4.12.1 硫黄分全量

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($BaSO_4$)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全量(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(H_2O_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) グリセリンーエタノール溶液(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(1): 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 500 μm～710 μm の間に入る大きさのもの。

h) 硫酸塩標準液(SO_3 2000 μg/mL)(1): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムを予め 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後、4.3531 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

i) 硫酸塩標準液(SO_3 20 μg/mL～100 μg/mL): 硫酸塩標準液(SO_3 2000 μg/mL)2 mL～10 mL を 200 mL 全量フラスコに段階的にとり、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±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(2)。

a) 分析試料 1 g～2 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)、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_3 として 5 mg～200 mg の量）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） 放冷後、200 mL 全量フラスコに水で移し入れ、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 100 mL ネジ口三角フラスコにとる。

b） ネジ口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 100 mL ネジ口三角フラスコを用いて **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_3 20 μg/mL～100 μg/mL）50 mL をそれぞれ 100 mL ネジ口三角フラスコにとり、（**4.3**）**b**）～**f**）の操作を行って SO_3 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 100 mL ネジ口三角フラスコに水 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[(9)(10)]。

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_3）量を求め、分析試料中の硫黄分全量（T-SO_3）を算出する。

注（**9**） 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。

（**10**） 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_3 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_3）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）程度と推定された。

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。

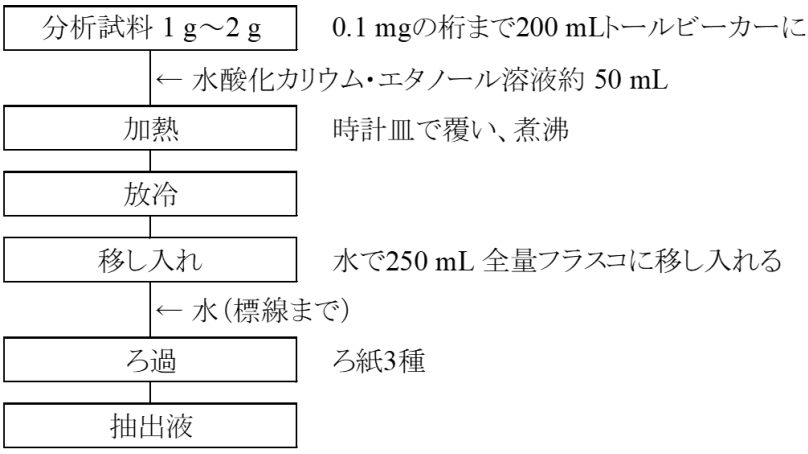


図1　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（抽出操作）

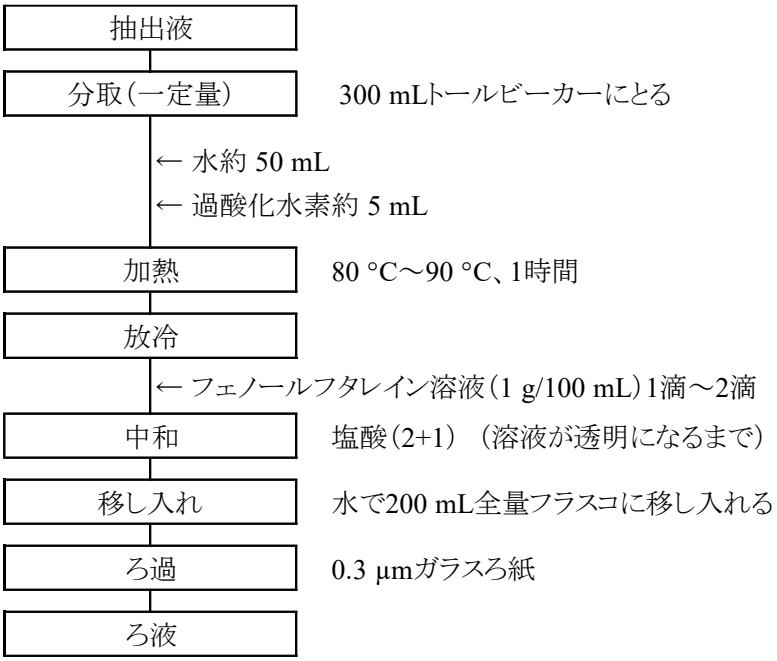


図2　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（酸化操作）

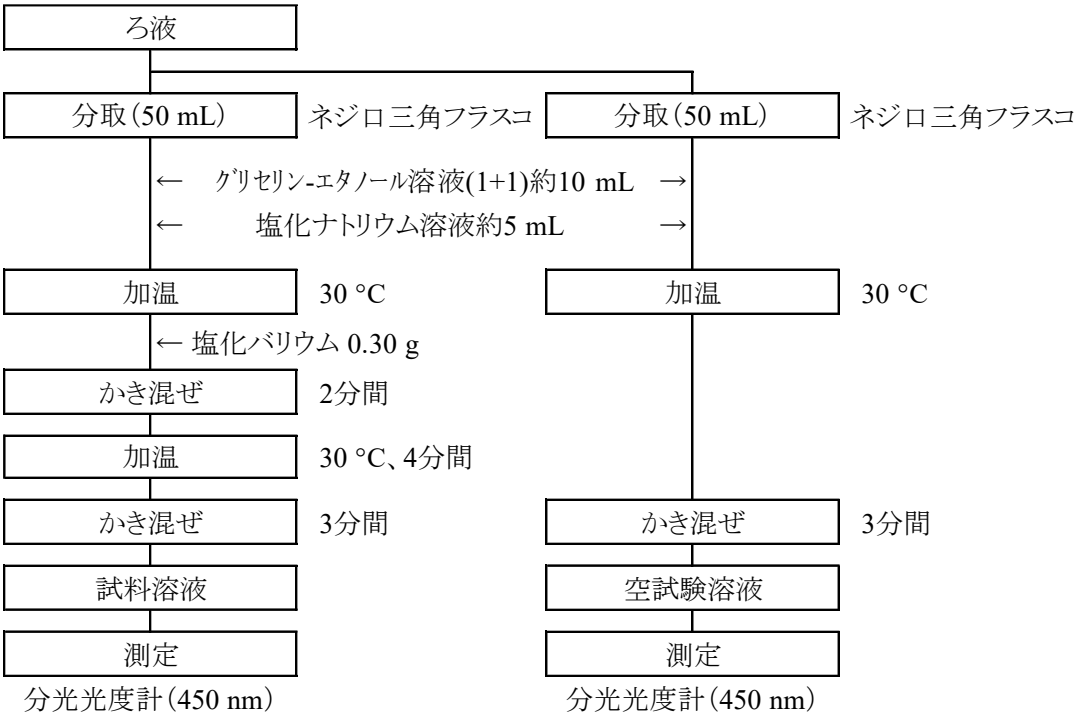


図3　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（沈殿生成及び測定操作）