4.4.1 可溶性けい酸

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-SiO_2))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、250 mL 全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える(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) 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。

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**） **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、250 mL ポリマー製全量フラスコに入れる。

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。

（**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(5)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(6)。

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-SiO_2)を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸(S-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(**3**) 沈殿の溶解度を下げるため、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**) 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。
(**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。

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(0)	79.37	0.23	0.3	0.55	0.7
シリカゲル肥料2	8(0)	84.68	0.42	0.5	0.85	1.0
シリカゲル肥料3	8(0)	89.58	0.40	0.4	0.51	0.6
シリカゲル肥料4	8(0)	84.44	0.37	0.4	0.77	0.9
シリカゲル肥料5	8(0)	85.77	0.46	0.5	0.59	0.7

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) 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)

2) 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。

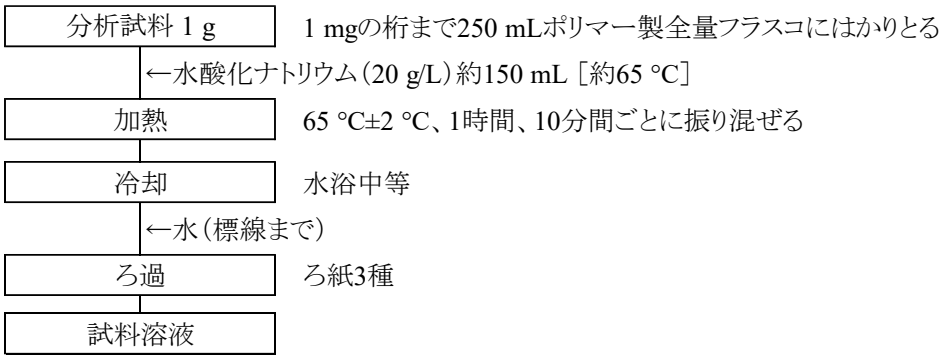


図1　シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作）

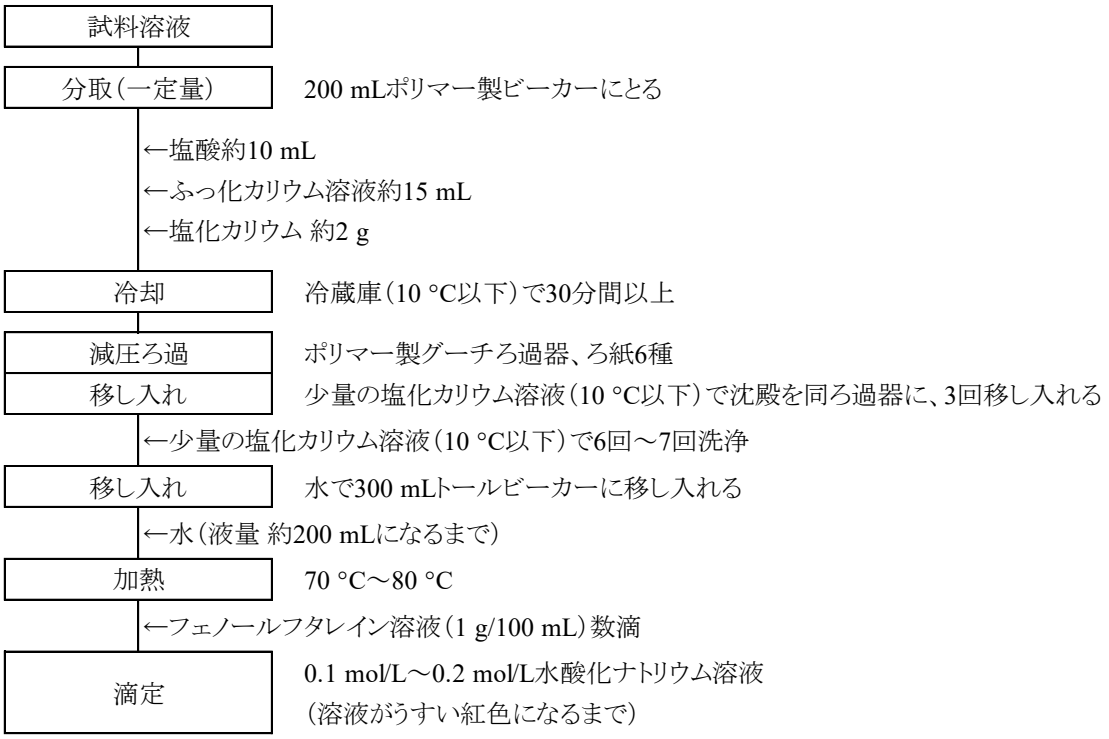


図2　シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート（測定操作）