4.4.2 水溶性けい酸

4.4.2.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は、液体けい酸加里肥料では Type B であり、その他の肥料では Type D である。その記号は 4.4.2.a-2024 又は W-Si.a-3 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-SiO_2)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** 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、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) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 抽出機器: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振り混ぜ機。

aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 500 mL 全量フラスコを 30 回転～40 回転／分で上下転倒して回転できるもの。

ab) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを 300 往復／分(振幅 40 mm)で垂直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(**4.1**)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。

(4.1.1) 粉状及び液状分析用試料

(4.1.1.1) 上下転倒式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、500 mL 全量フラスコに入れる。

b) 水約 400 mL を加え、30 回転～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. **(4.1.1.1)a)**の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れてもよい。その場合は b)の操作で水約 200 mL を加える。

備考 4. **(4.1.1.1)**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。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

a) 分析試料 2.5 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) 水約 200 mL を加え、300 往復／分(振幅 40 mm)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 5. （**4.1.1.2**）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**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 50 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。

備考 6. （**4.1.2**）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。

（**4.2**） **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 50 mg 相当量までで、液量 50 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(3)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(5)。

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水溶性けい酸（W-SiO_2）を算出する。

分析試料中の水溶性けい酸（W-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: （**4.1.1.1**）**c**）、（**4.1.2.2**）**c**）又は（**4.1.2**）**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**） ろ液が中性になるまで。肥料中のけい酸含有量が 5.0 %未満の場合、塩化カリウム溶液での洗浄が不十分であると分析値が高くなる可能性があるため、50 mL 以上の塩化カリウム溶液を使用し洗浄を行う。

備考 7. 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 8. 真度の評価のため、試薬(1 点)、調製肥料(固形 3 点、液状 4 点)及び液体けい酸加里肥料(3 点)を用いて 3 点併行で回収試験を実施した結果、水溶性けい酸(W-SiO_2)として固形肥料においては 1.00 %(質量分率)～21.14 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においては 1.00 %(質量分率)～15.00 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料においては 12.00 %(質量分率)～30.00 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.8 %～103.8 %、97.9 %～101.1 %及び 99.5 %～100.7 %であった。

精度の評価のため、試薬(1 点)、調製肥料(固形 1 点、液状 2 点)及び液体けい酸加里肥料(2 点)を用いて上下転倒式回転振り混ぜ機、垂直往復振り混ぜ機又は手動による簡易抽出法を使用して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 1-1 及び表 1-2 に示す。また、試験法の妥当性確認のための液体けい酸加里肥料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、固形肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機で 0.1 %(質量分率)、垂直往復振り混ぜ機で 0.2 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機で 0.2 %(質量分率)、垂直往復振り混ぜ機で 0.1 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機で 0.2 %(質量分率)程度と推定された。

表1-1　水溶性けい酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

抽出方法	試料名	日数[1] T	平均値[2] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
上下転倒式回転振り混ぜ機	メタけい酸ナトリウム九水和物	5	21.22	0.06	0.3	0.10	0.5
	調製肥料	5	5.05	0.02	0.4	0.04	0.9
垂直往復振り混ぜ機	メタけい酸ナトリウム九水和物	5	20.93	0.13	0.6	0.14	0.7
	調製肥料	5	5.00	0.02	0.3	0.06	1.2

1) 2点併行分析を実施した日数
2) 平均値(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1-2　水溶性けい酸の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

抽出方法	試料名	日数[1] T	平均値[2] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
上下転倒式回転振り混ぜ機	調製肥料1	5	19.97	0.11	0.6	0.14	0.7
	調製肥料2	5	5.00	0.01	0.2	0.03	0.6
	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
垂直往復振り混ぜ機	調製肥料1	5	20.03	0.04	0.2	0.14	0.7
	調製肥料2	5	5.00	0.01	0.2	0.03	0.6
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

脚注は表1-1参照

表2　水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] (%)
液体けい酸加里A	9(0)	16.14	0.15	0.9	0.33	2.0
液体けい酸加里B	9(0)	22.11	0.07	0.3	0.41	1.8
液体けい酸加里C	9(0)	20.52	0.12	0.6	0.30	1.5
液体けい酸加里D	9(0)	15.50	0.12	0.7	0.28	1.8
液体けい酸加里E	9(0)	29.62	0.17	0.6	0.44	1.5

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) 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)

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） 田中雄大, 松尾信吾, 八木啓二, 吉村英美: 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－, 肥料研究報告, **17**, 19～35 (2024)

（**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。

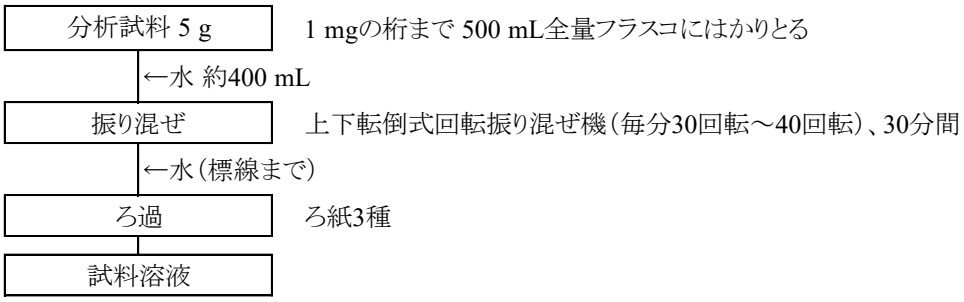


図1-1　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.1））

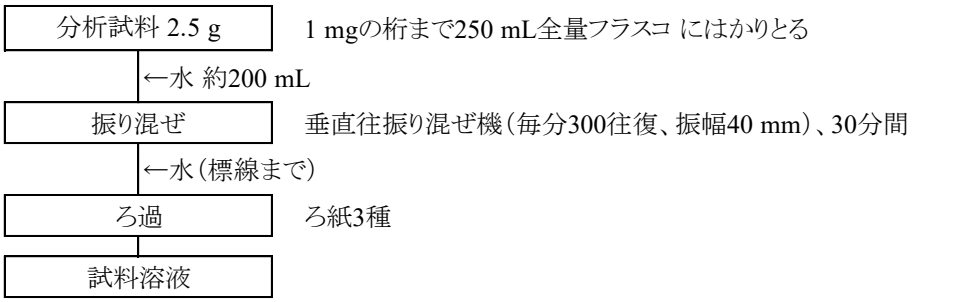


図1-2　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.2））

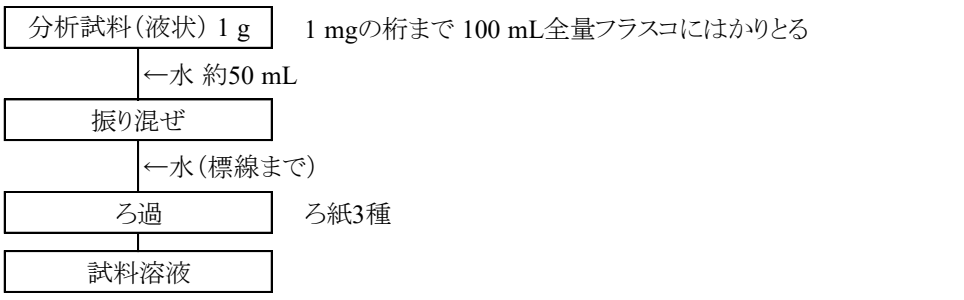


図1-3　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

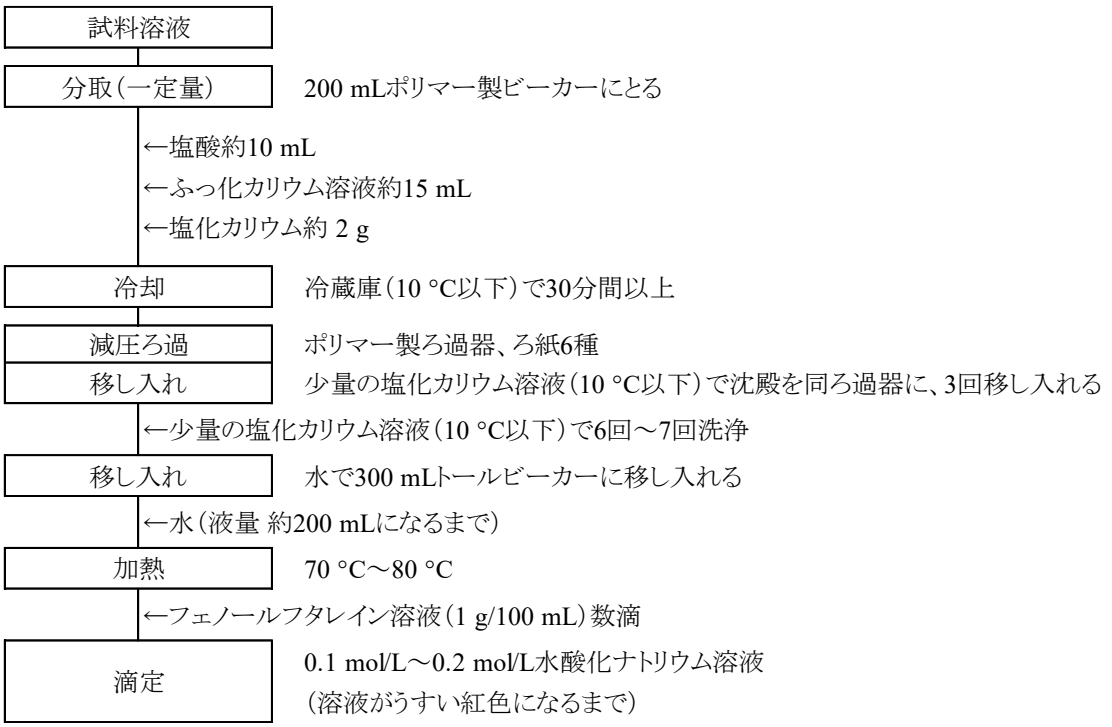


図2　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（測定操作）