

3 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定

—透過光測定法の適用—

杉村 靖¹

キーワード 硫黄, 硫酸, 比濁法, 透過光測定法

1. はじめに

平成 11 年 7 月に肥料取締法が改正¹⁾され, 硫黄又は硫酸を含む肥料は「硫黄及びその化合物」として公定規格²⁾が設定された. 硫黄及びその化合物は土壌の pH を下げるために用いられ, 平成 24 年 9 月末現在, 登録されている肥料の銘柄は 23 件である. 硫黄及びその化合物は, 硫黄, 硫酸(副生を含む), 硫酸第一鉄(副産物を含む), 亜炭等を原料として, 単体若しくは 2 種以上の原料を混合して製造されており, 腐敗防止材, 粒状化促進材及び組成均一化促進材などの材料を添加したものもある. 農林水産省告示³⁾により, 硫黄及びその化合物は硫黄分全量の表示が義務づけられており, また, 「硫黄分全量については, 硫黄燃焼法, 塩化バリウム法⁴⁾等により試料中の三酸化硫黄(SO₃)を定量し, これの試料中の重量に対する百分率(%)とする」と記載されている. このため, 流通している肥料の硫黄分全量の含有量は 1%~249%(単体硫黄 S の理論値)と幅広い. 定量法としては, 性状毎に純度試験法が JIS 規格^{4, 5)}等に収載されており, 生産事業場や分析機関においては製品の性状に適した方法を選択して試験を実施している.

JIS K 8088⁴⁾に規定されている硫黄(試薬)純度の試験法(塩化バリウム重量法)の一部改良した方法⁶⁾について, 平成 22 年度単一試験室における妥当性が確認され肥料等試験法⁷⁾に収載された. しかしながら, 塩化バリウム重量法は個々の操作に時間がかかることから, 筆者は JIS K 8001⁸⁾に規定されている試薬試験方法通則 JB.2.17.1 比濁法及び下水汚泥分析方法⁵⁾を一部改良し, 透過光測定法としての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) 試料の採取及び調製

硫黄及びその化合物として Table 1 の 6 点の試験品を収集し, 試験品とした.

粉状の試験品は 0.2 kg~1.0 kg 程度を採取し, ビニール袋に入れて密封し, 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. また, 液状の試験品はプラスチックボトルに入れて, そのまま分析用試料として試験に供した. なお, いずれの試験品及び分析用試料も常温で保管した.

2) 試薬

(1) 水酸化カリウム・エタノール溶液: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を水 50 mL に溶かし, さらに JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 50 mL を加えた.

(2) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する試薬(30%).

(3) 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.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター (現)名古屋センター

- (4) 塩酸: JIS K 8180 に規定する試薬.
- (5) グリセリン-エタノール溶液(1+1): JIS K 8102 に規定するエタノール(95)250 mL に, JIS K 8295 に規定するグリセリン 250 mL を加えて溶かした.
- (6) 塩化ナトリウム溶液: JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 240 g を JIS K 8180 に規定する塩酸 20 mL を含む水に溶かして 1 L とした.
- (7) 塩化バリウム: 硫黄酸化物測定用の塩化バリウム二水和物(和光純薬工業製, 500 μm~710 μm の粒度のもの).
- (8) 硫酸塩標準液(SO₃ 2 mg/mL): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムをあらかじめ 800 °C で恒量となるまで加熱しデシケーター中で放冷したもの 4.3531 g を水に溶かして 1 L とした.
- (9) 硫酸塩標準液(SO₃ 0.02 mg/mL~0.1 mg/mL): 硫酸塩標準液(SO₃ 2 mg/mL) 2 mL~10 mL を全量フラスコ 200 mL に段階的にとり, 標線まで水を加えた.
- (10) 水: 水精製装置(MERCK ELIX ESSENTIAL 5)を用いて精製した JIS K 0557 に規定する A3 相当の水を使用した.

Table1 The Characteristics of test samples

Sample No.	Content	Form
1	Sulfur	solid
2	Sulfur	solid
3	Sulfur mixture	solid
4	Sulfur mixture	liquid
5	Sulfur and sulfuric acid mixture	solid
6	Sulfuric acid mixture	liquid

3) 器具及び装置

- (1) 電子はかり: METTLER TOLEDO AX504
- (2) 電熱器: SIBATA NP-6R
- (3) 水浴: AS ONE IWB-100, Thermo Fisher Scientific Isotemp 15-462-10Q
- (4) アスピレーター: SIBATA WJ-20
- (5) マグネチックスターラー: ASH AMG-H, SCINICS CPS-300
- (6) 分光光度計: 島津製作所 UV-1800 に自動試料導入装置シッパ-160 を付属したもの
- (7) 電気炉: ADVANTEC FUW242PA

4) 測定

分析試料 1 g~2 g を正確(0.1 mg の桁まで)にはかりとり, トールビーカー 200 mL に入れ, 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え, 時計皿で覆い, 電熱器又はホットプレートで煮沸溶解した. 放冷後, 全量フラスコ 250 mL に移し, 標線まで水を加えて試料溶液とした. なお, 分析試料のうち溶解しない材料分を含有しているものは, 5 分程度煮沸溶解し, 定容した後にろ紙(3 種)でろ過し, 試料溶液とした.

試料溶液の一定量をトールビーカー 300 mL にとり, 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え, 少時攪拌した後, 80 °C~90 °C の水浴上でときどきかき混ぜながら約 1 時間加熱した. 少時放冷後, フェノールフタレイン溶液を 1~2 滴を加え, 塩酸(2+1)で中和した後, 全量フラスコ 200 mL に移し, 水を加えて定容した. なお,

三酸化硫黄として 100 %以上含有している試料の場合は、一定量を分取して水で希釈した。更に 0.3 μm のガラスろ紙でろ過して試料液とした。

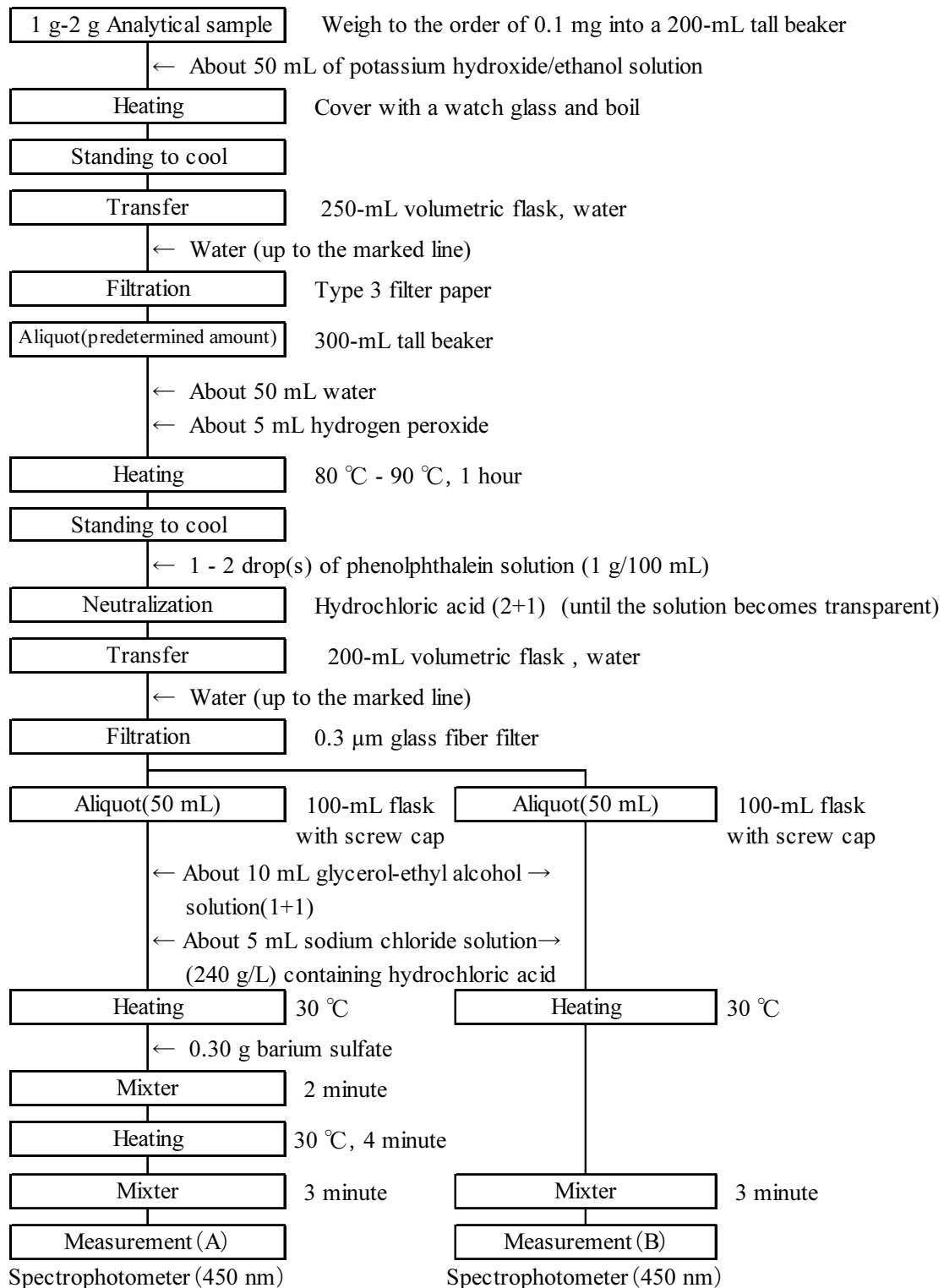


Fig. 1 Flow sheet for total sulfur content in fertilizers

試料溶液を2個のネジロ三角フラスコ 100 mL に 50 mL ずつ正確にとり、これにグリセリン-エタノール溶液 (1+1) 約 10 mL 及び塩化ナトリウム溶液約 5 mL を加えた。30 °C の水浴上で定温となるまで加温した。一方のネ

ジロ三角フラスコの試料溶液を水浴から取り出し塩化バリウム0.30 gを加え、マグネチックスターラーで約2分間かき混ぜた後、30℃の水浴上で約4分間放置した。再び水浴から取り出しマグネチックスターラーで約3分間かき混ぜた後、かき混ぜている状態の試料液について自動試料導入装置を付属した分光光度計に導入し、検量線用空試験液を対照液として波長450 nmの吸光度(A)を測定した。他方のネジロ三角フラスコの試料溶液は、水浴から取り出しマグネチックスターラーで約3分間かき混ぜた後、塩化バリウム添加の試料溶液と同様に吸光度(B)を測定した。

あらかじめ硫酸塩標準液を正確に希釈した数段階の標準液(SO₃ 0.02 mg/mL～0.1 mg/mL)を50 mLずつ分取し、試料液と同様の操作を行って検量線用硫酸塩標準液の硫酸塩濃度と吸光度との検量線を作成した。塩化バリウムを添加した試料溶液の吸光度(A)から塩化バリウム無添加の試料溶液の吸光度(B)を差し引いて求めた補正吸光度と検量線から試料溶液中の硫酸塩濃度を求め、分析試料中の硫黄分全量を算出した(Fig.1)。

3. 結果及び考察

1) 検量線の作成

硫酸塩標準液(SO₃ 2 mg/mL)の一定量を水で正確に希釈し、1 mL中にSO₃として0.02 mg, 0.04 mg, 0.06 mg, 0.08 mg, 0.1 mgを含有する標準液を調製した。硫酸塩標準液(SO₃ 0.02 mg/mL～0.1 mg/mL)各50 mLをネジロ三角フラスコにとり、2.4)の方法に従って硫酸バリウムの沈殿を生成させて、分光光度計で吸光度を測定した。その結果はFig.2のとおり、検量線はSO₃として1 mg/65 mL～5 mg/65 mLの範囲で直線性(決定係数1.000)を示した。ただし、回帰直線は付近原点を通らず、回帰式から算出した吸光度0の時のSO₃の予測値は0.4 mg/65 mL程度であった。このことから、補正した吸光度がSO₃として1 mg/65 mL～5 mg/65 mLの範囲であることが重要な条件となった。

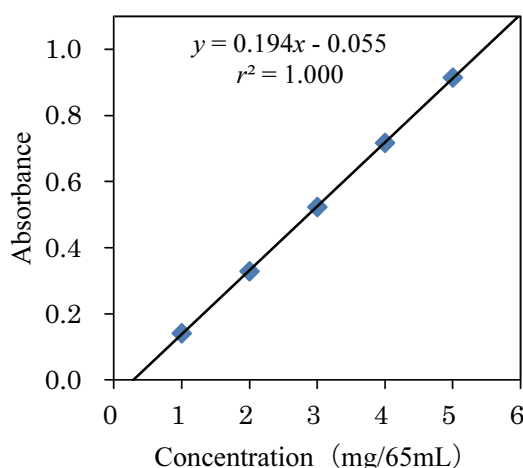


Fig.2 Calibration curve of sulfur trioxide

2) 併行試験成績

2.4)の方法による併行精度を確認するため、6銘柄の肥料を用いて3点併行試験を実施して得られた結果をTable 2に示した。平均定量値は質量分率3.21%～248%であり、その標準偏差及び相対標準偏差は質量分率

0.01 %～6 %及び 0.2 %～2.4 %であった。

重量法による測定値に対する割合は 87.8 %～103.0 %であった。また、試料 1 及び試料 2 の原料組成に対する割合は 98.4 %～99.4 %であった。

Table 2 The results (as sulfur trioxide) of repeated test

Sample No.	Mean ¹⁾ (A) (%) ²⁾	s ³⁾ (%) ²⁾	RSD ⁴⁾ (%)	Mean by previous method ⁵⁾ (W) (%) ²⁾	Compared with previous method ⁶⁾ (%)	Compared with theoretical value ⁷⁾ (%)
1	248	6	2.4	247	100.5	99.4
2	246	2	0.8	246	99.7	98.4
3	55.8	0.4	0.7	54.2	103.0	
4	116	2	1.7	132	87.8	
5	17.0	0.04	0.2	17.3	98.4	
6	3.21	0.01	0.4	3.28	97.8	

1) Mean of the result obtained by analyzing three samples using turbidimetry method

2) Mass fraction

3) Standard deviation

4) Relative standard deviation

5) Mean of the result obtained by analyzing three samples using gravimetry method

6) (A/W)×100

7) (A/249.69)×100

Theoretical value of sulfur trioxide: 249.69 (mass %)

3) 定量下限の確認

硫黄(試薬)を材料と混合して硫黄分全量として質量分率 1.0 %相当量に調製した試料について、10 点併行試験を実施して得られた結果を Table 3 に示した。平均定量値は質量分率 1.06 %であり、その標準偏差は質量分率 0.03 %であった。定量下限は標準偏差×10、また、検出下限は標準偏差×2×t(n-1,0.05)として示されるので、本法の定量下限及び検出下限は質量分率 0.3 % 程度及び質量分率 0.1 % 程度と推定されたが、検量線で使用する一番低い硫酸塩標準液は SO₃ として 1 mg/65 mL であることから定量下限は質量分率 1 % 程度と考えられた。

Table 3 Limit of quantitation and detection of sulfur trioxide

(mass %)

Analyte	Mean ¹⁾	s ²⁾	LOQ ³⁾	LOD ⁴⁾
sulfur mixture	1.06	0.03	0.3	0.1

1) Mean of the result obtained by analyzing ten samples

2) Standard deviation

3) Standard deviation×10

4) Standard deviation×2×t(n-1, 0.05)

4. まとめ

硫黄及び硫黄化合物を主原料とする肥料中の硫黄分全量の試験法として下水汚泥分析方法を参考に透過光測定法を検討したところ、次の結果を得た。

透過光測定法における硫酸塩標準液の検量線は、 SO_3 として 1 mg/65 mL～5 mg/65 mL の範囲で直線性を示した。併行試験を実施したところ、平均定量値は質量分率 3.21 %～248 %の範囲において、その相対標準偏差は 0.2 %～2.4 %であった。併行試験に使用した試料のうち組成が硫黄だけで構成されている試料 1 及び試料 2 の定量値は硫黄の理論値質量分率 249.69 %に対し、98.4 %以上であった。また、本法の定量下限は試料中の硫黄分全量として質量分率 1 %程度と推定された。

文 献

- 1) 肥料取締法:昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 最終改平成 23 年 8 月 30 日, 法律第 105 号 (2011)
- 2) 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, 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 44 号 (2012)
- 3) 農林水産省告示:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正平成 13 年 3 月 15 日, 農林水産省告示第 337 号 (2001)
- 4) JIS K 8088, 硫黄(試薬) (2010)
- 5) 日本下水道協会:下水汚泥分析方法 -2007 年版-, p132～134, 東京 (2007)
- 6) 杉村靖:硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 —重量法の適用—, 肥料研究報告, 4, 9～15, (2011)
- 7) 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>>
- 8) JIS K 8001, 試薬試験方法通則 (2009)

Method Validation of Turbidimetry for Determination of Sulfur Content (as Sulfur Trioxide) in Fertilizers of Sulfur, Sulfuric acid and Its Mixture

Yasushi SUGIMURA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center
(Now) Nagoya Regional Center

This paper describes a method using a turbidimetry for the determination of sulfur content (as sulfur trioxide) in fertilizers containing sulfur, sulfuric acid and its mixture. The solid samples were dissolved in potassium hydroxide (0.2 g/mL)-ethanol (1+1) solution. Sulfur in extract or in the liquid sample was oxidized to sulfate ion (SO_4^{2-}) with hydrogen peroxide. After addition of glycerol-ethanol (1+1) solution and sodium chloride solution containing hydrochloric acid, precipitated barium sulfate by adding barium chloride solution to sulfate ions. The barium sulfate suspension stirred with magnetic stirrer was placed in a cell of spectrophotometer by suction, and its absorption was measured at 450 nm. Sulfur content in the sample was proportional to the amount of barium sulfate in the suspension. The accuracy and the precision of the method were assessed from 3 replicate measurements of 6 samples. The mean value was from 3.21 % to 248 %, and the relative standard deviations were from 0.2 to 2.4 %. Except for one sample, quantitative value of this method was the result of substantially equal quantitative value of the gravimetric method. On the basis of 10 replicate measurements of a sample with 1 % of sulfur content, the LOQ value was estimated at 0.3 %. These results have been shown that this method is valid in determining the sulfur content in fertilizers contains sulfur and sulfuric acid.

Key words sulfur , sulfuric acid , turbidimetry , spectrophotometer

(Research Report of Fertilizer, 6, 20~26, 2013)