

## 4.12 硫黄

## 4.12.1 硫黄分全量

## 4.12.1.a 過マンガン酸カリウム法

## (1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫酸第一鉄(硫酸鉄(II) ( $\text{FeSO}_4$ ))を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.12.1.a-2017 又は T-S.a-1 とする。

分析試料を水及び希硫酸に溶かし、りん酸を加えた後、硫酸鉄(II) ( $\text{FeSO}_4$ )を過マンガン酸カリウム溶液で酸化還元滴定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を求める。なお、この試験法の性能は備考 1 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液: JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.16 g を水約 800 mL に溶かして煮沸し、水を加えて 1000 mL とし 1~2 日放置する。更に、漏斗型ガラスろ過器(G4)でろ過して着色瓶に貯蔵する。又は市販の同等の品質の試薬(容量分析用)。

**標定:** JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムを 200 °C で 1 時間乾燥させデシケーター中で放冷した後、約 0.3 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。煮沸してから 25 °C~30 °C に冷却した硫酸(1+20)約 250 mL を加えて溶かす。これに 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液約 40 mL をゆっくりかき混ぜながら約 1 分間かけて加える。過マンガン酸カリウム溶液の紅色が消えてから 55 °C~60 °C に加温する。温度を保ちながら 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定を行い、溶液の色が薄い紅色となるまで滴定する<sup>(1)</sup>。次式によって 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & 0.02 \text{ mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター } (f) \\ & = (W_1 \times (A/100) \times ((2/5)/133.999) \times ((1000/V_1)/C)) \\ & = W_1 \times (A/V_1) \times 1.4925 \end{aligned}$$

$W_1$ : 採取したしゅう酸ナトリウムの質量(g)

$A$ : 採取したしゅう酸ナトリウムの純度(%(質量分率))

$V_1$ : 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

$C$ : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液

注(1) 終点は、溶液の色が着色して 30 秒間保つ点とする。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) マグネチックスターラー

(4) 試験操作

(4.1) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL 及び硫酸(1+5)約 15 mL を加え、マグネチックスターラーでかき混ぜて溶かす。
- c) 直ちにりん酸約 1 mL を加えた後、溶液の色が薄い紅色となるまで 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する<sup>(2)</sup>。
- d) 空試験として、別のトールビーカー 200 mL を用いて b)～c) の操作を実施し、滴定する<sup>(2)</sup>。
- e) 次の式によって分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を算出する。

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%(\text{質量分率})) &= (5 \times 0.02 \times f \times (V_2 - V_3) / 1000 \times 80.064) / W_2 \times 100 \\ &= (f \times (V_2 - V_3)) / W_2 \times 0.80064 \end{aligned}$$

$W_2$ : 採取した分析試料の質量(g)

$V_2$ : 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

$V_3$ : 空試験の滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

$f$ : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

注(2) 褐色ビュレットを用いて滴定する。

備考 1. 試薬(硫酸第一鉄七水和物)を用いて回収試験を実施した結果、硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)として 29.1 % (質量分率)で、理論値に対する回収率は 101.0 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.04 % (質量分率)程度である。

### 参考文献

- 1) 杉村 靖, 井塚進次郎: 硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定, 肥料研究報告, **3**, 25~29 (2010)
- 2) JIS K 8978: 硫酸鉄(II)七水和物(試薬) (2008)

(5) **硫黄分全量試験法フローシート** 硫酸第一鉄を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

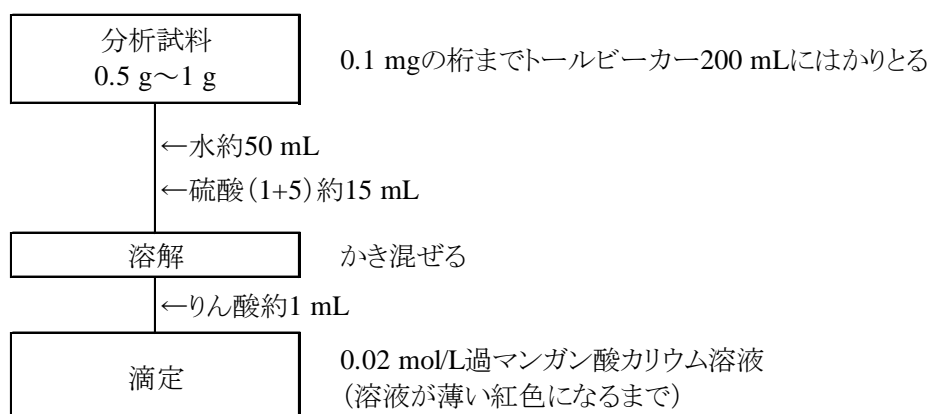


図 硫黄分全量試験法フローシート(原料:硫酸第一鉄)

## 4.12.1.b 塩化バリウム重量法

## (1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.12.1.b-2017 又は T-S.b-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かし、更に過酸化水素を加えて酸化し、塩化バリウムと反応して生ずる硫酸バリウム( $\text{BaSO}_4$ )の質量を測定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を求める。なお、この試験法の性能は備考 1 に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **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 JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。
- b) **過酸化水素**: JIS K 8230 に規定する特級(30% (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- c) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級( $\text{HNO}_3$  60% (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- e) **塩化バリウム溶液<sup>(1)</sup>**: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- f) **硝酸銀溶液(2 g/100 mL)**: JIS K 8550 に規定する硝酸銀 2 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: 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 に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- b) **水浴**: 80 °C~90 °C に調節できるもの。
- c) **るつぼ**: 磁器るつぼ又は白金るつぼを予め 800 °C の電気炉で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.1 mg の桁まで測定しておく。
- d) **乾燥器**: 110 °C~120 °C に調節できるもの。
- e) **電気炉**: 800 °C±5 °C に保持できるもの。

## (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う<sup>(2)</sup>。

- a) 分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 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、ホットプレート上で加熱して煮沸する<sup>(3)</sup>。
- c) 放冷した後、全量フラスコ 250 mL に移し、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し<sup>(4)</sup>、試料溶液とする。

注(2) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

(3) 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

(4) 全て溶解している場合は、d) の操作を省略する。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量( $\text{SO}_3$ として 30 mg~170 mg 程度)をトールビーカー300 mLにとる<sup>(5)</sup>。
- b) 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C~90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する<sup>(6)</sup>。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1~2 滴を加え<sup>(7)</sup>、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える<sup>(8)</sup>。
- d) 更に塩酸(2+1)約 1 mL を加え、水を加えて約 100 mL とし、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- e) 直ちに、80 °C~90 °C の水浴上で熱塩化バリウム溶液<sup>(9)</sup>約 6 mL を混ぜながら加える<sup>(10)</sup>。
- f) 数分放置した<sup>(11)</sup>後、熱塩化バリウム溶液を数滴加え、新たな硫酸バリウムの沈殿が生じないことを確認する。
- g) 更に、熱塩化バリウム溶液(100 g/L)約 2 mL をかき混ぜながら加える<sup>(12)</sup>。
- h) 80 °C~90 °C の水浴上で約 2 時間加熱した後、水浴の熱源を止め、4 時間以上かけて放冷する<sup>(5)</sup>。
- i) ろ紙(5 種 C)でろ過し、容器を水で洗浄して沈殿を全てろ紙上に移す。
- j) 沈殿及びろ紙を(5 種 C)水で数回洗浄する<sup>(13)</sup>。
- k) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。
- l) ろつぼを乾燥器に入れ、110 °C~120 °C で 1 時間乾燥する。
- m) 放冷後、ろつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる<sup>(14)</sup>。
- n) 800 °C $\pm$ 5 °C で 2 時間強熱する<sup>(14)</sup>。
- o) 強熱後<sup>(15)</sup>、ろつぼをデシケーターに移して放冷する<sup>(16)</sup>。
- p) ろつぼの質量を 0.1 mg の桁まで測定する。
- q) 次の式によって分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を算出する。

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%(\text{質量分率})) &= (A \times 0.343) / (W \times V_2 / V_1) \times 100 \\ &= 34.3 \times A \times V_1 / (W \times V_2) \end{aligned}$$

A: p)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(g)

V<sub>1</sub>: 試料溶液の定容量(mL)

V<sub>2</sub>: 試料溶液の分取量(mL)

注(5) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

(6) 操作終了後に中断することができる。

(7) 中和は pH 計を用いてもよい。

(8) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、c) の操作を省略する。

(9) 水浴上で 70 °C~80 °C に加温しておいたもの。

(10) 一滴ずつ滴加する。

(11) 沈殿が沈降するまで。

- (12) 塩化バリウム溶液をわずかに過剰に添加して、硫酸バリウムの溶解度を減少させる。
- (13) 沈殿物の洗浄は、洗液約 20 mL に硝酸(1+2)約 5 mL 及び硝酸銀溶液(2 g/100 mL)約 1 mL を加えたときに白濁しなくなるまで行う。
- (14) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 800 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。
- (15) るつぼの破損を防止するため、電気炉温度が 200 °C 以下になるまで電気炉中で緩やかに放冷するとよい。
- (16) デシケーター内での放冷の時間は一定とする。磁器るつぼの場合は、45～60 分程度。

**備考 1.** 材料を含まない硫黄単体の肥料(2 点)を用いて試験した結果、硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)の定量値は理論値に対して 99.9 %～100.1 %であった。

試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.4 % (質量分率)程度である。

表1 塩化バリウム重量法による硫黄分全量の共同試験の解析結果(硫黄(S)として解析)

試料	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>8)</sup>	平均値 <sup>3)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
硫黄資材 a	8	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4
硫黄資材 b	10	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8
硫黄資材 c	9	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4
硫黄資材 d	8	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3
硫酸資材 e	8	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6
硫酸資材 f	9	2.89	1.157	0.001	0.1	0.010	0.9

1) 解析に用いた試験室数

2) 三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)としての総平均値( $n$ =試験室数×繰り返し数(2))

3) 注記 2) の総平均値を2.4969で除した硫黄(S)としての総平均値

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

8) 質量分率

## 参考文献

- 1) JIS K 8088: 硫黄(試薬)(2010)
- 2) JIS M 8217: 鉄鉱石—硫黄定量方法(1994)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 阿部 進, 鈴木知華, 白井裕治: 硫黄分全量試験法 —共同試験成績—, 肥料研究報告, 7, 28～35(2014)

- (5) **硫黄分全量試験法フローシート** 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

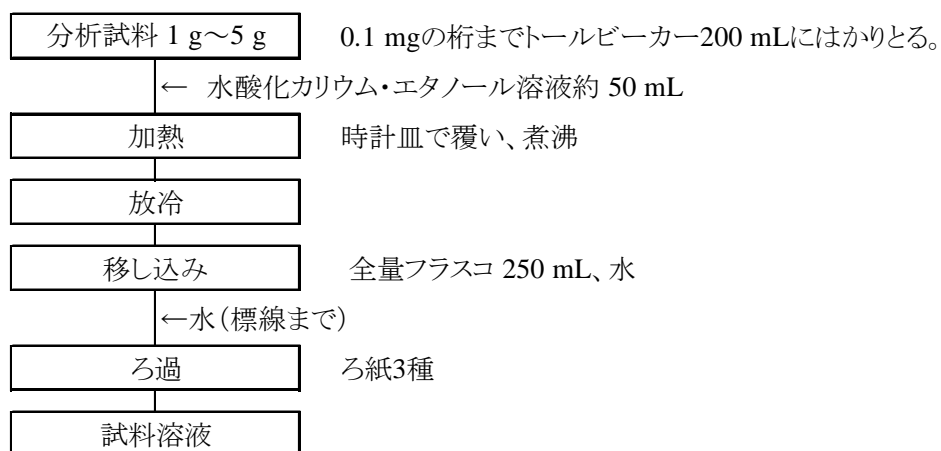


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(抽出操作)

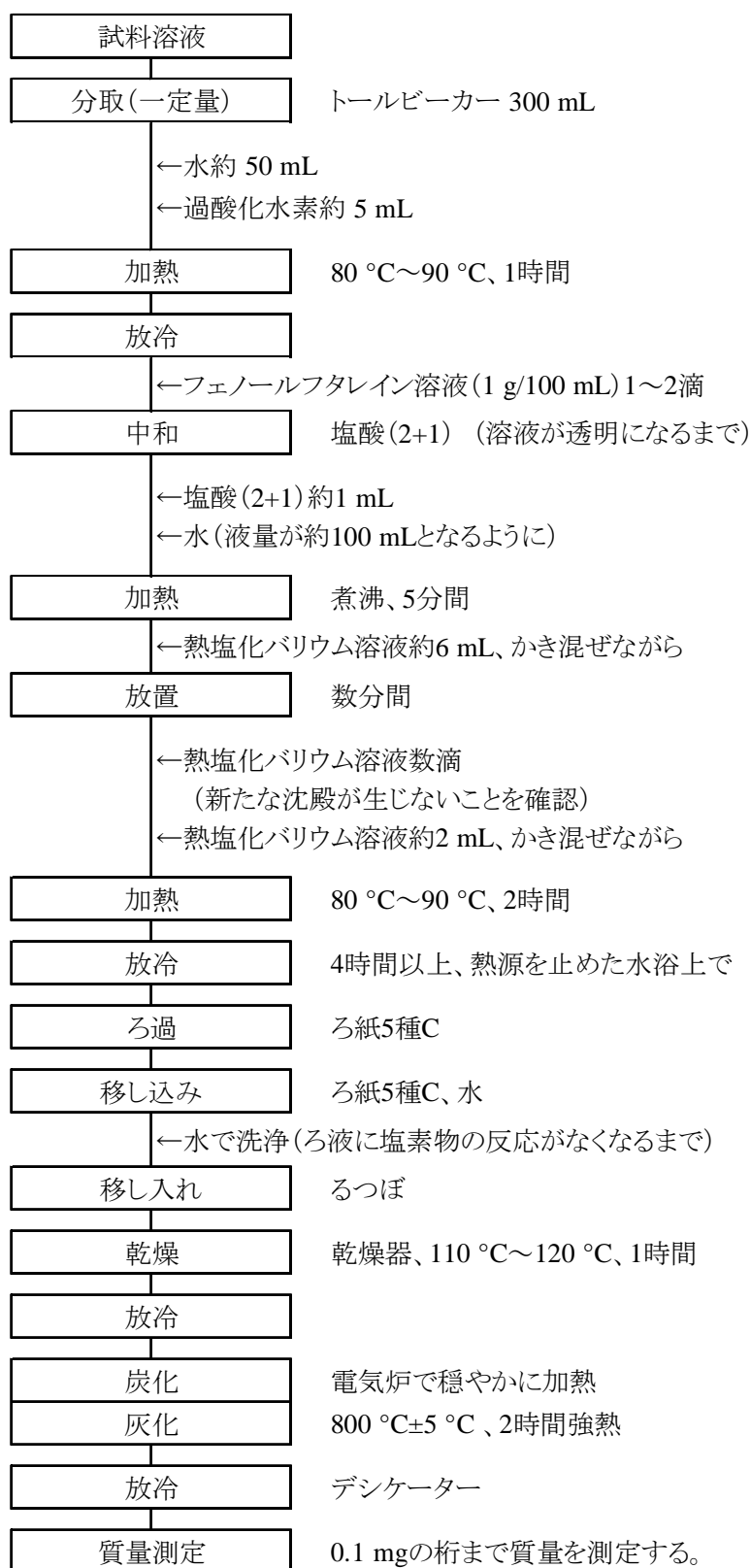


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(測定操作)

## 4.12.1.c 透過光測定法

## (1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.12.1.c-2017 又は T-S.c-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かしさらに過酸化水素を加え酸化し、塩化バリウムと反応して生じる硫酸バリウム ( $\text{BaSO}_4$ ) の懸濁液の透過光の強度を吸光度として測定し、分析試料中の硫黄分含量 ( $\text{T-SO}_3$ ) を求める。なお、この試験法の性能は備考 2 に示す。

## (2) 試薬等 試薬は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 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 JIS K 8102 に規定するエタノール (95) 50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。
- c) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) グリセリン・エタノール溶液 (1+1): JIS K 8295 に規定するグリセリン 250 mL に JIS K 8102 に規定するエタノール (95) 250 mL を加える。
- f) 塩化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>: 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、更に水を加えて 1000 mL とする。
- g) 塩化バリウム: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物をふるい分け、粒子径 710  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$  の間に入る大きさのもの。
- h) 硫酸塩標準液 ( $\text{SO}_3$  2 mg/mL)<sup>(1)</sup>: 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、デンケーター中で放冷した後、4.3531 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) 硫酸塩標準液 ( $\text{SO}_3$  0.02 mg/mL ~ 0.1 mg/mL): 硫酸塩標準液 ( $\text{SO}_3$  2 mg/mL) 2 mL ~ 10 mL を全量フラスコ 200 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。
- j) フェノールフタレイン溶液 (1 g/100 mL): 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 に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- b) 水浴: 30 °C $\pm$ 2 °C、80 °C ~ 90 °C に調節できるもの。
- c) マグネチックスターラー
- d) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

## (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う<sup>(2)</sup>。

- a) 分析試料 1 g ~ 2 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 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、ホットプレート上で加熱して煮沸する<sup>(3)</sup>。



- c) 放冷後、全量フラスコ 250 mL に移し、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し<sup>(4)</sup>、抽出液とする。

**注(2)** 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

(3) 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

(4) 全て溶解している場合は、**d)**の操作を省略する。

**(4.2) 酸化** 酸化は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一定量(SO<sub>3</sub>として 5 mg~200 mg の量)をトールビーカー300 mL にとる<sup>(5)</sup>。
- b) 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C~90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する<sup>(6)</sup>。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1~2 滴を加え<sup>(7)</sup>、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える<sup>(8)</sup>。
- d) 放冷後、全量フラスコ 200 mL に移し、標線まで水を加える。
- e) 0.3 μm のガラスろ紙でろ過する。

**注(5)** 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

(6) 操作終了後に中断することができる。

(7) 中和は pH 計を用いてもよい。

(8) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、**c)**の操作を省略する。

**(4.3) 沈殿生成** 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) ろ液 50 mL をネジロ三角フラスコ 100 mL にとる。
- b) ネジロ三角フラスコにグリセリン・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 を加える。
- c) 30 °C±2 °C の水浴上で加温する。
- d) 加温後、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 分間かき混ぜる。
- e) 30 °C±2 °C の水浴上で約 4 分間加温する。
- f) 加温後、マグネチックスターラーで約 3 分間かき混ぜて試料溶液とする。
- g) 空試験として、別のネジロ三角フラスコ 100 mL を用いて **a)~c)**及び **f)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

**(4.4) 測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

- a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 450 nm

- b) **検量線の作成**

- 1) 硫酸塩標準液(SO<sub>3</sub> 0.02 mg/mL~0.1 mg/mL) 50 mL をそれぞれネジロ三角フラスコ 100 mL にとり、**(4.3) b)~f)**の操作を行って SO<sub>3</sub> 1 mg/65 mL~5 mg/65 mL の検量線用硫酸塩標準液とする。
- 2) 別のネジロ三角フラスコ 100 mL に水 50 mL をとり、**1)**と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

- 3) 検量線用空試験液を対照として検量線用硫酸塩標準液の波長 450 nm の吸光度を測定する<sup>(8)(9)</sup>。
- 4) 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する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液について、b) 3)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 空試験溶液を 1)と同様に操作して吸光度を読み取り、試料溶液について得た吸光度を補正する。
- 3) 検量線から硫酸塩(SO<sub>3</sub>)量を求め、分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を算出する。

注(8) 硫酸バリウムは沈殿しやすいため、かき混ぜ後直ちに測定する。

(9) 自動試料導入装置を付属しているものがよい。

備考 1. 直線性を有する検量線の範囲は SO<sub>3</sub> 1 mg/65 mL～5 mg/65 mL であり、原点付近を通過しない。

備考 2. 材料を含まない硫黄単体の肥料(2点)を用いて試験した結果、硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)の定量値は理論値に対して 98.4%～99.4%であった。

なお、この試験法の定量下限は、1% (質量分率)程度である。

参考文献

- 1) JIS K 8001: 試薬試験方法通則(2009)
- 2) JIS K 8088: 硫黄(試薬)(2010)
- 3) 日本下水道協会: 下水汚泥分析方法 -2007年版-, p132～134, 東京(2007)
- 4) 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, p131～135(2009)
- 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 -透過光測定法の適用-, 肥料研究報告, 6, 20～26 (2013)

- (5) 硫黄分全量試験法フローシート 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

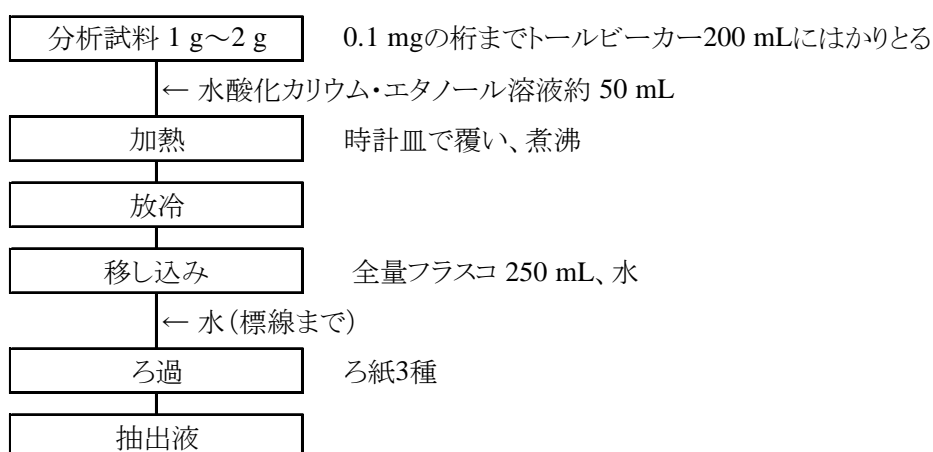


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(抽出操作)

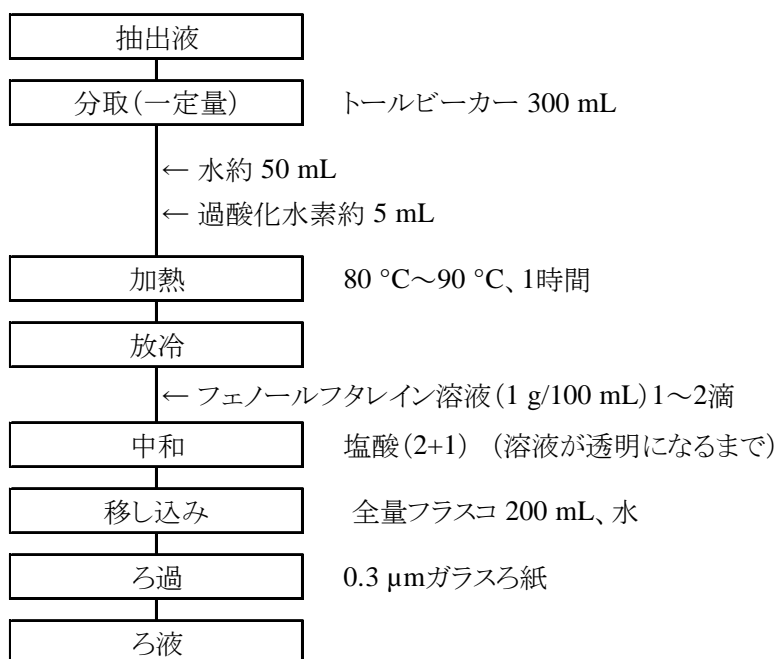


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(酸化操作)

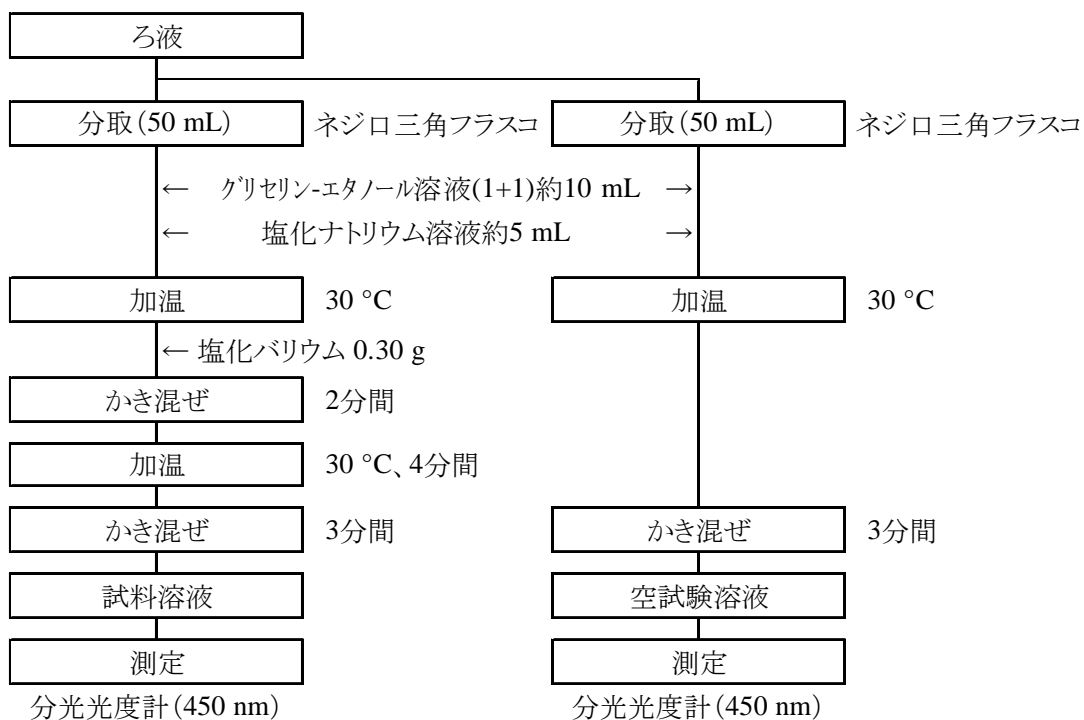


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(沈殿生成及び測定操作)