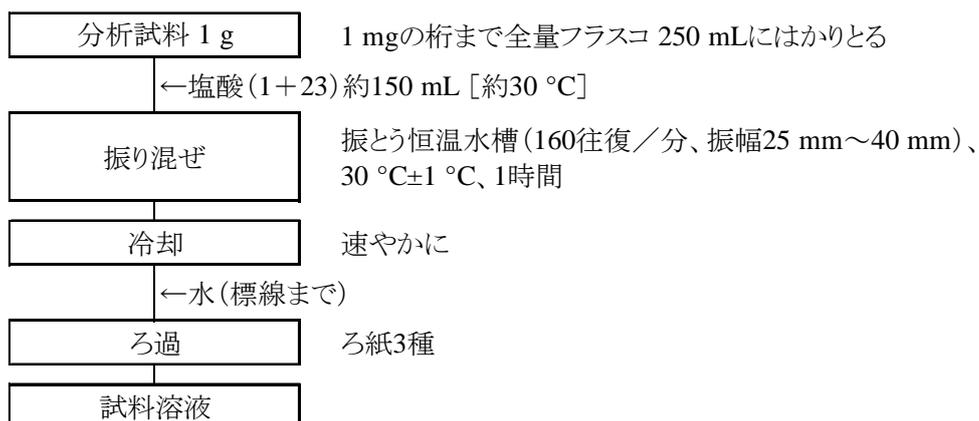


図1-2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

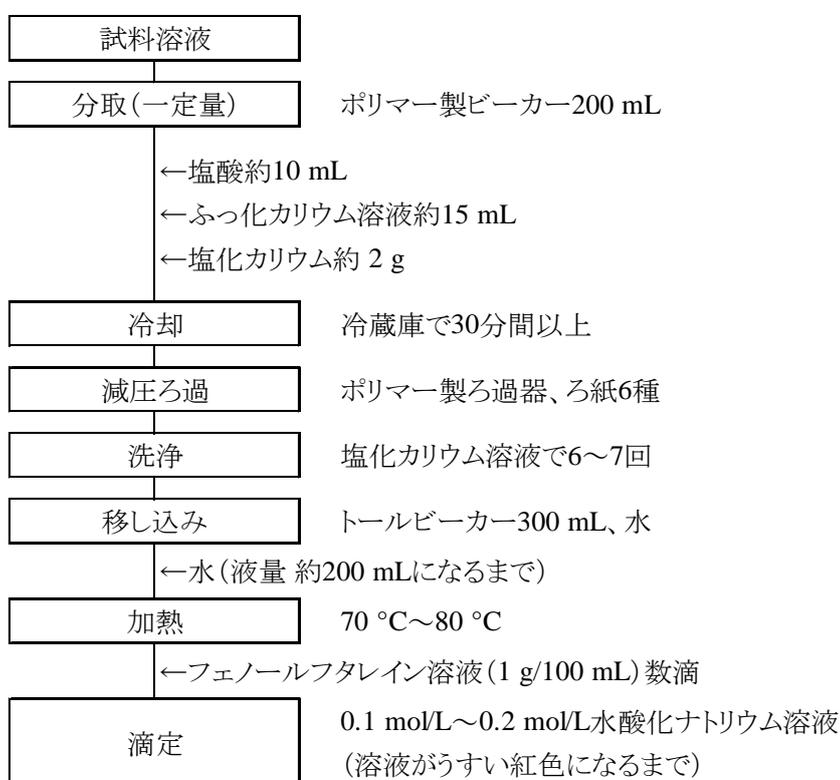


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.b ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料等)

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料及びシリカヒドロゲル肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.b-2017 又は S-Si.b-1 とする。

分析試料に水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、水を標線まで加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL~300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **水酸化ナトリウム**: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) **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。

e) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: 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 を加えて溶かす。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する。

f) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。

g) **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 に溶かす。

h) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

- 注**(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
 (2) けい素を含まないポリエチレン等の容器に保存する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

- (3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。
 a) **水浴**: 65 °C±2 °C に調節できるもの。
 b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節可能なもの。
 c) **ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作及び(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製ゲーチるつぼ**: ポリマー製ゲーチるつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、ポリマー製全量フラスコ 250 mL に入れる。
 b) 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)約 150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱させる。
 c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
 d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO₂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 200 mL にとる。
 b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間冷却⁽³⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
 c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁴⁾で減圧ろ過し、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、更に少量の塩化カリウム溶液で 6~7 回洗浄する⁽⁵⁾。
 d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトルビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 70 °C~80 °C に加熱する。
 e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
 f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)(%(質量分率))

$$=V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 10℃以下にする。

(4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(5) ろ液が中性になるまで。

備考3. 試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

表1 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
シリカゲル肥料1	8	79.37	0.23	0.3	0.55	0.7
シリカゲル肥料2	8	84.68	0.42	0.5	0.85	1.0
シリカゲル肥料3	8	89.58	0.40	0.4	0.51	0.6
シリカゲル肥料4	8	84.44	0.37	0.4	0.77	0.9
シリカゲル肥料5	8	85.77	0.46	0.5	0.59	0.7

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 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)
- 清水 昭, 阿部 進, 伊藤 潤: 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—, 肥料研究報告, 5, 31~40 (2012)

(5) 可溶性けい酸試験法フローシート シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

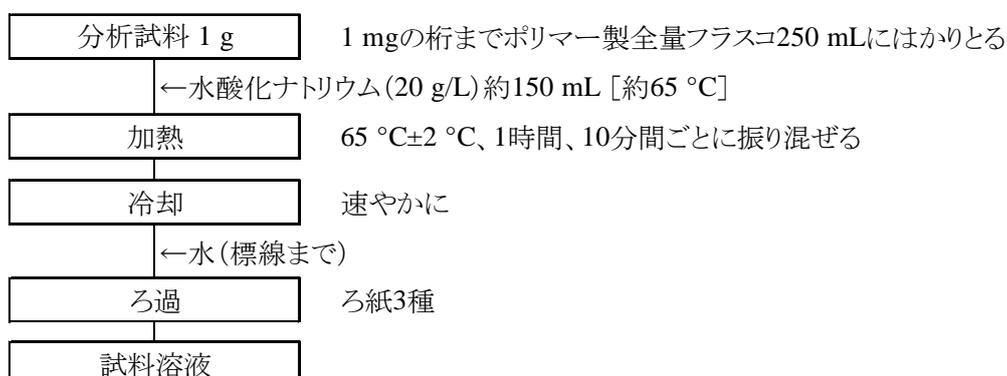


図1 シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

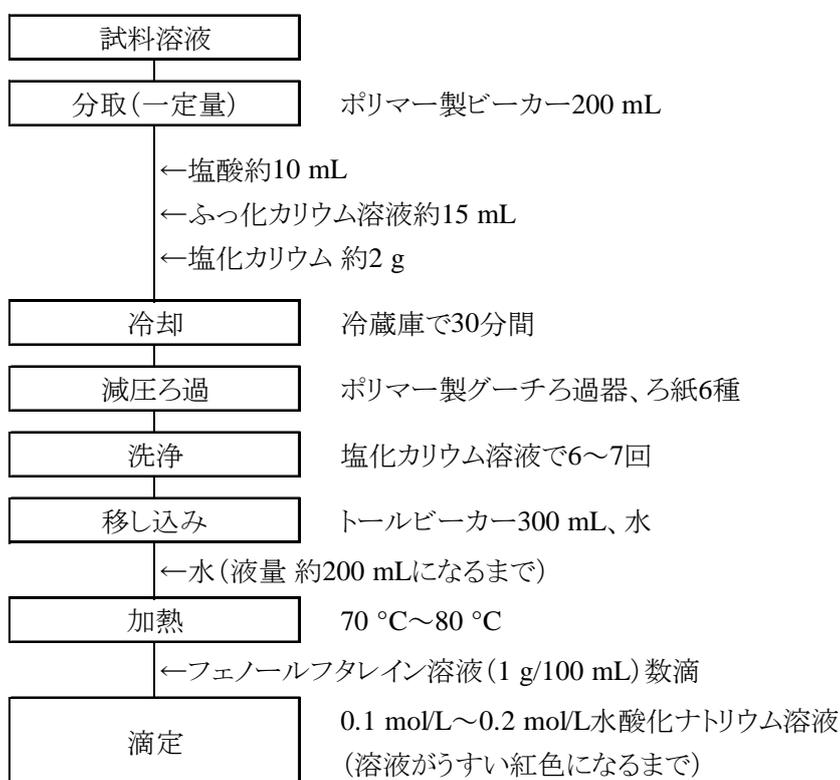


図2 シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.c ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料を含む肥料)

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含有する肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.c-2017 又は S-Si.c-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えてろ過した抽出液と、ろ紙上の不溶解物を水酸化ナトリウム(20 g/L)で抽出した液の等量を混合し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿に水を入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、水を標線まで加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL~300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%)

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **水酸化ナトリウム**: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) **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。

e) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: 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 を加えて溶かす。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する。

f) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。

g) **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 に溶かす。

- h) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)：** JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

- 注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
(2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

- (3) **装置** 装置は、次のとおりとする。
a) **水浴：** 65 °C±2 °C に調節できるもの。
b) **ホットプレート：** 表面温度 250 °C まで調節可能なもの。
c) **ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー：** ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作及び(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
d) **ポリマー製ろ過器：** ポリマー製グーチャーつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 300 mL に入れる。
b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23) 150 mL を加え、30 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとにガラス棒でかき混ぜながら 1 時間加温する。
c) 速やかに冷却した後、全量フラスコ 250 mL を受器として、ろ紙 6 種でろ過し、トールビーカーを水で洗浄して残留物を全てろ紙上に移し、標線まで水を加え試料溶液(1)とする。
d) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともにポリマー製全量フラスコ 250 mL に入れる。
e) 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液(20 g/L) 150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。
f) 速やかに冷却した後、標線まで水を加えてろ紙 3 種でろ過して試料溶液(2)とする。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量(SiO₂として 20 mg～50 mg 相当量)⁽³⁾をポリマー製ビーカー 200 mL にとる。
b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却⁽⁴⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁵⁾で減圧ろ過し、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、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁶⁾。
d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプ

レート上で 70 °C～80 °C に加熱する。

- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)(\%)} \\ & = V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L～0.2 mol/L)の容量(mL)

C : 水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L～0.2 mol/L)の推定濃度(mol/L)

f : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5 : (4.1 c)における試料溶液の定容量(250 mL)

V_6 : (4.2 a)における試料溶液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

- (4) 10 °C 以下にする。
- (5) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。
- (6) ろ液が中性になるまで。

備考3. 試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.6 % (質量分率)程度である。

表1 シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
混合りん酸肥料 1	8	24.99	0.16	0.6	0.33	1.3
混合りん酸肥料 2	8	34.50	0.26	0.7	0.48	1.4
化成肥料 1	8	30.30	0.13	0.4	0.60	2.0
化成肥料 2	8	33.34	0.13	0.4	0.47	1.4
化成肥料 3	8	15.76	0.11	0.7	0.21	1.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値(n =試験室数×繰り返し数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 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 (2011)
- 2) 清水昭: シリカゲル肥料を含む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, 6, 1~8 (2013)

3) 川口伸司、清水昭: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, 7, 36~42 (2014)

(5) **可溶性けい酸試験法フローシート** シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

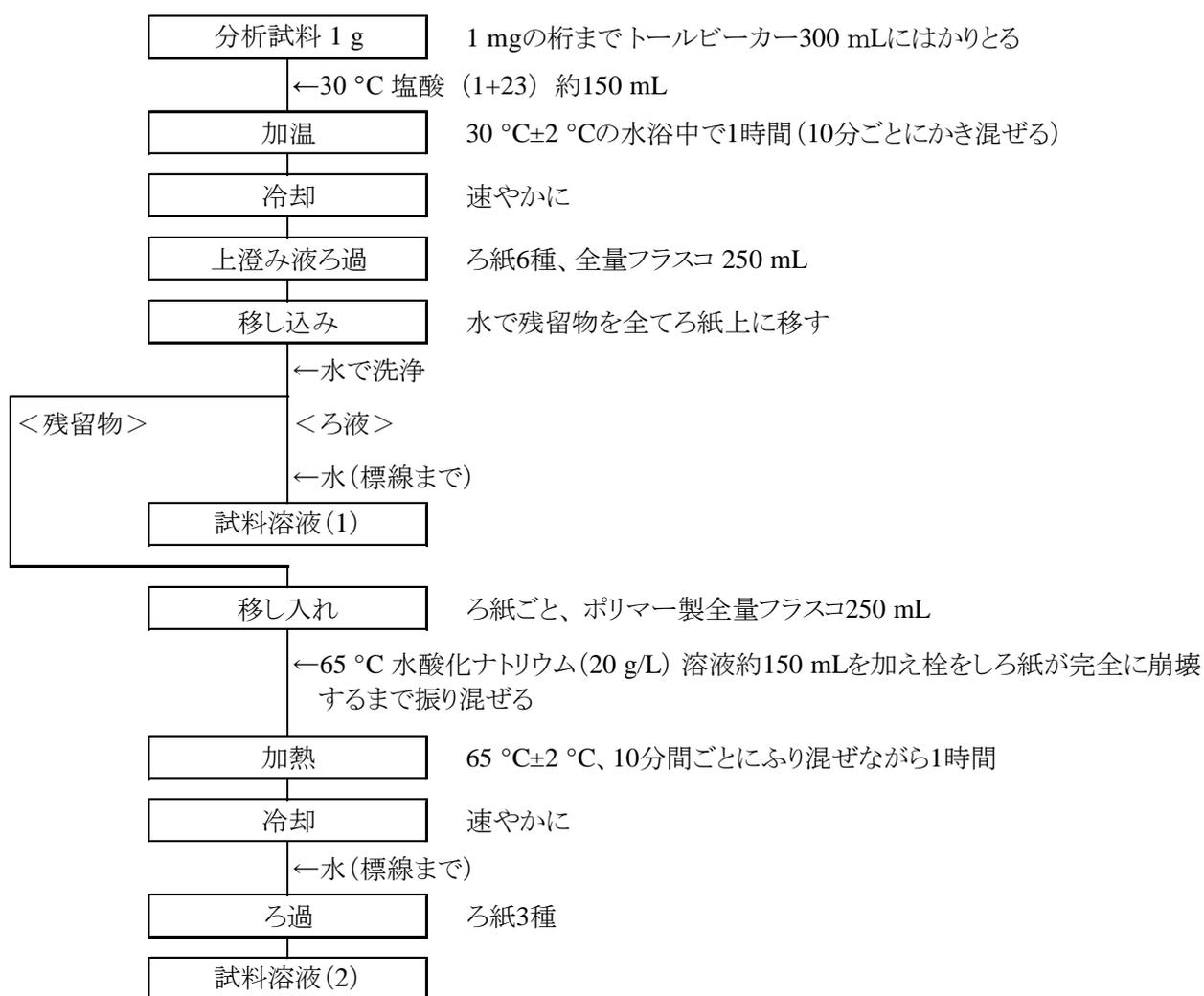


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

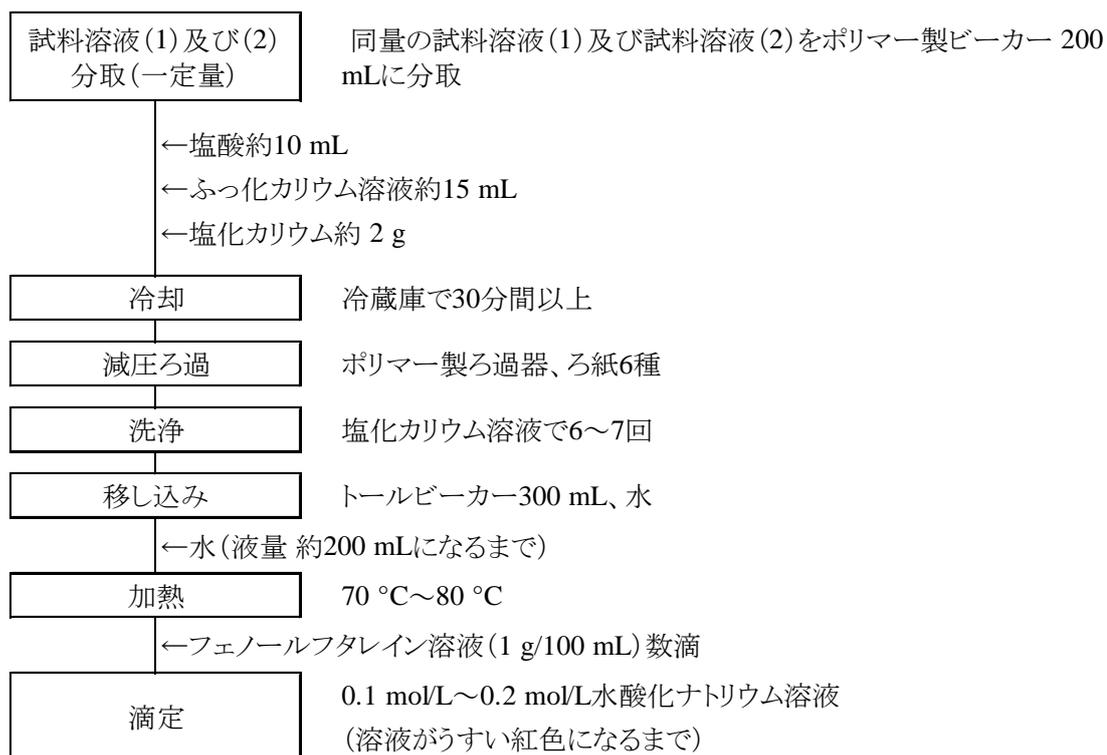


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.d 過塩素酸法

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.4.1.d-2017 又は S-Si.d-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、過塩素酸を加えて加熱し、生じた無水けい酸の質量(SiO_2)を測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))を求める。

(2) 試薬等

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **過塩素酸**: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- c) **電気炉**: 1000 °C～1100 °C に調節できるもの。
- d) **ろつぼ**: JIS R 1301 に規定する化学分析用磁器ろつぼを 1000 °C～1100 °C の電気炉で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え、30～40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 1. (4.1)の操作は、4.4.1.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料液の一定量をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 過塩素酸約 10 mL を加え、加熱する。
- c) 過塩素酸の白煙が発生するようになったら、時計皿で覆い、15～20 分間加熱して二酸化けい素の沈殿を生成させる。
- d) 放冷後、塩酸(1+4)約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で 70 °C～80 °C で数分間加熱する。
- e) 加熱後、直ちにろ紙 5 種 C でろ過し、容器を加温した塩酸(1+10)で洗浄して沈殿を全てもろ紙中に移す。
- f) 沈殿及びろ紙を加温した塩酸(1+10)で 2 回洗浄し、更に熱水で数回洗浄する⁽¹⁾。
- g) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。
- h) ろつぼを乾燥器に入れ、約 120 °C で 1 時間乾燥する。
- i) 放冷後、ろつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽²⁾。

- j) 1000 °C～1100 °C で1時間強熱する⁽²⁾。
- k) 強熱後、ろつぼをデシケーターに移して放冷する。
- l) 放冷後、ろつぼをデシケーターから取り出し、その質量を1 mg の桁まで測定する。
- m) 次の式より分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)} (\% \text{ (質量分率)}) \\ & = A \times (V_1/V_2) / W \times 100 \end{aligned}$$

A: 沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(g)

V₁: (4.1)c)における試料溶液の定容量(mL)

V₂: (4.2)a)における試料溶液の分取量(mL)

注(1) ろ液に塩化物の反応がなくなるまで行う。

(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約250 °Cまで30分間～1時間で昇温した後1時間程度加熱し、更に1000 °C～1100 °Cまで1時間～2時間で昇温する。

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.143~144, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **可溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

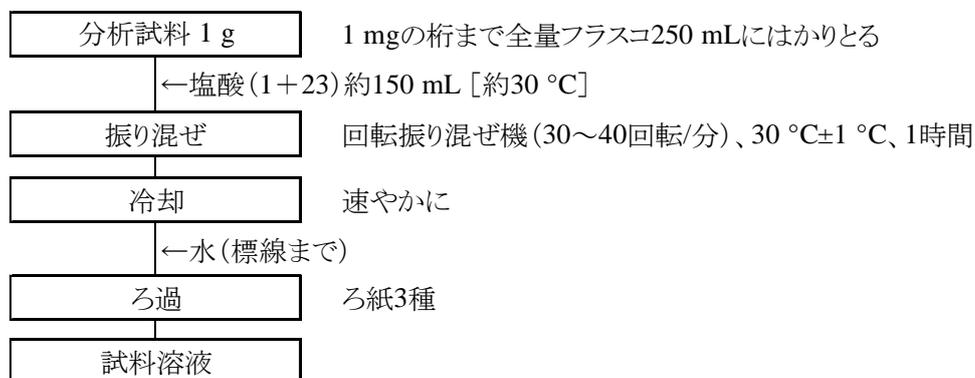


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

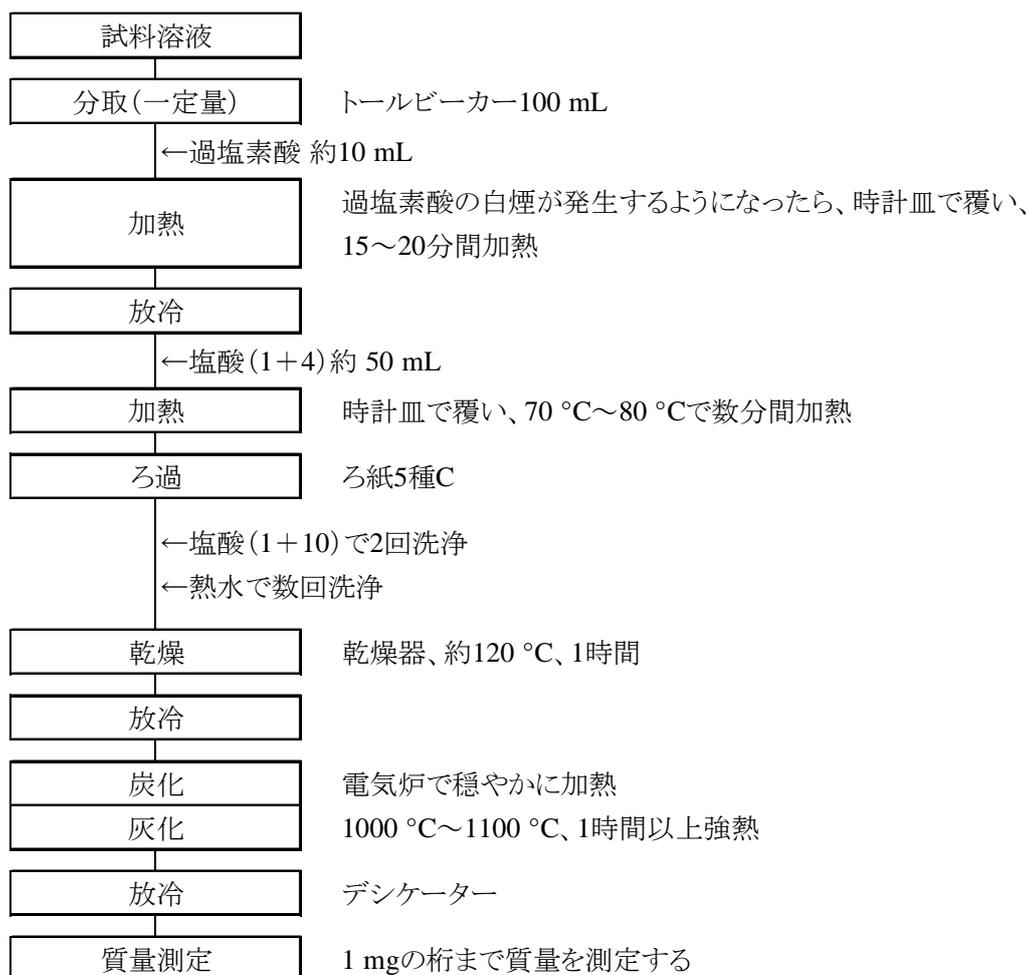


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.2 水溶性けい酸

4.4.2.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法は液体けい酸加里肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.4.2.a-2019 又は W-Si.a-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム (K_2SiF_6) として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム (K_2SiF_6) を 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の水溶性けい酸 (W-SiO₂) を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL ~ 300 mL ととり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液 (0.1 g/100 mL) 数滴を加え、0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **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。

d) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: 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 を加えて溶かす。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する。

e) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。

f) **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 に溶かす。

g) **フェノールフタレイン溶液 (1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に

規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

- 注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
(2) けい素を含まないポリエチレン等の容器に保存する。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
 c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作及び(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製ゲーチるつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 回転振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
 b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
 c) 標線まで水を加える。
 d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. (4.1.1)a)及び(4.1.2)a)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 4. (4.1.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 手動による簡易抽出の場合

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
 b) 水約 400 mL を加え、振り混ぜる。
 c) 標線まで水を加える。
 d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO₂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200 mL にとる。

- b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却⁽³⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
- c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁴⁾で減圧ろ過し、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、更に少量の塩化カリウム溶液で 6~7 回洗浄する⁽⁵⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 70 °C~80 °C に加熱する。
- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)を算出する。

分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂) (% (質量分率))

$$= V_4 \times C \times f \times (V_3/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度 (mol/L)

f : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_3 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 10 °C 以下にする。

(4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(5) ろ液が中性になるまで。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(2)a)標定及び(4.2)e)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 6. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性けい酸(W-SiO₂)として 30 % (質量分率)及び 12 % (質量分率)~20 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.7 %及び 99.5 %~100.5 %であった。

精度の評価のため、回転振り混ぜ機を用いた抽出又は手動による簡易抽出で液体けい酸加里肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.2 % (質量分率)程度である。

表1 水溶性けい酸の日を変えての反復試験成績の解析結果

抽出方法	試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
回転振り混ぜ機	液体けい酸加里肥料1	7	24.01	0.07	0.3	0.08	0.4
	液体けい酸加里肥料2	7	16.07	0.03	0.2	0.04	0.3
手動による簡易抽出	液体けい酸加里肥料1	5	25.28	0.06	0.2	0.13	0.5
	液体けい酸加里肥料2	5	15.98	0.12	0.8	0.15	1.0

- | | |
|------------------------------|-------------|
| 1) 2点併行試験を実施した試験日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2)) | 6) 中間標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 中間相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 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**, 174~181 (2015)

(5) **水溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の水溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

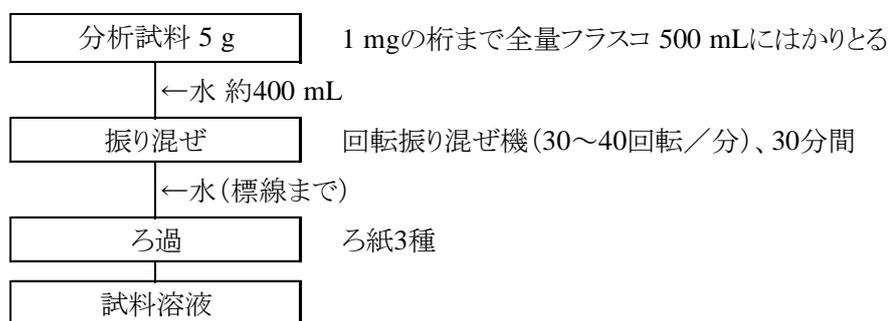


図1-1 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

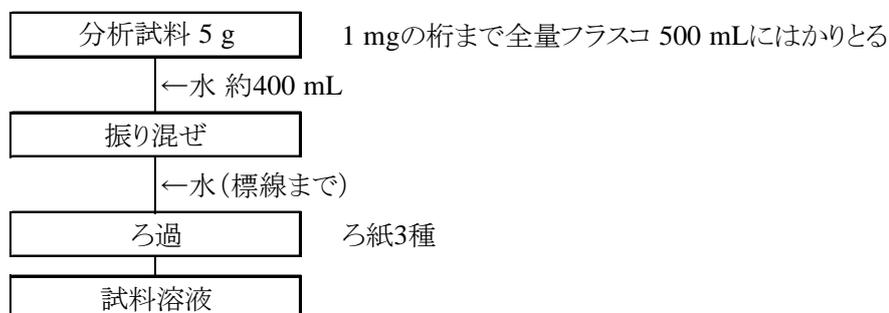


図1-2 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

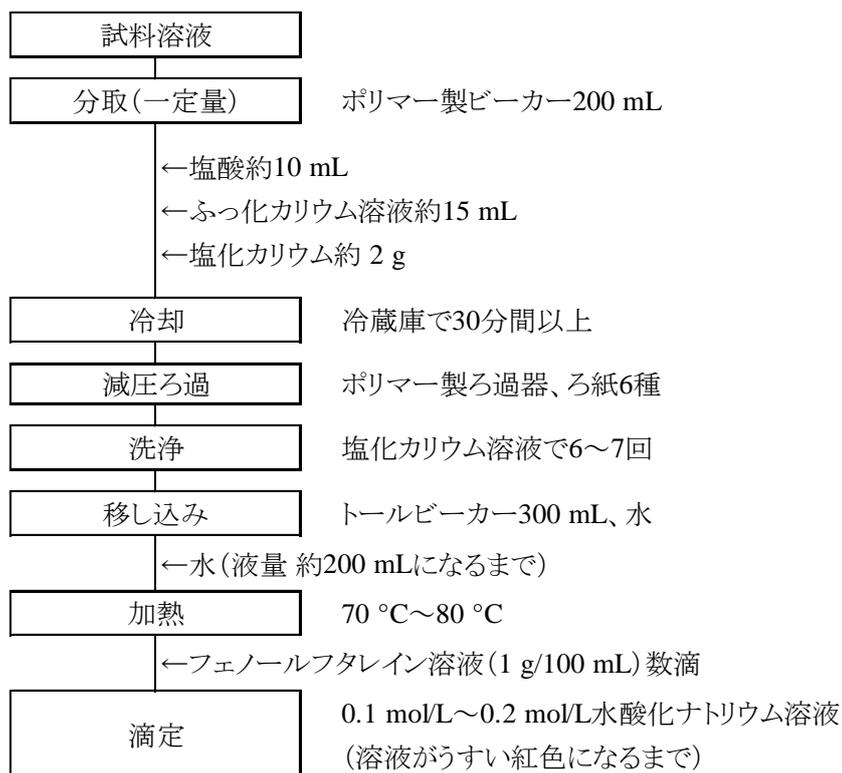


図2 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)