

1 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—

清水 昭¹, 伊藤 潤¹, 阿部 進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

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、「けい酸質肥料(シリカゲル肥料に限る)」が化成肥料及び配合肥料に使用できる原料として追加され、それらの肥料の含有すべき主成分に可溶性けい酸が追加された。また、農林水産省告示²⁾には、「可溶性けい酸とは、シリカゲル肥料に由来するものにあつては 2 分の 1 モル毎リットルの水酸化ナトリウム溶液(水酸化ナトリウム溶液(20 g/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 2 分の 1 モル毎リットルの塩酸(塩酸(1+23))に溶けるけい酸をいう」と規定されている。

筆者らは既報にて、シリカゲル肥料単体の可溶性けい酸について、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出した後ふっ化カリウム法で測定する方法を検討³⁾したところ、測定操作にかかる時間を短縮し、満足する結果が得られ、肥料等試験法⁴⁾に参考法として掲載された。現在、肥料等試験法(2011)には、シリカゲル肥料中の可溶性けい酸の抽出方法として水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を加えて 65 °C で加熱する方法が、熔成りん肥等その他の原料に由来するものについては塩酸(1+23)を加えて 30 °C で振とうする方法が掲載されている。

シリカゲル肥料を原料とする化成肥料等は、その他の原料に由来する可溶性けい酸を含むことから、それぞれの方法で可溶性けい酸を測定したところ、カルシウム含有量の割合が大きい肥料の可溶性けい酸の測定値は設計値より低い値を示した。筆者らは、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方法を適用したところ、抽出効率が改善した。このことから、その試験法について単一試験室における妥当性の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) 分析用試料の調製

市販のシリカゲル肥料入り化成肥料(3 点)及びシリカゲル肥料の他に熔成りん肥等を含む肥料(混合りん酸肥料(5 点), 化成肥料(4 点)及び配合肥料(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砕して分析用試料とした。

2) 試薬等

(1) 水: 水精製装置(MILLIPORE Elix Advantage 5)で精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を用いた。

(2) 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液: 肥料等試験法(2011)に従って調製し、標定した。

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

- (3) 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級を用いた。
- (4) 水酸化ナトリウム： JIS K 8576 に規定する特級を用いた。
- (5) 塩化カリウム： JIS K 8121 に規定する特級を用いた。
- (6) 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 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和した。
- (7) 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。
- (8) 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 K 8102 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-510
- (4) ホットプレート： 柴田科学 NP-6

4) 試験操作

(1) 試料溶液の調製

分析試料 1.00 g を量ってトールビーカー 300 mL に入れ、30 °C に調整した塩酸 (1+23) 約 150 mL を加え、 30 ± 2 °C の水浴中で 10 分ごとにガラス棒でかき混ぜながら 1 時間加温した後、全量フラスコ 250 mL を受器とし、ろ紙 3 種でろ過した。トールビーカー内の残留物を水でことごとくろ紙上に移し、ろ紙上の不溶解物を水で 2 回洗浄した後、標線まで水を加えた (以下試料溶液 (1) とする (図 1))。ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに、ポリエチレン製ビーカー 300 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 分ごとにポリエチレン製の攪拌棒でかき混ぜながら、1 時間加温した。室温まで放冷した後、ポリエチレン製全量フラスコ 250 mL を受器とし、ろ紙 3 種でろ過した後、水で 2 回洗浄してから標線まで水を加えた (以下試料溶液 (2) とする (図 2))。

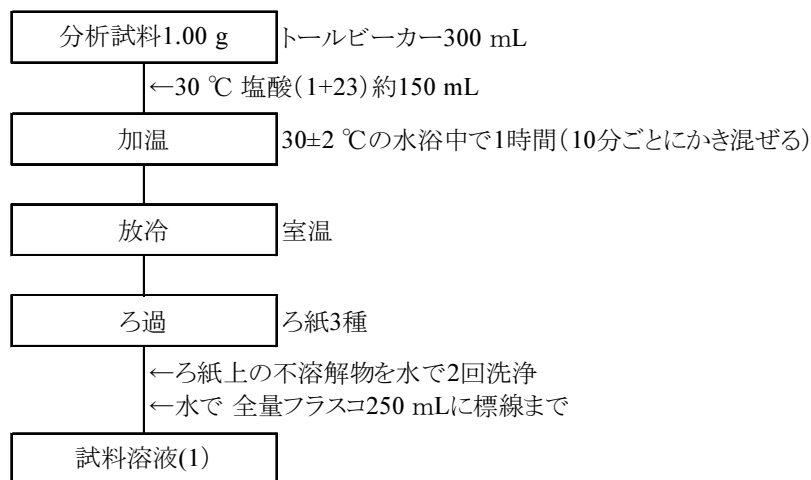


図1 塩酸(1+23)による試料溶液(1)の調製

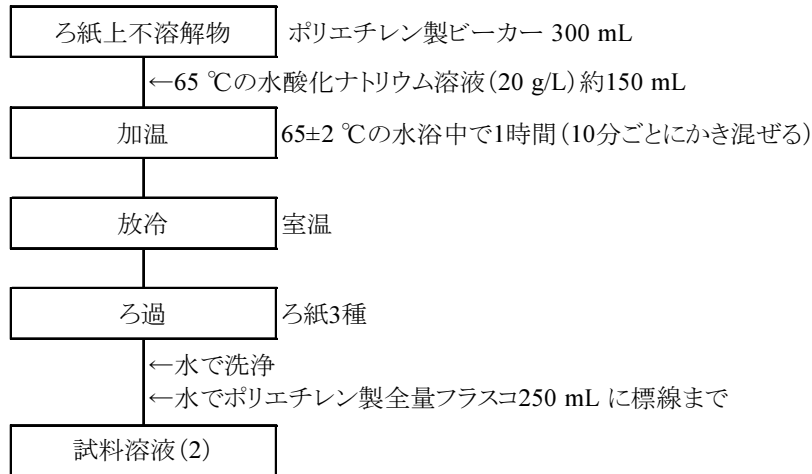


図2 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)による試料溶液(2)の調製

(2) 測定

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、ポリエチレン製ゲーチるつぼにろ紙 6 種及びろ紙パルプ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。ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー300 mL に移し、更に水を加えて液量約 200 mL とした。ホットプレート上で液温 70~80 °C に加熱した後直ちにフェノールフタレイン溶液を数滴加え、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液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(図 3)。

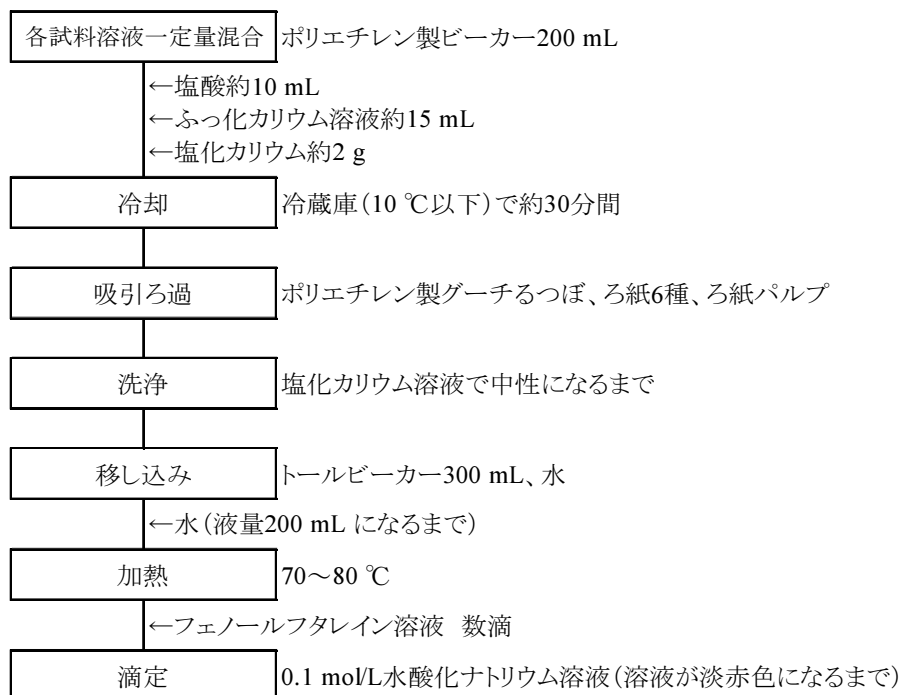


図3 ふっ化カリウム法による測定

3. 結果及び考察

1) 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)抽出におけるカルシウムの影響の除去

シリカゲル肥料を原料とする化成肥料等について、肥料等試験法の塩酸(1+23)で抽出する方法及び水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する方法で可溶性けい酸をそれぞれ測定したところ、カルシウム含有量の割合が大きい肥料の可溶性けい酸の測定値は設計値より低い値を示した。筆者らは、この原因をカルシウムが水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)での抽出に影響すると考え、分析試料に塩酸(1+23)を加えて時々かき混ぜながら加温(30 °C)し、カルシウムを分離した(試料溶液(1))後、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する(試料溶液(2))こととした。ここで、本法のこれらの抽出画分(試料溶液(1)及び試料溶液(2))で抽出されたそれぞれの可溶性けい酸量を調査するため、次の試験を実施した。

シリカゲル肥料の他に熔成りん肥等を含む肥料の分析用試料(10点)を用い、本法による試料溶液(1)及び塩酸(1+23)で抽出する肥料等試験法(4.4.1.a)による可溶性けい酸の測定値を比較した結果を図4に示した。両者の測定値の間には高い相関($r=0.998$, $y=0.994x+0.15$)が認められた。このことから、シリカゲル肥料又は熔成りん肥を含む肥料について、本法の塩酸(1+23)による抽出方法(試料溶液(1))は肥料等試験法による抽出方法と同等の可溶性けい酸の測定値が得られると考えられた。また、分析用試料(13点)を用い、本法による試料溶液(2)及び水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する肥料等試験法による測定値を比較した結果を図5に示した。肥料等試験法の測定値より本法による試料溶液(2)の測定値の方が高い値を示す試料があった。同様の肥料について、シリカゲル肥料(単体)を対象としている肥料等試験法の抽出法では可溶性けい酸が十分に抽出されない場合があり、本法の塩酸(1+23)処理後に水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)による抽出を行う(試料溶液(2))ことによって抽出効率が改善されると考えられた。

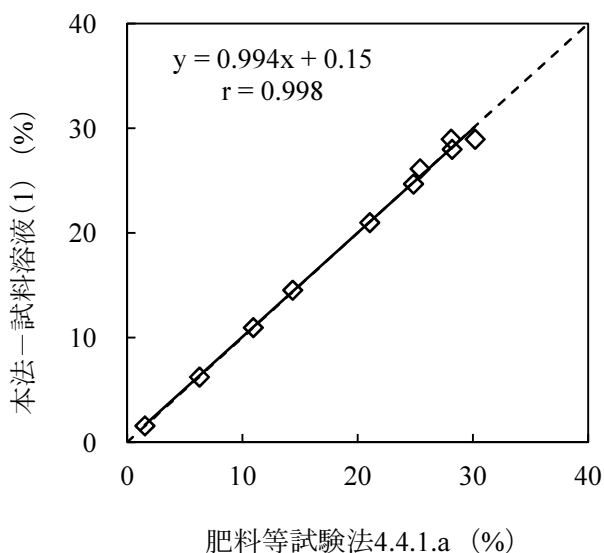


図4 塩酸(1+23)可溶性けい酸の測定値

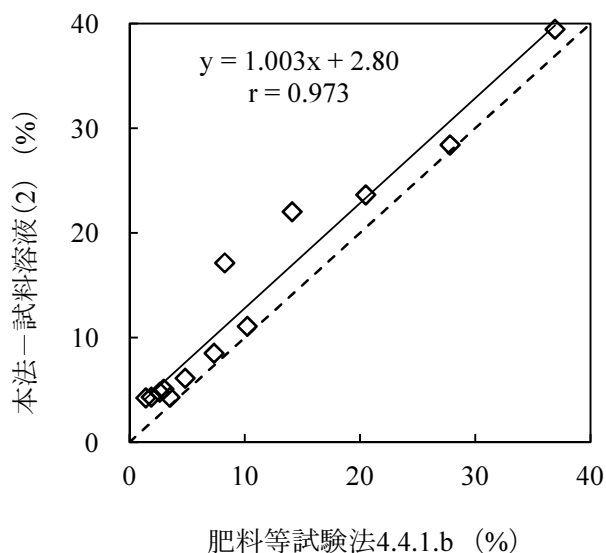


図5 水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸の測定値

2) 測定操作の簡素化

2.1)の分析用試料(13点)を用いて本法で調製された試料溶液(1)と試料溶液(2)の測定値の合算値と試料溶液(1)及び試料溶液(2)を混合した溶液の測定値を比較した結果を図6に示した。可溶性けい酸の

測定値の範囲 12.58～40.02 %で、合算値に対する混合液の測定値の割合は 98.2～102.8 %であった。これら測定値の間に高い相関 ($r=0.999$, $y=1.014x-0.37$) が認められた。よって、塩酸(1+23)抽出による試料溶液(1)及び水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)抽出による試料溶液(2)中の可溶性けい酸をそれぞれ測定する必要がなく、それらの混合した溶液が測定に適用できることが判明した。このことから、手順の簡素化及び測定時間の短縮化が図られた。

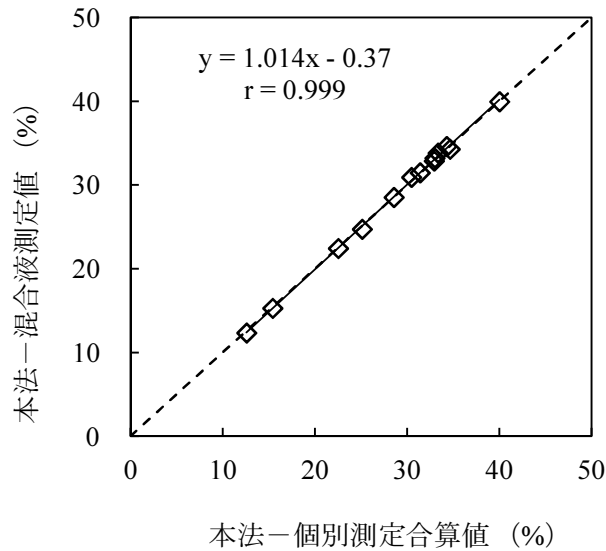


図6 本法—個別測定合算値と混合液による測定値の比較

表1 混合液による可溶性けい酸の併行試験結果

肥料の種類等	平均値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
混合りん酸肥料1	24.73	0.50	2.0
混合りん酸肥料2	33.23	0.37	1.1
混合りん酸肥料3	30.94	0.19	0.6
混合りん酸肥料4	32.89	0.59	1.8
混合りん酸肥料5	34.62	0.12	0.3
化成肥料1	34.29	0.38	1.1
化成肥料2	22.44	0.11	0.5
化成肥料3	28.54	0.13	0.5
化成肥料4	31.48	0.15	0.5
化成肥料5	12.35	0.15	1.2
化成肥料6	15.29	0.46	3.0
化成肥料7	39.97	0.22	0.6
配合肥料	33.83	0.35	1.0

1) 3点併行試験成績の平均値

3) 併行試験

2.1)の分析用試料(13点)を用いて3点併行試験を実施した結果は表1のとおりである。その結果は、平

均測定値が 12.35～39.97 % の範囲で標準偏差は 0.11～0.59 %，相対標準偏差は 0.3～3.0 % であり，良好な併行精度が得られた。

4) 定量下限の確認

本法の定量下限を確認するため，可溶性けい酸 1.8 % 相当量の試料を調製し，10 点併行試験を実施した結果を表 2 に示した。一般に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⁵⁾本法の定量下限は 0.6 %，検出下限は 0.3 % 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，0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量は 1 mL 程度と妥当であった。

表2 定量下限確認試験の結果

肥料の種類	平均定量値 ¹⁾ (%)	標準偏差 (%)	定量下限の推定 ²⁾ (%)	検出下限の推定 ³⁾ (%)
化成肥料	1.67	0.06	0.6	0.3

1) 10点併行分析成績の平均値

2) 標準偏差×10

3) 標準偏差×2× $t(n-1,0.05)$

4. まとめ

シリカゲルを含む肥料中の可溶性けい酸の試験法について単一試験室の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) カルシウム分の含有量の割合が大きい肥料については，水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出する前に塩酸(1+23)を加えて酸性で溶解する成分を予め抽出することにより，可溶性けい酸の抽出効率が改善された。

2) 塩酸(1+23)で抽出した試料溶液及び塩酸(1+23)抽出後水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)で抽出した試料溶液を混合した後，ふっ化カリウム法を用いて測定することによって手順の簡素化及び測定時間の短縮化が図られた。

3) シリカゲルを含む肥料(13点)を用いて3点併行試験を実施したところ，平均測定値が 12.35～39.97 % の範囲で標準偏差は 0.11～0.59 % であった。

4) 本法の定量下限は，0.6 % 程度と推定された。

これらのことから，2010 年度肥料等技術検討会の審議を受け，肥料等試験法に記載された⁴⁾。

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，改正平成 15 年 2 月 7 日，農林水産省告示第 122 号 (2003)

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，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) 農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法 (2011)

<<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>>

5) 環境省水・大気環境局水環境課:要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), p.8~11, (2008)

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

Akira SHIMIZU¹, Jun ITO¹, Shin ABE¹

¹ 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 acid-soluble and base-soluble silicic acid in fertilizer containing silica gel. Silicic acid in fertilizers was extracted with hydrochloric acid (0.5 mol/L) and sodium hydroxide solution (0.5 mol/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, standard deviations (SD) ranged from 0.11 to 0.59 % and relative standard deviations (RSD) ranged from 0.3 to 3.0 %. 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, 4, 1~8, 2011)