

2 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 —

杉村 靖¹

キーワード 硫黄, 硫酸, 重量法

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。平成 22 年 12 月末現在、登録されている肥料の銘柄は 22 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^{5, 6)}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。

硫酸第一鉄を主原料としている肥料中の硫黄分全量の測定法は、単一試験室における妥当性が確認されたことから⁷⁾、肥料等試験法⁸⁾に収載された。筆者は、硫黄及び硫黄化合物を主原料としている肥料中の硫黄分全量の試験法として、JIS K 8088⁵⁾に規定されている硫黄(試薬)純度の試験法(塩化バリウム法(重量法))を適用することとした。この試験法は、硫黄、硫黄化合物を溶解・酸化して硫酸イオンとした後、バリウムイオンを添加することにより、難溶性の硫酸バリウムイオンを生成させ質量を測定する方法である。また、硫酸バリウムとして定量されるため、その質量に換算係数を乗じて三酸化硫黄とすることにより硫黄分全量を求めた。なお、硫黄及び硫黄化合物を主原料としている肥料には鉱物質の材料を混合されているものもあることから、測定値に影響する不溶物質の除去方法の検討を加え、その試験法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表 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 0.2~1.0 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碎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、

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

- 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) 塩酸: JIS K 8180 に規定する試薬.
 - (4) 硝酸: JIS K 8541 に規定する試薬又は同等の品質のもの.
 - (5) 塩化バリウム溶液: 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 1,000 mL とした.
 - (6) 硝酸銀溶液: JIS K 8550 に規定する硝酸銀 2 g を水に溶かして 100 mL とした.
 - (7) 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.
 - (8) 水: 水精製装置(ADVANTEC RFD240NA)で精製した JIS K 0557 に規定する A4 相当.

表1 試験に供した試験品の一覧

試料記号	肥料内容	性状
試料1	硫黄	粉状
試料2	硫黄	粉状
試料3	硫黄及び材料の混合物	粉状
試料4	硫黄及び材料の混合物	液状
試料5	硫黄, 硫酸及び材料の混合物	粉状
試料6	硫酸及び材料の混合物	液状

3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: METTLER TOLEDO AX504, METTLER TOLEDO AB204-S
- (2) 電熱器: SURE SK-65
- (3) ホットプレート: アサヒ理化製作所 APS-500
- (4) 水浴: AS ONE IWB-100
- (5) pH 計: 堀場製作所 F-12
- (6) 磁製るつぼ
- (7) 電気炉: ADVANTEC FUW242PA
- (8) シリカゲルデシケーター

4) 測定

分析試料 1~5 g を正確(0.1 mg の桁まで)に量って, 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, 液状タイプの分析試料で硫黄分全量の含有量の少ないものについては, 定容操作を行わず全量を試料溶液とした. また, 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(硫酸バリウムの沈殿物の生成量が 0.1~0.5 g 程度となるように分取)をトールビーカ

一300 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、80～90 °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(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、電熱器又は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、塩化バリウム溶液約 2 mL を攪拌しながら過剰に加えた。その後、80～90 °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。

沈殿及びろ紙を乾燥させた後、あらかじめ恒量した磁製るつぼに沈殿を包み込むように折り曲げて入れ、電気炉で加熱し、灰化(800 °C, 2 時間)した。加熱後、シリカゲルデシケーター中に移して放冷した後、磁製るつぼをシリカゲルデシケーターから取り出し、その質量を 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(%)を算出した。

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

W_x : 灰化後の分析試料と磁製るつぼの質量(g)

W_B : 恒量した磁製るつぼの質量(g)

W_s : 採取した分析試料の質量(g)

V_1 : 試料溶液の定容量(mL)

V_2 : 試料溶液の分取量(mL)

3. 結果及び考察

1) 硫黄分全量の測定に影響する肥料中の抽出溶液からの不溶解物の除去

試料 5 について、JIS 法を用いて硫黄分全量を測定した際、抽出溶液に濁りが生じた。JIS 法は分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液で完全に溶解させると規定されているが、試料 5 の抽出溶液は不溶の材料を含有しており、この不溶解物が硫黄分全量の測定値に影響すると考えられた。このことから、硫黄分全量として 10 %相当量に調製した試料を用いて、ろ過操作の有無による硫黄分全量の測定値への影響を調査した。その結果、ろ過操作を実施しない場合では 25.96 %であったが、ろ過操作を実施した場合は 10.09 %となり、設計値に対して 101 %とほぼ満足する成績であった。また、硫黄及びその化合物に使用されている鉱物質の材料(3点)について、本法によって硫黄分全量を測定した。その結果、0.03～0.09 %と 3.4) の定量下限未満であった。

これらのことから、JIS 法にろ過操作を加えることによって不溶解物が十分に除去されることが確認され、抽出溶液に溶解しない材料を含む硫黄及びその化合物中の硫黄分全量の測定が可能となった。なお、抽出溶液が濁らない試料 1、試料 2 及び試料 6 はろ過操作を省略することが可能であった。

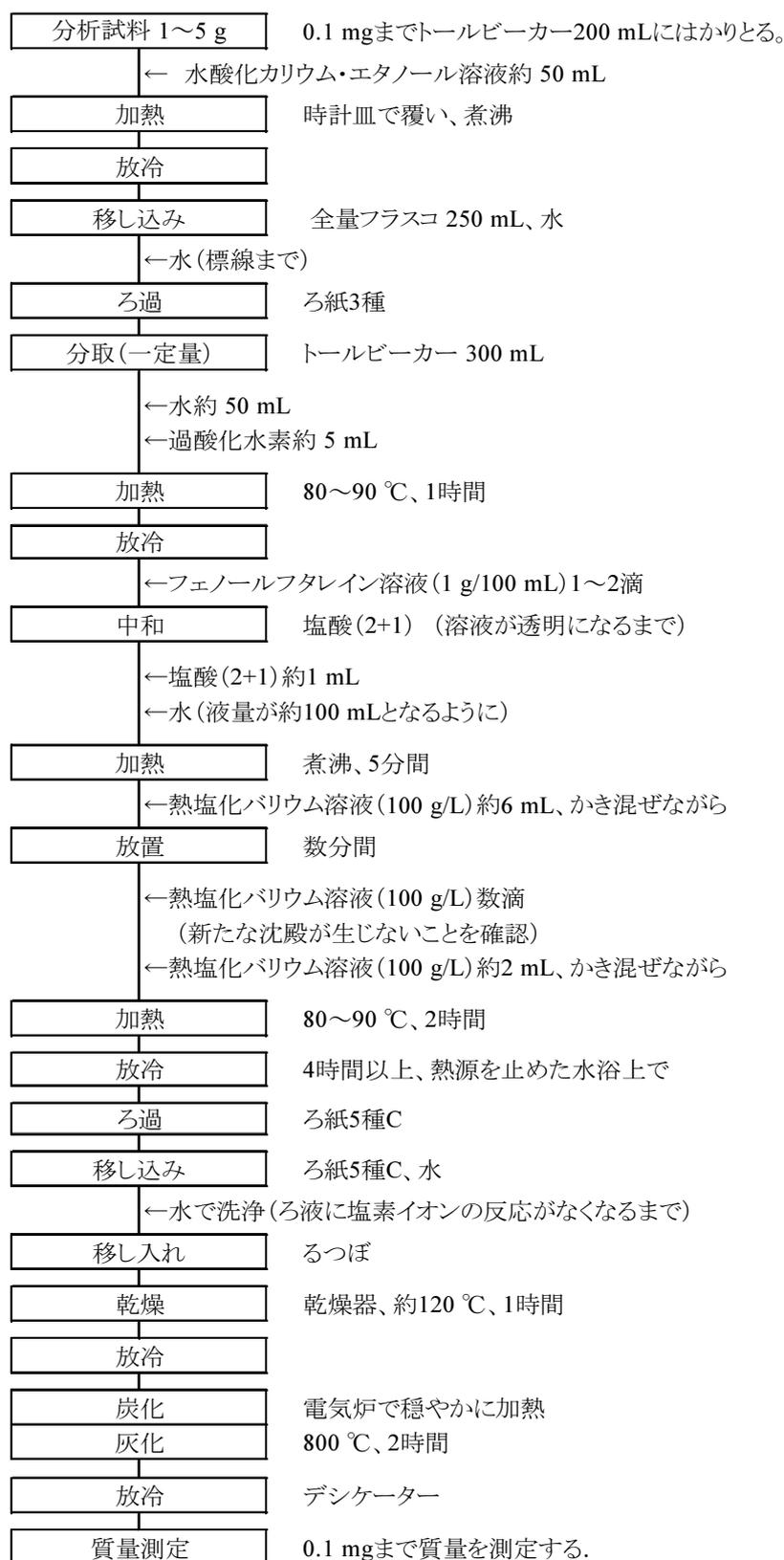


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート

2) 硫酸を主体とする液状試料の酸化操作

試料 6 に水を加えた後の過酸化水素水による酸化操作を実施した場合としない場合の硫黄分全量の測定値を表 2 に示した。試料 6 は硫黄分全量を保証する原料として硫酸のみを使用しており、全てが完全に溶

解している液状の試料であることから、過酸化水素水による酸化操作の有無による硫黄分全量の測定値に差は認められなかった。また、試料 6 に水酸化カリウム・エタノール溶液を加えた際に沈殿を生じたことから、このような内容及び性状の試料の場合は酸化操作を除いて硫酸バリウムの生成以降の操作を実施することが推奨された。

表2 溶解方法の検討結果

試料記号	酸化操作の有無	平均値 ^{a)} (%)
試料6	有	3.28
	無	3.21

a) 3点併行分析成績の平均値

3) 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た結果を表 3 に示した。硫黄分全量の平均値は 3.28～246.96 %であり、その標準偏差及び相対標準偏差は 0～0.49 % 及び 0～0.30 %であり、満足する成績であった。

表3 併行試験結果

試料記号	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
試料1	246.96	0.49	0.20
試料2	246.46	0.25	0.10
試料3	54.23	0.12	0.23
試料4	131.59	0.20	0.15
試料5	17.28	0.05	0.30
試料6	3.28	0	0

a) 3点併行分析成績の平均値

表4 定量下限確認試験の結果

試料の種類	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)	定量下限の推定 ^{b)} (%)	検出下限の推定 ^{c)} (%)
硫黄及びその化合物	0.95	0.04	0.40	0.16

a) 10点併行分析成績の平均値

b) 標準偏差×10

c) 標準偏差×2×t(n-1, 0.05)

4) 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 1 %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表 4 に示した。硫黄分全量の平均値は 0.95 %であり、その標準偏差は 0.04 %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⁹⁾ので、本法の

定量下限は 0.40 % 程度, 検出下限は 0.16 % 程度と推定された.

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 JIS K 8088 に規定されている塩化バリウム法(重量法)を検討したところ, 次の結果を得た.

JIS K 8088 に規定されている硫黄(試薬)の純度の試験法にろ過操作を加えることにより, 鉍物質の材料等の抽出液に不溶解物を含む肥料への適用が可能となった. また, 硫酸を原料とする液状肥料の場合は, 酸化操作を省略することができた. 併行試験を実施したところ, 平均値 3.28~246.96 %の範囲において, その標準偏差及び相対標準偏差は 0~0.49 %及び 0~0.30 %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 0.4 %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(参考法)に収載された⁸⁾.

謝 辞

この試験の実施において, アグロ カネショウ株式会社, サンアグロ株式会社, 株式会社ジャット, 日本農芸化学工業株式会社及び有限会社余市農産工業にはサンプルの提供及びご助言を頂きましたことについて深く感謝いたします.

文 献

- 1) 肥料取締法:昭和 25 年 5 月 1 日, 法律第 127 号, 改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号 (1999)
- 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, 改正平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1161 号 (2000)
- 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 (2000)
- 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, p.112~120 (2009)
- 5) JIS K 8088, 硫黄(試薬) (1992)
- 6) JIS M 8217, 鉄鉍石-硫黄定量方法 (1994)
- 7) 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)
- 8) 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>>
- 9) 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)

Validation of Gravimetric Analysis for Determination of Sulfur Content (as Sulfur Trioxide) in Sulfur and its Compounds as Fertilizers

Yasushi SUGIMURA¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

This paper describes a method using a gravimetric analysis for determination of sulfur content (as sulfur trioxide) in sulfur and its compounds as fertilizers. They in the sample were dissolved in ethanol containing potassium hydroxide solution, and oxidized to sulfate ion on treatment with hydrogen peroxide. The solution was added barium chloride. The precipitate of barium sulfate was separated from the solution by filtration, washed with water, and ignited at 800 degrees celsius. The sulfur content (as sulfur trioxide) was calculated from the ignition weigh of barium sulfate. The accuracy and the precision of this method were assessed from 3 replicate measurements of 6 samples. The standard deviations were from 0 to 0.60 %. On the basis of 10 replicate measurements of a sample, the limit of quantitative value (LOQ) was estimated at 0.4 %. These results indicated that this method is valid in determining sulfur content in the fertilizer.

Key words sulfur, sulfuric acid, gravimetric analysis

(Research Report of Fertilizer, 4, 9~15, 2011)