

## 2 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—

橋本健志<sup>1</sup>, 清水昭<sup>2</sup>, 岡田かおり<sup>2</sup>

キーワード シリカゲル肥料, 可溶性けい酸, ふっ化カリウム法, 過塩素酸法

### 1. はじめに

平成 11 年に普通肥料の公定規格改正<sup>1)</sup>により, 「シリカゲル肥料」が普通肥料に追加された. また, 同時に農林水産省告示<sup>2)</sup>で「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水酸化ナトリウム溶液 (0.5 mol/L) に溶けるけい酸を, その他の原料に由来するものにあつては塩酸 (0.5 mol/L) に溶けるけい酸をいう」と規定された.

塩酸 (0.5 mol/L) 抽出によるけい酸質肥料等中の可溶性けい酸の試験法は, 過塩素酸法及びふっ化カリウム法が既に肥料等試験法<sup>3)</sup>に記載されている. しかしながら, 過塩素酸法では過塩素酸での加熱操作や生成した二酸化けい素を重量法で測定する等熟練を要する操作がある. このことから, 筆者らは, 水酸化ナトリウム溶液 (0.5 mol/L) で抽出によるシリカゲル肥料中の可溶性けい酸の試験法について, 生成した二酸化けい素を溶解して中和滴定で測定するより簡便なふっ化カリウム法を適用することを検討した.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 分析用試料の調製

シリカゲル肥料 8 点各 2~3 kg を試験品として採取し, 超遠心粉砕機で粉砕し, 目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するように分析用試料を調製した.

調製した試料は保管用ポリ瓶に入れ, 乾燥用シリカゲルを底面に敷いた密閉性の高いデシケーターに保管した.

#### 2) 装置及び器具

- (1) 恒温水槽 : ヤマト科学製 Waterbath BM100 , BM200  
アドバンテック東洋製 低温恒温槽 TBF230DA
- (2) 電気乾燥機 : アドバンテック東洋製 FC-612
- (3) インキュベーター: 三洋電機製 MIR-253
- (4) デシケーター : アズワン製 AS-01 SD-BG2SE
- (5) 超遠心粉砕機 : Retsch 製 ZM1000

#### 3) 試薬

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

- (1) 標準水酸化ナトリウム溶液
- (2) ふっ化カリウム溶液
- (3) 塩化カリウム溶液
- (4) フェノールフタレイン溶液

肥料等試験法(2010)<sup>3)</sup>に基づいて調製した。

#### 4) 試料溶液の調製

分析試料 1 g をけい素を含まないポリマー製全量フラスコ 250 mL に 1 mg の桁まではかりとり、あらかじめ 65 °C に調製した水酸化ナトリウム溶液 (0.5 mol/L) 150 mL を加え、65 ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 60 分間加温させ、加温終了後速やかに冷却し、水を加えて正確に 250 mL とし直ちにろ紙 3 種でろ過して試料溶液とした(図 1)。

#### 5) 可溶性けい酸の測定

##### (1) ふっ化カリウム法

試料液の一定量 ( $\text{SiO}_2$  として 20~50 mg 液量 25 mL 以下) をポリエチレン製ビーカー 200 mL にとり、塩酸 10 mL 及びふっ化カリウム溶液 15 mL を加え、さらに塩化カリウム 2 g を加えてかき混ぜて溶かした。次に 10 °C 以下で約 30 分間冷却したのち、ポリエチレン製グーチャーつぼにろ紙 6 種を敷いてろ別し、塩化カリウム溶液で 6~7 回(中性になるまで)洗浄した。ろ紙上の沈殿はろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移して約 200 mL とし、70~80 °C に加熱したのち、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 (0.1~0.2 g/100 mL) で溶液の色が薄い紅色になるまで滴定し、けい酸 ( $\text{SiO}_2$ ) の量を算出した(図 2)。

##### (2) 過塩素酸法

試料液の全量または一定量をトールビーカー 100~200 mL にとり、過塩素酸 10 mL を加え、加熱、蒸発し、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、さらに 15~20 分間加熱を続けた。放冷後塩酸 (1+10) 約 50 mL を加え 70~80 °C で数分間加熱した後、直ちにろ過し、沈殿を塩酸 (1+10) で 2 回洗浄し、次に熱水で塩化物の反応がなくなるまで洗浄した。沈殿は乾燥、1,000~1,100 °C で 1 時間強熱した後、重さを 1 mg の桁まではかり、けい酸 ( $\text{SiO}_2$ ) の量を算出した(図 3)。

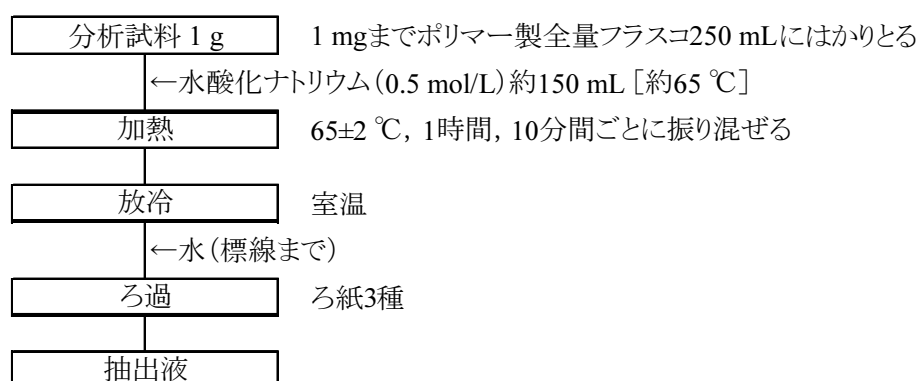


図1 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(その1)  
(抽出操作)

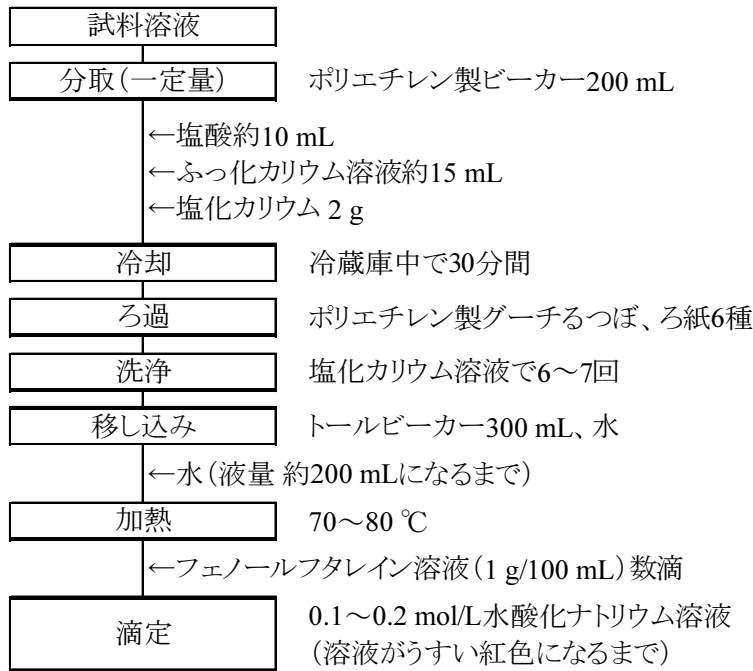


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(その2)  
(ふっ化カリウム法による測定操作)

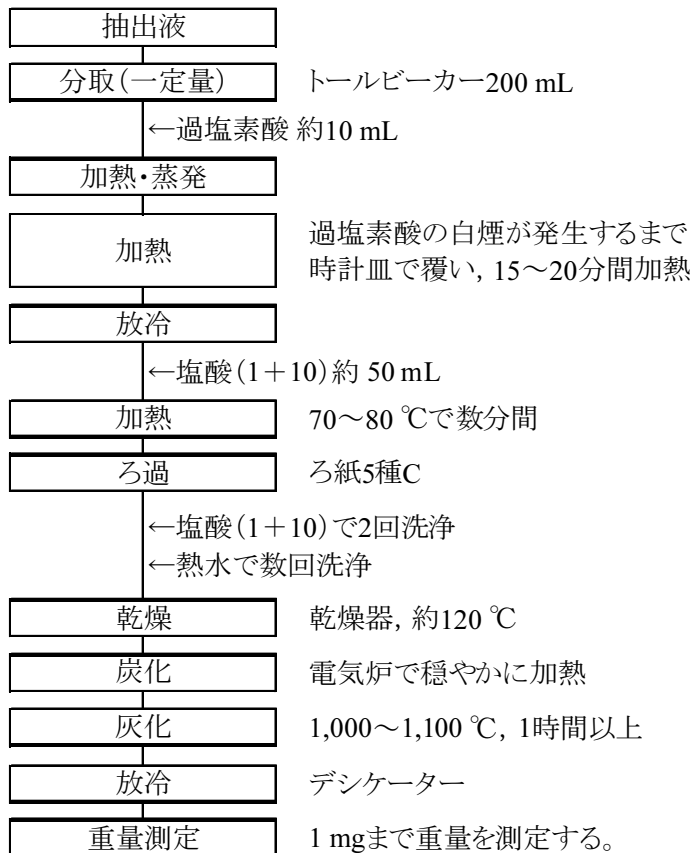


図3 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(その3)  
(過塩素酸法による測定操作)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 測定操作の検討

シリカゲル肥料 5 点について、ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による可溶性けい酸の測定値を表 1 に示した。肥料等試験法には、鉍さいけい酸質肥料等中の可溶性けい酸の測定方法としてふっ化カリウム法及び過塩素酸法が記載されており、抽出方法の異なるシリカゲル肥料中の可溶性けい酸の測定操作に適用できるか検討した。その結果、過塩素酸法による測定値に対するふっ化カリウム法による測定値 (80.71～90.99 %) の割合は 99.2～101.2 % であった。また、一対の標本による平均値の差の検定を行ったところ、方法間に有意な差は認められなかった。

表1 ふっ化カリウム法及び過塩素酸法による可溶性けい酸の測定値

肥料の種類等	ふっ化カリウム法による測定値	過塩素酸法による測定値	測定値の差	測定値の比較
	A (%)	B (%)	A-B (%)	(A/B)×100 (%)
シリカゲル肥料A	81.34	80.85	0.49	100.6
シリカゲル肥料B	88.21	88.70	-0.49	99.4
シリカゲル肥料C	90.47	89.43	1.05	101.2
シリカゲル肥料D	90.99	91.75	-0.76	99.2
シリカゲル肥料E	80.71	80.48	0.23	100.3

#### 2) ふっ化カリウム法による可溶性けい酸の併行試験

シリカゲル肥料 8 点について、可溶性けい酸を 3 点併行で測定して得られた結果を表 2 に示した。その結果、可溶性けい酸の平均値が 66.81～91.31 % の範囲で、標準偏差は 0.27～0.86 %、相対標準偏差は 0.3～1.0 % であり、良好な結果が得られた。

表2 ふっ化カリウム法によるシリカゲル肥料中の可溶性けい酸の繰返し試験

シリカゲル肥料	平均値 <sup>1)</sup> (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
1	81.71	0.41	0.5
2	81.10	0.27	0.3
3	88.52	0.50	0.6
4	66.81	0.29	0.4
5	88.07	0.86	1.0
6	90.93	0.43	0.5
7	91.31	0.28	0.3
8	80.98	0.57	0.7

1) 繰返し3回測定して得られた平均値

### 4. まとめ

シリカゲル肥料の可溶性けい酸試験法として、ふっ化カリウム法及び過塩素酸法の測定操作を適用したところ、それぞれの測定値に有意な差は認められなかった。ふっ化カリウム法により併行試験を実施したところ、平均値が 66.81～91.31 % の範囲で標準偏差及び相対標準偏差は 0.27～0.86 % 及び 0.3～1.0 % で

あり, 良好な併行精度が得られた.

## 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等の件, 改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 702 号 (1999)
- 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, 改正平成 11 年 5 月 13 日, 農林水産省告示第 704 号 (1999)
- 3) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2010)  
<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9.html>>

## Validation of a Method of Potassium Fluoride for Determination of Sodium Hydroxide-Soluble Silicic Acid in Silica Gel Fertilizer

Takeshi HASHIMOTO<sup>1</sup>, Akira SHIMIZU<sup>2</sup> and Kaori OKADA<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Nagoya Regional Center

A study was conducted to evaluate the applicability of the method of potassium fluoride for determination of sodium hydroxide-soluble silicic acid in silica gel fertilizer. First, a sample of silica gel fertilizer was subjected to sodium hydroxide (0.5 mol/L). The sodium hydroxide(0.5 mol/L)-soluble silicic acid of the extract was determined by the method of potassium fluoride and perchloric acid described in the Official Method of Analysis of Fertilizer published in December 1992. The values of sodium hydroxide (0.5 mol/L) -soluble silicic acid content obtained by the method of potassium fluoride agreed with those obtained by the method of perchloric acid. The accuracy and the precision were assured from 3 replicate determinations of 8 samples of silica gel fertilizer. As a result, standard deviations (SD) ranged from 0.27 to 0.86 % and relative standard deviations (RSD) ranged from 0.3 to 1.0 %. These results show that the method of potassium fluoride is useful for the determination of sodium hydroxide(0.5 mol/L)-soluble silicic acid in silica gel fertilizer.

*Key words* silica gel fertilizer, potassium fluoride, perchloric acid

(Research Report of Fertilizer, **3**, 19~24, 2010)