4.12.1 硫黄分全量

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($BaSO_4$)の質量を測定し、分析試料中の硫黄分全量($T\text{-}SO_3$)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(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(1): 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 に調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う(2)。

a) 分析試料 1 g～5 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。

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(3)。

c) 放冷した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

d) ろ紙 3 種でろ過し(4)、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（SO_3として 30 mg～170 mg 程度）を 300 mL トールビーカーにとる(5)。

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(6)。

c） 放冷後、フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）を 1 滴～2 滴を加え(7)、溶液の色が消失するまで塩酸（2+1）を加える(8)。

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(9)約 6 mL を混ぜながら加える(10)。

f） 数分放置した(11)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(12)。

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(6)。

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し入れる。

j） 沈殿及びろ紙を（5 種 C）水で数回洗浄する(13)。

k） 沈殿をろ紙ごとるつぼに入れる。

l） る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、るつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(14)。

n） 800 °C±5 °C で 2 時間強熱する(14)。

o） 強熱後(15)、るつぼをデシケーターに移して放冷する(16)。

p） るつぼの質量を 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_3）を算出する。

$$\text{硫黄分全量（\%（質量分率））} = (A \times 0.3431)/(W \times V_2/V_1) \times 100$$

$$= 34.31 \times A \times V_1/(W \times V_2)$$

A： **p**）における沈殿の質量(g)

W： 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）

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**） 1 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 分間～60 分間程度。

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_3）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）程度と推定された。

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[1)]	平均値[2)] (%)[8)]	平均値[3)] (%)[8)]	s_r[4)] (%)[8)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[8)]	RSD_R[7)] (%)
硫黄資材 a	8(2)	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4
硫黄資材 b	10(0)	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8
硫黄資材 c	9(1)	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4
硫黄資材 d	8(2)	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3
硫酸資材 e	8(2)	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6
硫酸資材 f	9(1)	2.89	1.157	0.001	0.1	0.010	0.9

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）

2） 三酸化硫黄（SO_3）としての総平均値（n=有効試験室数×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。

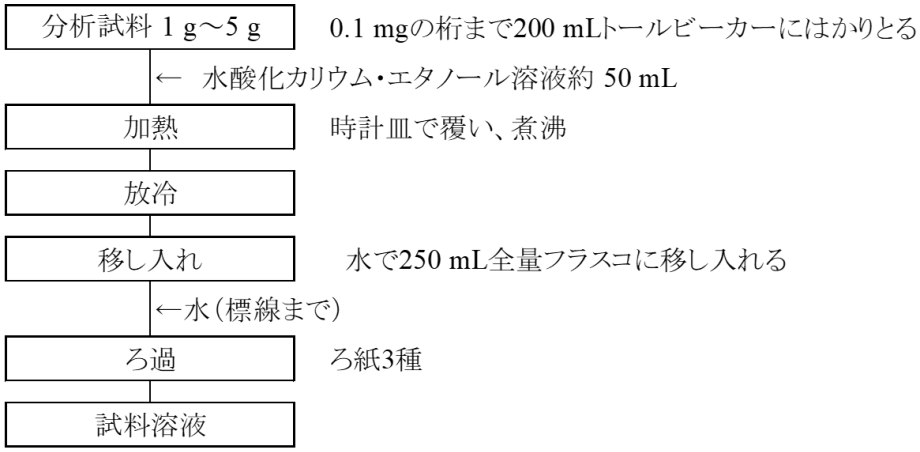


図1　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（抽出操作）

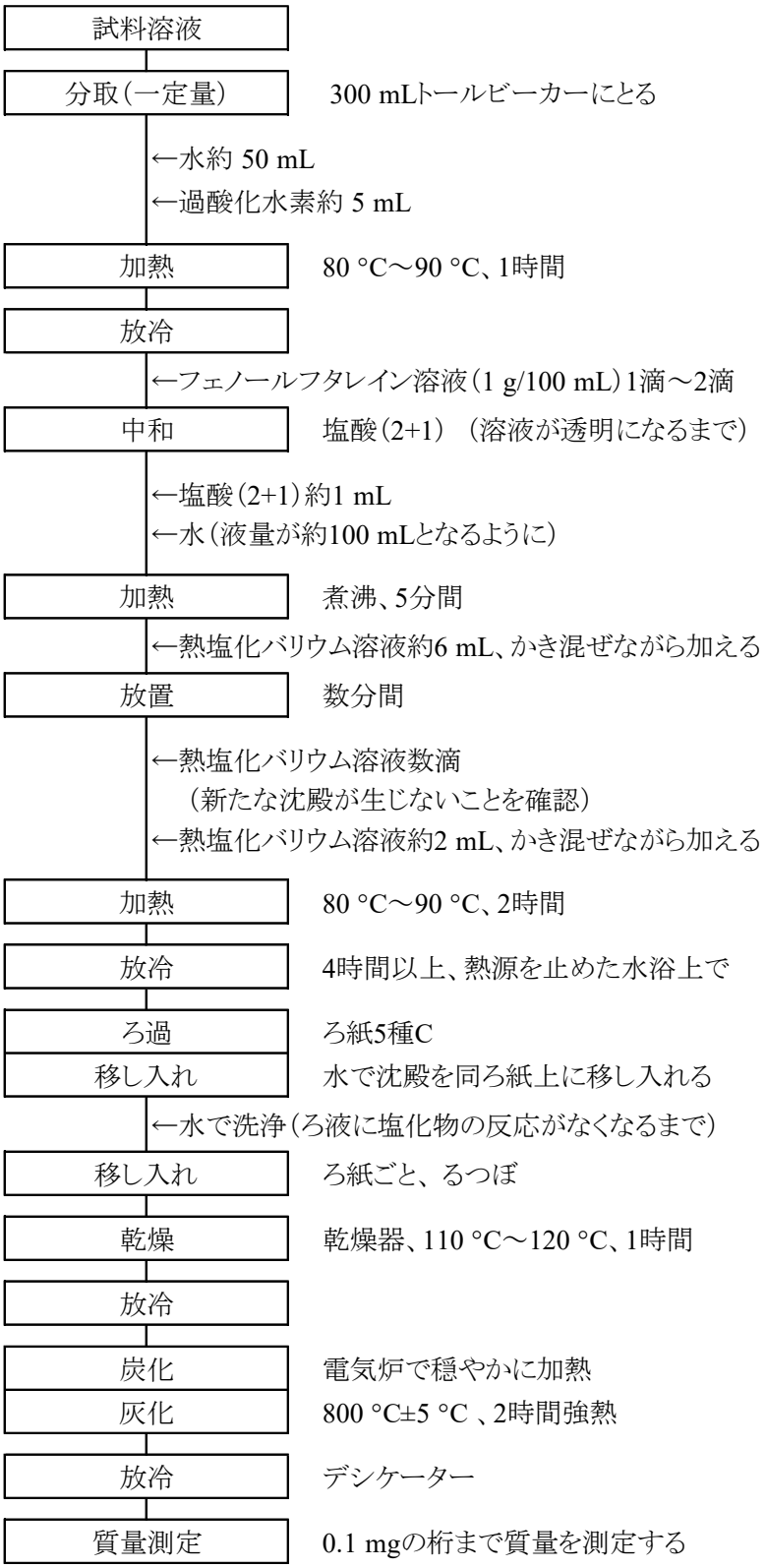


図2　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（測定操作）