

1 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—

清水 昭¹

キーワード 可溶性けい酸, ふっ化カリウム法, シリカゲル肥料, 肥料等試験法

1. はじめに

シリカゲル肥料は平成 15 年の普通肥料の公定規格改正¹⁾により, 化成肥料及び配合肥料の定義として「けい酸質肥料(シリカゲル肥料に限る)」が追加され, 含有すべき主成分の最小量(%)が「可溶性けい酸を保証するものにあつては可溶性けい酸 10.0」として設定された. また, 農林水産省告示²⁾には, 「可溶性けい酸とは, シリカゲルに由来するものにあつては 2 分の 1 モル毎リットルの水酸化ナトリウム(水酸化ナトリウム溶液(20 g/L))に溶けるけい酸(以下「アルカリ可溶性けい酸」という.)を, その他の原料に由来するものにあつては 2 分の 1 モル毎リットルの塩酸(塩酸(1+23))に溶けるけい酸(以下「酸可溶性けい酸」という.)をいう。」と規定された.

「シリカゲル肥料中の可溶性けい酸の測定」は, 過塩素酸法と比較してより迅速に定量できるふっ化カリウム法について単一試験室の妥当性確認³⁾及び共同試験⁴⁾を実施したところ満足する成績を得たので, 肥料等試験法⁵⁾に収載されている. 「シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸の測定」は, カルシウムの含有量の割合が大きい肥料の可溶性けい酸の定量値は設計値より低い値を示したことから, 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する前に(塩酸(1+23))を加えて酸性で抽出することで抽出効率を改善し⁶⁾, 共同試験⁴⁾を実施したところ, 室間再現精度が大きく, 満足する成績が得られなかった. 共同試験参加試験室に聞き取り調査を実施したところ, 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で溶解した後のろ過及び洗浄操作に熟練を要することが判明した.

このことから, ろ過操作をせずに直接水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する操作を検討し, その試験法について単一試験室における妥当性確認を実施したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の調製

混合りん酸肥料(5 点), 化成肥料(7 点), 配合肥料(1 点)の計 13 点について, 目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉碎して分析用試料とした.

2) 試薬

(1) 標準水酸化ナトリウム溶液: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり, 冷却しながら JIS K 8567 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 を共栓保存容器にとり, 炭酸を含まない水 1,000 mL を加えた.

(2) ふっ化カリウム溶液: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1,000 mL に溶かした. (ふっ化カリウムは飲み込むと有毒であり, 水生生物に毒性があるため, 取り扱い後はよく手を洗うこと. また, 環境への放

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 (現) 肥飼料安全検査部

出を避けるように注意が必要).

(3) 塩化カリウム溶液: 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 0.1~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和した.

(4) フェノールフタレイン溶液: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かした.

3) 装置及び器具

- (1) 恒温水槽: ヤマト科学 Waterbath BM100 BM200
- (2) アスピレーター: AS ONE AS-01
- (3) 電動ビュレット: 京都電子工業 APB-620
- (4) 回転振とう機: 三喜製作所 RS-12

4) 試験操作

分析試料 1.00 g をはかりとり, トールビーカー 300 mL に入れ, 30 °C に調整した塩酸(1+23) 約 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 60 分間加熱した後, 全量フラスコ 250 mL を受器とし, ろ紙 6 種でろ過した. ろ紙上の不溶解物を水で洗浄してから標線まで水を加えた(以下試料溶液(1)とする.). ろ紙上の不溶解物はろ紙とともに, ポリエチレン製全量フラスコ 250 mL に入れて 65 °C に調整した水酸化ナトリウム溶液 (20 g/L) 約 150 mL を加え, 65 ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとにふり混ぜながら, 60 分間加熱した. 室温まで放冷した後標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過した(以下試料溶液(2)とする.).

試料溶液(1) 25 mL 及び試料溶液(2) 25 mL を同一のポリエチレン製ビーカー 200 mL にとり, 塩酸約 10 mL, ふっ化カリウム溶液約 15 mL 及び塩化カリウム約 2 g を加えてポリエチレン製の攪拌棒でかき混ぜて溶かし, 10 °C 以下の冷蔵庫で約 30 分間冷却した後, ポリエチレン製グーチャーつぼにろ紙 6 種及びろ紙くずを敷いて吸引ろ過し, 塩化カリウム溶液で 6~7 回洗浄した. ろ紙上の沈殿物はろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移して水で約 200 mL とし, 70 °C ~ 80 °C に加熱した後直ちにフェノールフタレイン溶液 (1 g/100 mL) を数滴加え, 標準水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/L) で溶液の色が淡赤色になるまで滴定し, 可溶性けい酸の量を算出した (Fig.1).

5) 試験操作の改良点

昨年度までの操作は, 塩酸(1+23)で抽出し, ろ紙 3 種でろ過した不溶解物をポリエチレンビーカー 300 mL にろ紙ごと移し, 水酸化ナトリウム (0.5 mol/L) 150 mL を加え, 65 °C ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとにポリエチレン製棒でかき混ぜながらろ紙を崩壊させ 60 分間加熱を行い, ろ紙ごとろ紙 3 種で全量ろ過していた.

ろ紙を崩壊して 60 分間加熱を行い, ろ紙ごとろ紙 3 種でろ過する操作が, 全量ろ過できていないことが昨年度の共同試験で十分な結果が得られなかった原因と考えられた.

今年度は, 塩酸(1+23)で抽出しろ過する際のろ紙を 6 種にし, 不溶解物をろ紙ごとポリエチレン製全量フラスコ 250 mL に移し込む操作に改良した.

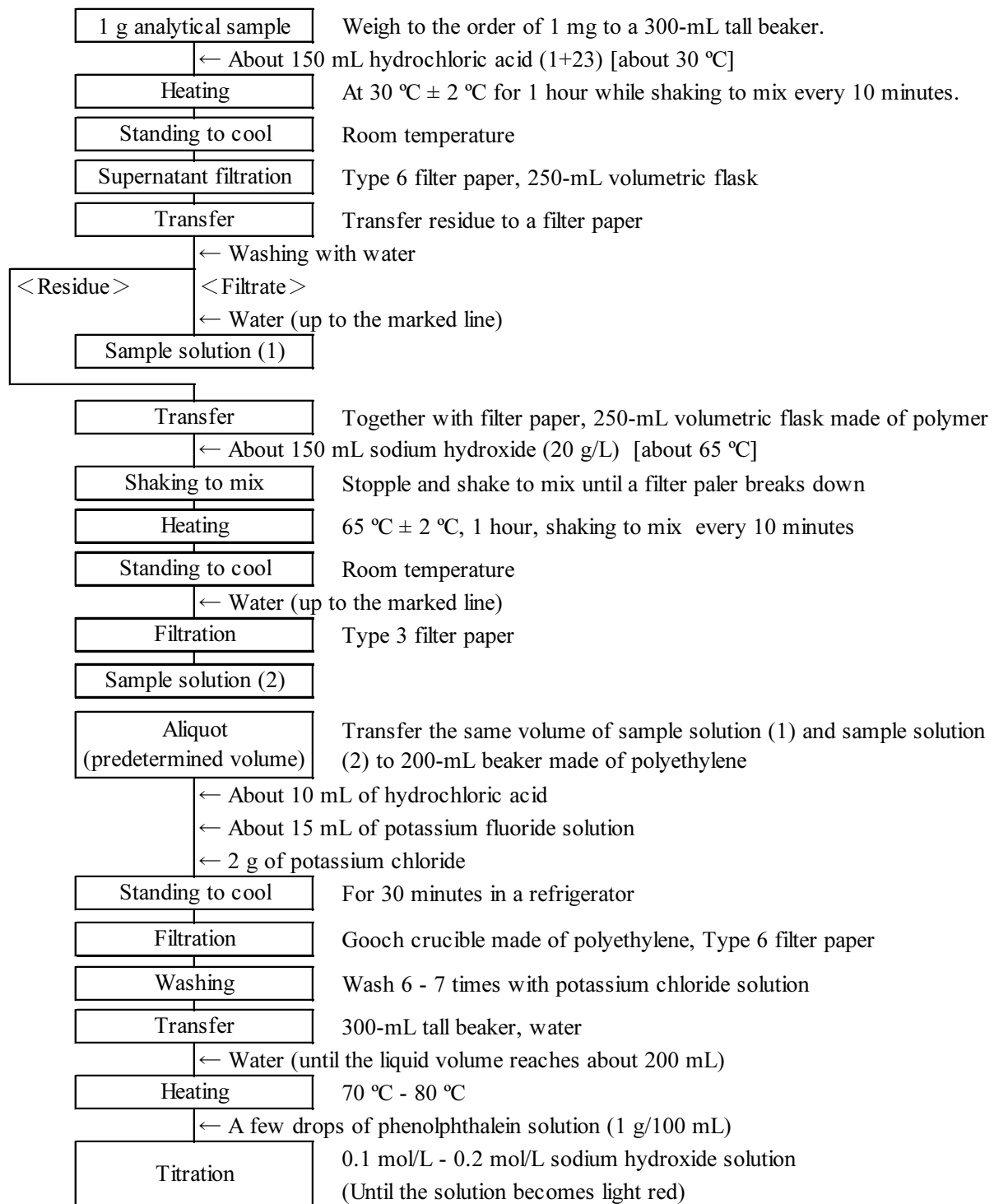


Fig. 1 Flow sheet for soluble silicic acid in the fertilizers containing silica gel fertilizer

3. 結果及び考察

1) 酸可溶性けい酸及びアルカリ可溶性けい酸の含量と本法によるその測定値の比較

混合りん酸肥料 5 点, 化成肥料 7 点, 配合肥料 1 点の計 13 点を用いて, 試料溶液(1)及び試料溶液(2)を調製してそれぞれ測定して得られた酸可溶性けい酸及びアルカリ可溶性けい酸の含量(以下, 「可溶性けい酸の含量」という.)と, それらを混合し測定した可溶性けい酸の測定値を Table 1 に示した. その結果, 可溶性けい酸の含量は

い酸の含量に対する可溶性けい酸の測定値は、その測定値が質量分率 12.93 %～43.02 %の範囲で、99.2 %～101.2 %であった。また、可溶性けい酸の含量及び測定値の関係を Fig. 2 に示し、更に、回帰直線を描いた。回帰直線の回帰式は $y=1.006x-0.25$ であり、その相関係数は $r=1.000$ であった。

可溶性けい酸の含量及び可溶性けい酸はほぼ一致していることから、試験操作の簡素化及び迅速化するため、以下の検討では試料溶液(1)及び試料溶液(2)を混合して可溶性けい酸を測定することとした。

Table 1 Measured value of soluble silicic acid using acid and base extract, respectively, and the mixture

Materials	Measured value using respective extract			Measured value using the mixture (%) ⁴⁾
	Acid-soluble silicic acid ¹⁾ (%) ⁴⁾	Base-soluble silicic acid ²⁾ (%) ⁴⁾	Calculated total content ³⁾ (%) ⁴⁾	
Phosphate fertilizer mixture	20.42	4.48	24.90	25.04
Phosphate fertilizer mixture	28.15	5.53	33.68	33.64
Phosphate fertilizer mixture	25.98	4.87	30.85	30.75
Phosphate fertilizer mixture	27.56	6.07	33.63	33.96
Phosphate fertilizer mixture	29.38	4.91	34.29	34.56
Compound fertilizer	4.84	29.31	34.15	34.22
Compound fertilizer	0.37	23.20	23.56	23.67
Compound fertilizer	4.58	25.45	30.03	29.95
Compound fertilizer	14.84	18.68	33.52	33.62
Compound fertilizer	1.33	11.60	12.93	12.95
Compound fertilizer	11.21	4.59	15.80	15.99
Compound fertilizer	0.65	42.37	43.02	42.66
Mixed fertilizer	21.79	11.97	33.76	33.89

1) Measurement using sample solution(1) in Fig. 1

2) Measurement using sample solution(2) in Fig. 1

3) Calculated from the acid- and the base-soluble silicic acid content

4) Mass fraction

2) 併行試験

試料 13 点について、本法に従って 3 点併行で試験した結果を Table 2 に示した。平均定量値は質量分率 12.85 %～42.49 %の範囲で、標準偏差は質量分率 0.04 %～0.29 %で、相対標準偏差は 0.2 %～1.2 %であり、満足する成績であった。

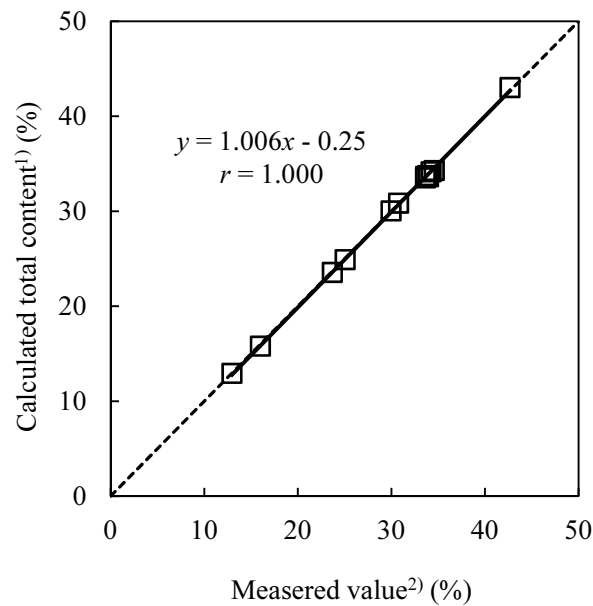


Fig. 2 Relation between calculated total content and measured value of soluble silicic acid

Solid line: derived from the regression line

Dashed line: derived from $y=x$

1) Calculated total content of from the acid- and the base-soluble silicic acid content

2) Measured value of using the mixture

Table 2 The results of repeatability measurement

Materials	Mean ¹⁾ (%) ⁴⁾	s^2 ²⁾ (%) ⁴⁾	RSD ³⁾ (%)
Phosphate fertilizer mixture	25.25	0.29	1.1
Phosphate fertilizer mixture	33.44	0.15	0.4
Phosphate fertilizer mixture	30.80	0.08	0.3
Phosphate fertilizer mixture	34.34	0.29	0.9
Phosphate fertilizer mixture	34.32	0.21	0.6
Compound fertilizer	34.34	0.22	0.6
Compound fertilizer	23.57	0.09	0.4
Compound fertilizer	29.97	0.11	0.4
Compound fertilizer	33.74	0.11	0.3
Compound fertilizer	12.85	0.16	1.2
Compound fertilizer	15.94	0.04	0.2
Compound fertilizer	42.49	0.12	0.3
Mixed fertilizer	33.86	0.05	0.2

1) Mean value of soluble silicic acid (three trials)

2) Standard deviation

3) Relative standard deviation

4) Mass fraction

3) 定量下限の確認

定量下限を確認するため、可溶性けい酸 2%相当量の試料を調製し、本法に従って 10 点併行試験を実施し

た結果を Table 3 に示した. 定量下限は「標準偏差×10」, 「検出下限は標準偏差×2×t(n-1, 0.05)」として求められる⁷⁾. このことから, 本法における定量下限は質量分率 1 %程度, 検出下限は質量分率 0.5 %程度と推定された. なお, 定量下限レベルの試料の滴定操作を行うにあたり, 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量は 1 mL 程度であった.

Table 3 Estimated LOQ and LOD for solubility silicic acid

Material	Mean ¹⁾ (%) ⁵⁾	s ²⁾ (%) ⁵⁾	Estimated LOQ ³⁾ (%) ⁵⁾	Estimated LOD ⁴⁾ (%) ⁵⁾
Phosphate fertilizer mixture	1.89	0.11	1.1	0.5

1) Mean value of soluble silicic acid (ten trials)

2) Standard deviation

3) $s \times 10$

4) $s \times 2 \times t(n-1, 0.05)$

5) Mass fraction

4. まとめ

シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸の測定について, 水酸化ナトリウム溶液 (20 g/L) で抽出する操作を改良し, 単一試験室における妥当性の確認を含む検討を実施したところ, 次の結果を得た.

1) 試料溶液 (1) 及び試料溶液 (2) をそれぞれ測定して得られた酸可溶性けい酸及びアルカリ可溶性けい酸の含量と試料溶液 (1) 及び試料溶液 (2) の混合液を測定して得られた可溶性けい酸の測定値を比較したところ, 前者に対する後者の割合は, その測定値が質量分率 12.93 %~43.02 %の範囲で, 99.2 %~101.2 %であった. 回帰直線の回帰式は $y=1.006x-0.25$ であり, その相関係数は $r=1.000$ であり, 可溶性けい酸の含量及び可溶性けい酸の測定値はほぼ一致した. 一回の測定で可溶性けい酸を測定できることを確認したことより, 試験操作の簡素化及び迅速化ができた.

2) 混合りん酸肥料 5 点, 化成肥料 7 点及び配合肥料 1 点について 3 点併行試験を実施したところ, 平均測定値が質量分率 12.85 %~42.49 %の範囲で, 標準偏差は質量分率 0.04 %~0.29 %で, 相対標準偏差は 0.2 %~1.2 %であった.

3) 本法における可溶性けい酸の定量下限は質量分率 1 %程度, 検出下限は質量分率 0.5 %程度と推定された.

本法は, 単一試験室による試験法の妥当性が確認されたことから, 2012 年度肥料等技術検討会の審議を受け, 肥料等試験法⁵⁾に参考法として収載された.

文 献

- 1) 農林水産省告示: 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 最終改正平成 24 年 8 月 8 日, 農林省告示第 1985 号 (2012)
- 2) 農林水産省告示: 肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 596 号, 最終改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号 (1999)

- 3) 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)
- 4) 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) 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
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>
- 6) 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)
- 7) ISO Guide 35 (2006): “Reference materials—General and statistical principles for certification” (JIS Q 0035 : 2008, 「標準物質—認証のための一般的及び統計学的な原則」)

Method Validation of Potassium Fluoride Method for Determination of Acid-Soluble and Base-Soluble Silicic Acid in Fertilizer containing Silica Gel

Akira SHIMIZU¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

A study was conducted to evaluate the applicability of the method of potassium fluoride for determination of acid-soluble and base-soluble silicic acid in fertilizer containing silica gel. Silicic acid in fertilizers was extracted with hydrochloric acid (1+23) and sodium hydroxide solution (20 g/L) successively, and then each extract was mixed. The silicic acid in the mixture was determined by potassium fluoride method. The accuracy and the precision were assured from 3 replicate determinations of 13 fertilizer samples containing silica gel. As a result, mean value ranged from 12.85 % to 42.49 %, standard deviations (s) ranged from 0.04 % to 0.29 % and relative standard deviations (RSD) ranged from 0.2 % to 1.2 %. On the basis of 10 replicate measurements of each testing method of a solid sample, the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 1 %. These results show that the method of extraction by hydrochloric acid and sodium hydroxide is useful for the determination of available silicic acid in fertilizer containing silica gel.

Key words available silicic acid, potassium fluoride method, silica gel, fertilizer

(Research Report of Fertilizer, **5**, 1~8, 2013)