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 B 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-SiO_2))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 日間～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、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブ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 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

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加して酸性とし、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**： 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。

aa） **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**： 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転できるもの。

ab） **水平往復振り混ぜ恒温水槽**： 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振り混ぜできるもの。

b） **ホットプレート等**： ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。

c） **ポリマー製ビーカー**： ポリエチレン等の材質で（**4.2**）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**） **恒温上下転倒式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、250 mL 全量フラスコに入れる。

b） 約 30 °C に加温した塩酸（1+23）約 150 mL を加え(3)、毎分 30 回転～40 回転（30 °C±1 °C）で 1 時間振り混ぜる。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、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**） 加工鉱さいりん酸肥料、混合りん酸肥料などは全量フラスコ底面に固着しやすいため、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**）の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

（**4.1.2**） **水平往復振り混ぜ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、250 mL 全量フラスコ(4)に入れる。

b） 約 30 °C に加温した塩酸（1+23）約 150 mL を加え(3)、毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm（30 °C±1 °C）

で 1 時間振り混ぜる。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、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**） 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

備考 4. 分析試料が 250 mL 全量フラスコ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（**4.2**）**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（SiO_2として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下）を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。

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(7)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 回～7 回洗浄する(8)。

d） ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 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（$S\text{-}SiO_2$）を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸（$S\text{-}SiO_2$）（%（質量分率））

$$= V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.02/W_2) \times (100/1000)$$

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（**5**） 沈殿の溶解度を下げるため、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**） 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

（**8**） 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-SiO_2）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）を用いて水平往復振り混ぜ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））及び恒温上下転倒式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、鉱さいけい酸質肥料及び混合りん酸肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。また、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 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.3 %（質量分率）程度と推定された。

表1　可溶性けい酸の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数[1]	平均値[2]	併行精度		中間精度	
	T	(%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	$s_{I(T)}$[6] (%)[3]	$RSD_{I(T)}$[7] (%)
鉱さいけい酸質肥料	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点併行分析を実施した日数
2） 平均値（n= 日数（T）×併行数（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

表2　可溶性けい酸試験法の妥当性確認のための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] (%)
鉱さいけい酸質肥料	11(0)	34.66	0.19	0.6	0.53	1.5
混合りん酸肥料	11(0)	21.35	0.21	1.0	0.45	2.1
加工鉱さいりん酸肥料	10(1)	28.92	0.18	0.6	0.65	2.3
混合加里肥料	11(0)	16.15	0.14	0.9	0.44	2.7
軽量気泡コンクリート粉末肥料	11(0)	25.00	0.17	0.7	0.46	1.9

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）
2） 平均値（n=有効試験室数×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

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)

3） 八木寿治, 佐久間健太: 汎用的な機器用いた肥料のけい酸の抽出方法, 肥料研究報告, **12**, 1~9

(2019)

4) 佐久間健太, 元木太郎, 八木寿治: 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 62~75 (2020)

(**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。

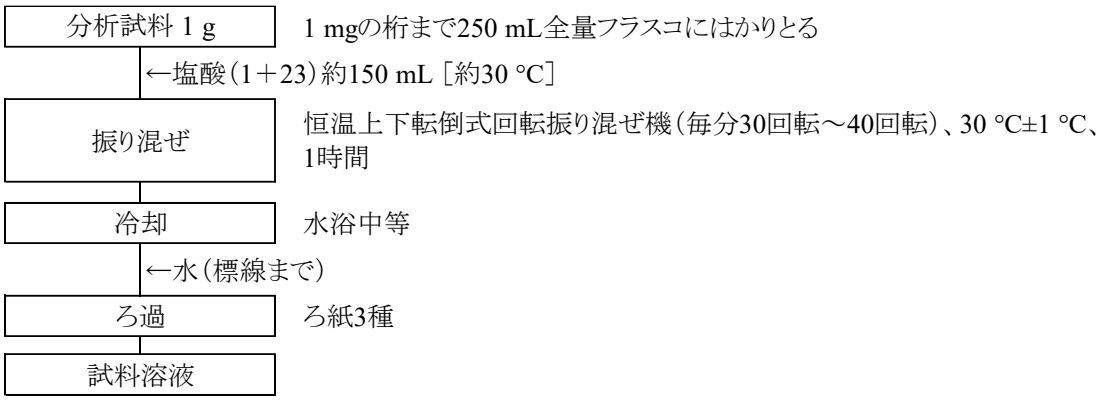


図1-1　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

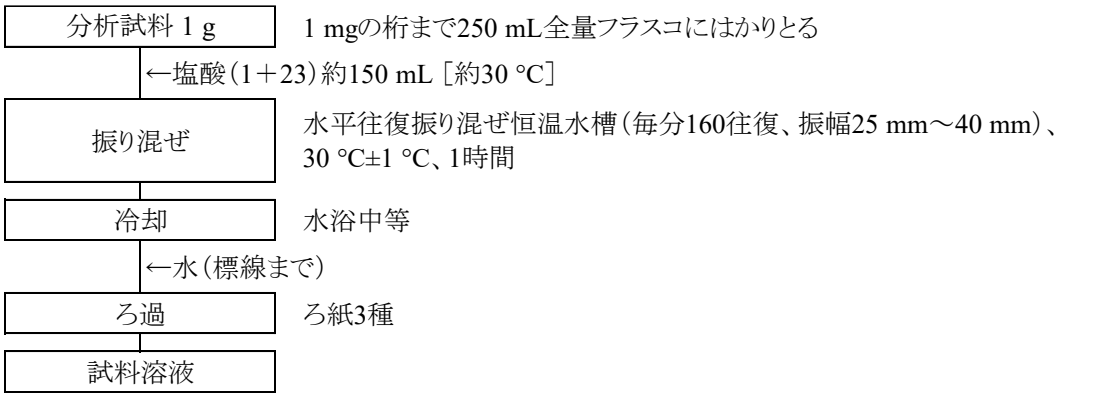


図1-2　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

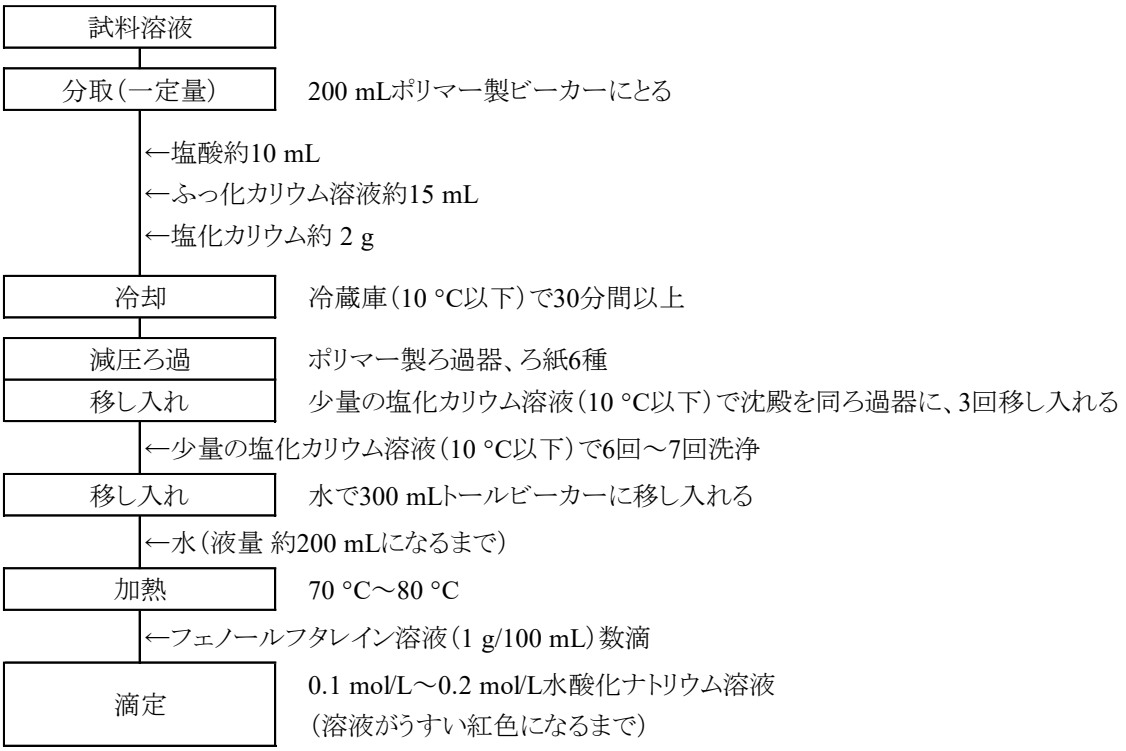


図2　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート（測定操作）