

## 4 硫黄分全量の試験法

— 共同試験成績 —

阿部進<sup>1</sup>, 鈴木知華<sup>2</sup>, 白井裕治<sup>3</sup>

キーワード 肥料, 硫黄, 硫酸, 重量法

### 1. はじめに

農林水産省告示<sup>1)</sup>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, 「硫黄分全量については, 硫黄燃焼法, 塩化バリウム法<sup>2)</sup>等により試料中の三酸化硫黄 (SO<sub>3</sub>) 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, 流通している製品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<sup>3, 4)</sup>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.

杉村は, 硫黄及び硫酸を含む肥料中の硫黄分全量の試験法として, JIS K 8088<sup>3)</sup>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)の適用性を確認するため, 測定値に影響する不溶物質の除去方法の検討に加え, 繰返し精度及び定量下限等の検討を行った<sup>5)</sup>. その結果, この試験法(塩化バリウム重量法)は単一試験室における妥当性が確認され, 2011年に肥料等試験法<sup>6)</sup>に参考として収載された.

今回, 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量測定における塩化バリウム重量法の性能評価のため, 共通試料を用いて共同試験を実施し, 試験室間の再現精度を確認したので, その概要を報告する.

### 2. 材料及び方法

#### 1) 共同試験用試料の調製

粉状試料として, 流通している硫黄及び硫黄化合物を含む肥料 4 点 (a, b, c, d) を試験品として収集し, 目開き 500 µm の網ふるいを通過するまで粉砕して共同試験用試料を調製した.

また, 液状試料として, 硫酸を水で希釈し, 2 濃度 (e, f) の共同試験用試料を調製した.

共同試験用試料 a, b, e, f については約 7 g を採取し, c, d については約 1.5 g を採取し, それぞれ容器に充填し密封した. ブラインド試料を提供するため, それぞれの共同試験用試料の容器 (各 2 点) にランダムに番号を付し, 共同試験用試料 (12 点) を参加試験室に送付した.

#### 2) 装置及び器具

各試験室に設置のホットプレート, 水浴, 乾燥器及び電気炉を使用した.

#### 3) 測定

<sup>1</sup> 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) 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仙台センター

<sup>3</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

試料 a, b については 5 g, 試料 c, d については 1 g を正確 (0.1 mg のけたまで) 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, ホットプレートで 5 分間煮沸溶解した. 放冷後, 全量フラスコ 250 mL に移し, 標線まで水を加えた後にろ紙 (3 種) でろ過し, 試料溶液とした. 試料 e, f については硫酸を原料とする液状試料のため, 上記の操作は行わなかった.

試料 e, f については 5 g を正確 (0.1 mg のけたまで) にはかりとり, 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, 80~90 °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. また, 試料 a, b については試料溶液 50 mL, 試料 c, d については試料溶液 15 mL をトールビーカー 300 mL にとり, 同様の操作を行った.

放冷後, フェノールフタレイン溶液数滴を加え (または pH 計を用いて), 塩酸 (2+1) で中和した. 更に塩酸 (2+1) 約 1 mL を過剰に加え, 水を加えて約 100 mL とし, ホットプレートで約 5 分間煮沸した. 直ちに, 熱塩化バリウム溶液 (100 g/L) 約 6 mL を攪拌しながら加え, 少時放置後, 熱塩化バリウム溶液 (100 g/L) を数滴加え新たな沈殿が生じないことを確認したうえで, 熱塩化バリウム溶液 (100 g/L) 約 2 mL を攪拌しながら過剰に加えた. その後, 80 °C~90 °C の水浴上で約 2 時間加熱した. 硫酸バリウムの沈殿結晶を熟成させるため, 加温を止めた水浴上で 4 時間以上放置した. ろ紙 (5 種 C) でろ過し, トールビーカー 300 mL を水で洗浄して沈殿をことごとくろ紙上に移した. 洗浄は洗液約 20 mL に硝酸 (1+2) 約 5 mL 及び硝酸銀溶液約 1 mL を加えたときに白濁しなくなるまで行った.

予め恒量したるつぼに沈殿及びろ紙を入れ, 乾燥器で乾燥 (約 120 °C, 1 時間) 後, 電気炉で加熱 (約 800 °C, 2 時間) した. 加熱後, るつぼをデシケーター中に移して放冷し, るつぼの質量を 0.1 mg のけたまで測定した.

次の式によって分析試料中の硫黄分全量 (質量分率%) を算出した.

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量(質量分率\%)} &= ((W_x - W_B) \times 0.3430) / (W_s \times V_2 / V_1) \times 100 \\ &= (W_x - W_B) / (W_s \times V_2 / V_1) \times 34.3 \end{aligned}$$

$W_x$ : 灰化後の分析試料とるつぼの質量 (g)

$W_B$ : るつぼの質量 (g)

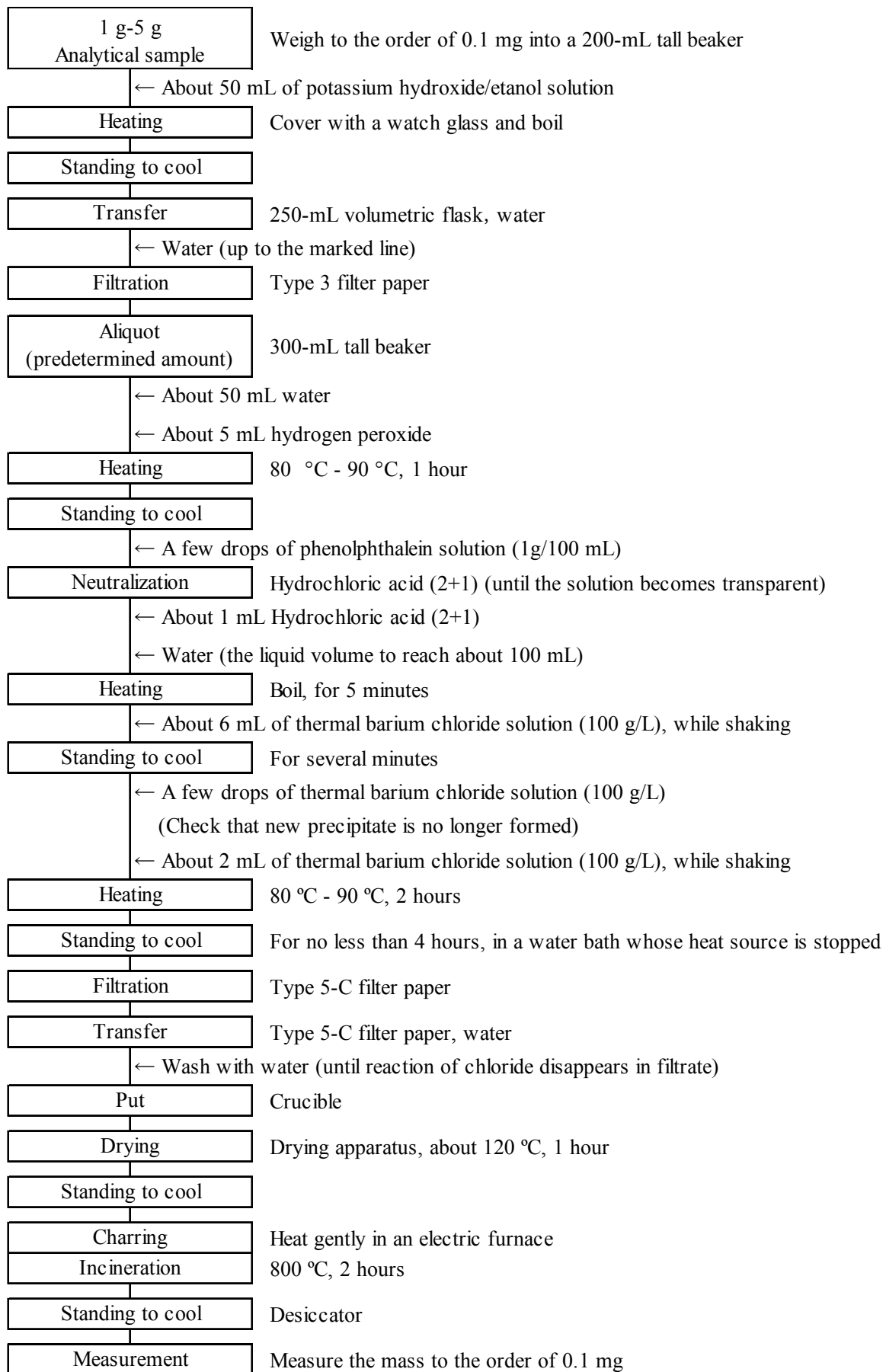
$W_s$ : 分析試料の質量 (g)

$V_1$ : 試料溶液の定容量 (mL)

$V_2$ : 試料溶液の分取量 (mL)

#### 4) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル<sup>7)</sup>の均質性試験に従い, 各系列の共同試験用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り, 各試料につき 2 点併行で, 透過光測定法<sup>6)</sup>又は X 線回折法<sup>8)</sup>で試験を実施した.



Scheme 1 Flow sheet for total sulfur content in fertilizers

5) 共同試験

試験に参加した 10 試験室において、送付した 12 試料について 2) 及び 3) に従って試験を実施した。

(1) 参加試験室

- ・ エムシー・ファーターイコム株式会社 いわき工場
- ・ 太平物産株式会社 土壌・肥料検定センター
- ・ デンカアヅミン株式会社
- ・ 公益財団法人日本肥糧検定協会 本部
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 神戸センター
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 札幌センター
- ・ 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
- ・ 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
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 福岡センター
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部

(50 音順)

Table 1 Homogeneity test results

Sample	No. of sample <sup>1)</sup>	Mean <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	RSD <sub>r</sub> <sup>5)</sup> (%)	$s_{bb}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_{b+r}$ <sup>7)</sup> (%) <sup>3)</sup>	RSD <sub>b+r</sub> <sup>8)</sup> (%)	F Value <sup>9)10)</sup>
a <sup>11)</sup>	10 (0)	8.62	0.19	2.3	0.12	0.23	2.6	1.72
b <sup>11)</sup>	10 (0)	12.51	0.16	1.3	0.06	0.17	1.4	1.24
c <sup>12)</sup>	10 (0)	247.8	4.46	1.8	1.0	4.6	1.8	1.11
d <sup>12)</sup>	10 (0)	245.6	5.28	2.1	0.5	5.3	2.2	1.02
e <sup>11)</sup>	10 (0)	1.38	0.02	1.1	0.01	0.02	1.4	2.33
f <sup>11)</sup>	10 (0)	2.85	0.04	1.5	0	0.04	1.5	0.29

1) The number of samples used for analysis; ( ): The number of outliers

2) Grand mean value ( $n$ =The number of samples used for analysis × The number of repetition times (2))

3) Mass fraction

4) Standard deviation of repeatability

5) Relative standard deviation of repeatability

6) Standard deviation of sample-to-sample

7) Standard deviation of sample-to-sample include repeatability  $s_{b+r} = \sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2}$

8) Relative standard deviation of sample-to-sample include repeatability

9) F value calculated based on analysis of variance (ANOVA)

10) F critical value:  $F(9,10;0.05)=3.02$

11) Test by transmitted light analysis

12) Test by X-ray diffractometric analysis

### 3. 結果および考察

#### 1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰返し2回×10試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を Table 1 に示した。いずれの試料においても、 $F$  値が  $F(9, 10; 0.05)$  を下回ったことから、有意水準 5 % において試料間に有意な差は認められず<sup>9)</sup>、すべての分析試料が共同試験に用いることができる均質性を有していることを確認した。

#### 2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績を Table 2 に示した。各系列の分析試料の試験結果を IUPAC の共同試験プロトコル<sup>9)</sup>及び AOAC の共同試験ガイドライン<sup>10)</sup>に従って統計処理した。試験成績の外れ値を検出するために Cochran の検定及び Grubbs の検定を実施したところ、10 試験室の試験成績のうち粉状試料 c 及び液状試料 f で 1 試験室、粉状試料 a, d 及び液状試料 e で 2 試験室の試験成績が外れ値と判定された。

Lab ID	Solid sample a		Solid sample b		Solid sample c	
A	8.17	8.25	12.54	12.53	245.1	246.4
B	9.07 <sup>2)</sup>	9.13 <sup>2)</sup>	13.24	13.52	253.0	252.7
C	9.13 <sup>2)</sup>	9.20 <sup>2)</sup>	13.29	13.20	254.5	253.7
D	8.31	8.22	12.38	12.48	246.1 <sup>1)</sup>	241.4 <sup>1)</sup>
E	8.05	8.21	12.27	12.20	247.8	246.4
F	8.32	8.35	12.51	12.62	247.0	246.0
G	8.40	8.40	12.57	12.55	244.5	243.8
H	8.35	8.48	12.56	12.59	246.4	245.8
I	8.35	8.41	12.70	12.68	245.8	245.8
J	8.42	8.43	12.78	12.89	246.5	246.2
Lab ID	Solid sample d		Liquid sample e		Liquid sample f	
A	246.1	245.8	1.40	1.39	2.87	2.86
B	252.1 <sup>2)</sup>	253.0 <sup>2)</sup>	1.46 <sup>2)</sup>	1.49 <sup>2)</sup>	2.92	2.91
C	254.5 <sup>2)</sup>	254.0 <sup>2)</sup>	1.50 <sup>2)</sup>	1.50 <sup>2)</sup>	2.94	2.94
D	245.7	245.2	1.40	1.40	2.86	2.86
E	246.7	245.9	1.41	1.41	2.88	2.88
F	246.7	245.4	1.40	1.41	2.88	2.88
G	244.0	244.2	1.41	1.41	2.88	2.88
H	245.5	246.1	1.42	1.41	2.89	2.89
I	245.6	245.9	1.41	1.42	2.88	2.88
J	245.9	245.6	1.42	1.41	2.89 <sup>1)</sup>	2.93 <sup>1)</sup>

1) Outlier By Cochran

2) Outlier By Grubbs

#### 3) 併行精度及び室間再現精度

各試験室から報告された成績は三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)としての質量分率表記であるが、質量分率が 100 %を超える成績を IUPAC の共同試験プロトコル<sup>9)</sup>及び AOAC の共同試験ガイドライン<sup>10)</sup>に従って評価するのは不相当と判断し、硫黄(S)として評価するため、試験成績を係数 2.4969 で除した値で統計処理を行った。

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値、併行標準偏差( $s_r$ )及び併行相対標準偏差(RSD<sub>r</sub>)並びに室間再現標準偏差( $s_R$ )、室間再現相対標準偏差(RSD<sub>R</sub>)及び HorRat 値(HorRat)を Table 3 に示した。室間再現 HorRat 値は食品分析分野の化学分析方法の性能評価指標の一つとして用いられ、現在のところ肥料に使用している事例は少ないが、参考として記載した。HorRat は RSD<sub>R</sub>/PRSD<sub>R</sub> により求められる。なお、PRSD<sub>R</sub> は平均定量値から Horwitz の修正式<sup>11)</sup>により求めた。外れ値を除外した試験成績の硫黄(S)としての総平均値は質量分率 0.564 %~99.17 %であり、その  $s_r$  及び  $s_R$  は質量分率 0.001 %~0.24 %及び 0.003 %~1.39 %であり、RSD<sub>r</sub> 及び RSD<sub>R</sub> は 0.1 %~0.7 %及び 0.3 %~2.8 %であった。また、HorRat は 0.14~1.39 であり、いずれの試料も HorRat は 2 以下となり、コーデックス委員会の分析精度の受け入れ基準を満たしていた<sup>12)</sup>。

Table 3 Statistical analysis of collaborative study results (Analysis as sulfur)

Sample	No. of labs		Mean <sup>2)</sup>	Mean <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	RSD <sub>r</sub> <sup>5)</sup>	$s_R$ <sup>6)</sup>	RSD <sub>R</sub> <sup>7)</sup>	HorRat <sup>8)</sup>
	$p$	( $q$ ) <sup>1)</sup>	(%) <sup>9)</sup>	(%) <sup>9)</sup>	(%) <sup>9)</sup>	(%)	(%) <sup>9)</sup>	(%)	
a	8	(2)	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4	0.42
b	10	(0)	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8	0.91
c	9	(1)	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4	1.39
d	8	(2)	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3	0.30
e	8	(2)	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6	0.14
f	9	(1)	2.89	1.16	0.001	0.1	0.01	0.9	0.22

1) Number of laboratories, where  $p$ =number of laboratories retained after outlier removed and ( $q$ )=number of outliers.

2) Grand mean value as sulfur trioxide

( $n$ =The number of participating testing laboratories ( $p$ )×The number of times of repetition (2))

3) Grand mean value as sulfur (=2.4969× Grand mean value as sulfur trioxide)

4) Standard deviation of repeatability

5) Relative standard deviation of repeatability

6) Standard deviation of reproducibility

7) Relative standard deviation of reproducibility

8) Horwitz ratio of reproducibility

9) Mass fraction

#### 4. まとめ

10 試験室において 6 種類(12 点)の試料を用いて硫黄分全量測定の実験を実施し、塩化バリウム重量法の評価を行った。その結果、室間再現精度(相対標準偏差)は 0.3 %~2.8 %であった。このことから、試験室間の比較による本試験法の室間再現精度は満足する成績であり、本試験法は、肥料中の硫黄分全量測定に用いることが出来る十分な性能を有していることが確認できた。

## 謝 辞

共同試験にご協力頂きました, エムシー・ファーティコム株式会社いわき工場, 太平物産株式会社土壌・肥料検定センター, デンカアヅミン株式会社及び公益財団法人日本肥糧検定協会本部の各位に謝意を表します.

## 文 献

- 1) 農林水産省: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)
- 2) 関東化学株式会社編:試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p.112~120 (2009)
- 3) JIS K 8088, 硫黄(試薬) (2010)
- 4) JIS M 8217, 鉄鉱石-硫黄定量方法 (1994)
- 5) 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)
- 6) 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>>
- 7) Thompson, M., R.Ellison, S.,Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **78** (1), 145~196 (2006)
- 8) JIS K 0131, X 線回折分析通則 (1996)
- 9) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331~343 (1995)
- 10) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2005)
- 11) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385~386 (2000)
- 12) Codex Alimentarius:CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION PROCEDURAL MANUAL Twentieth edition, p66 (2011)

## Testing Method of the Total Amount of Sulfur Content(as Sulfur Trioxide): A Collaborative Study

Shin ABE<sup>1</sup>, Chika SUZUKI<sup>2</sup> and Yuji SHIRAI<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

A collaborative study was conducted to evaluate the applicability of the method validation of gravimetric analysis for determination of sulfur content in sulfur and its compounds as fertilizer. Sulfur in fertilizer was dissolved in potassium hydroxide ethanol solution, and oxidized to sulfate ion by adding hydrogen peroxide. The precipitation of barium sulfate was generated by adding barium chloride solution to the sample solution. The precipitation of barium sulfate was separated from the solution by filtration, washed with water, and ignited at 800 °C. The sulfur content (as sulfur trioxide) was calculated from the ignition weight of barium sulfate. Six samples (fertilizers containing sulfur and a sulfuric compound and sample which diluted sulfuric acid) were sent to 10 collaborator. These samples were analyzed as blind duplicates. After removing the outlying date using Cochran and Grubbs outlier test, mean values (as sulfur trioxide) were in the range of 1.41 to 247.6 % (mass fraction), and the repeatability relative standard deviation (RSD<sub>r</sub>) and the reproducibility relative standard deviation (RSD<sub>R</sub>) ranged from 0.1 to 0.7 %, 0.3 to 2.8 %, respectively. These results indicated that this method was validated for determination of sulfur content in the fertilizer.

*Key words* fertilizer, sulfur, sulfuric acid, gravimetric analysis

(Research Report of Fertilizer, 7, 28~35, 2014)