4.12.2 可溶性硫黄

4.12.2.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.12.2.a-2021 又は S-S.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて硫酸イオンを抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)に導入し、イオン交換カラムで分離した後、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中の硫酸イオン(SO_4^{2-})を求め、塩酸(1+23)可溶性硫黄(可溶性硫黄(S-S))を算出する。なお、この試験法の性能は**備考 6** に示す。また、使用するカラムや測定条件及び IC クロマトグラムの一例を附属書 D1 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 A4 の水。

b) 炭酸ナトリウム: JIS K 8625 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 炭酸水素ナトリウム: JIS K 8622 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 溶離液(1): 使用するカラムに対応した組成の溶離液を調製する。イオンクロマトグラフの溶離液に使用する場合は、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。

e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 μg/mL)。

g) 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 50 μg/mL)(1): 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 μg/mL)の一定量を全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

h) 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 2 μg/mL～5 μg/mL)(1): 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 50 μg/mL)4 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

i) 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 0.2 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 5 μg/mL)4 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. 溶離液には、炭酸塩緩衝液と水酸化物系溶液がある。炭酸ナトリウム 0.191 g 及び炭酸水素ナトリウム 0.143 g を水に溶かして 1000 mL 全量フラスコで調製した炭酸塩緩衝液は約 pH 10 となり、この炭酸塩緩衝液 1000 mL 中には炭酸ナトリウム 1.8 mmol 及び炭酸水素ナトリウム 1.7 mmol を含む。

また、溶離液自動調製システムを用いて溶離液を調製する方法もあり、使用する原液は EGC-KOH 等の名称で市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 垂直往復振り混ぜ機: 200 mL 共栓三角フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜできるもの。

b) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。

c) イオンクロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 4.0 mm 以上、長さ 7.5 mm 以上、粒径 3.5 μm 以上に第 4 級アンモニウム基、第 4 級アル

キルアミン類又は第 4 級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したもの[3]。

2） **カラム槽**

3） **サプレッサー**： 陽イオン交換膜又は樹脂を用いたものであること。

4） **検出部**： 電気伝導度検出器。

d） **メンブレンフィルター**： 孔径 0.45 μm 以下、親水性 PTFE 製

備考 2. 炭酸塩緩衝液を溶離液とするカラムは Shodex IC SI-90 4E、TSKgel SuperIC-Anion HS、PCI-205、IonPac AS22、Shim-pack IC-SA2 等の名称で、水酸化物系溶液を溶離液とするカラムは IonPac AS20 等の名称で市販されている。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 塩酸（1+23）100 mL を加え、垂直往復振り混ぜ機を用いて毎分 300 往復（振幅 40 mm）で約 10 分間振り混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる[2]。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 10 分間遠心分離し[3]、上澄み液を抽出液とする。

e） 抽出液の一定量をとり、溶離液又は水で 100 倍に希釈する[4] [5]。

f） メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm 以下）でろ過し、試料溶液とする。

注（**2**） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないものを用いてもよい。

（**3**） ローター半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**4**） 検量線を越える場合には 100 倍以上で希釈する。

（**5**） 予め試料溶液がカラムの適用 pH 範囲内であることを確認すること。

備考 3. 溶離液に炭酸塩緩衝液を用いるカラムでは、適用 pH 範囲が限定されていることから、（**4.1**）**e**）の操作では溶離液を用いて希釈した方がよい。

備考 4. （**4.1**）**f**）の操作に代えて、希釈液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管[4]に 1.5 mL 程度とり、遠心力 8000×*g* ～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、サプレッサー法を用い JIS K 0127 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフの操作方法による。

a） **イオンクロマトグラフの測定条件**： 測定条件の一例を附属書 D1 の表 1 に示す。実際の測定条件は使用する機器やカラム等に合わせて附属書 D1 を参考に以下の項目を設定する。

1） **カラム**： 第 4 級アンモニウム基、第 4 級アルキルアミン類又は第 4 級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したイオン交換カラム

2） **カラム槽温度**： 25 °C～40 °C

3） **溶離液**： 炭酸塩緩衝液又は水酸化物系溶液

4） **流量**： 0.8 mL/min～1.5 mL/min

5）検出器：電気伝導度検出器

備考 5. カラム槽温度、溶離液、流量及び注入量等は使用するカラムの性能に合わせて設定する。

b）検量線の作成

1） 各検量線用標準液 20 μL(6)をイオンクロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又はピーク高さを求める。

2） 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積又はピーク高さとの検量線を作成する(7)。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

注（6） 注入量は使用するカラムに応じて変更する。

（7） 腐植酸加里肥料及びこれを含む肥料については測定条件によってピーク形状が変形している場合があるため、ピーク高さで算出すること。

c）試料の測定

1） 試料溶液 20 μL を **b）1）**と同様に操作する。

2） ピーク面積又はピーク高さから検量線より硫酸イオン濃度を求め、分析試料中の硫酸イオン（SO_4^{2-}）を算出する(7)。

3） 次の式によって可溶性硫黄（S-S）を算出する。

分析試料中の可溶性硫黄（S-S）（%（質量分率））
$= A \times (MW_1/MW_2)$
$= A \times 0.3338$

A：分析試料中の硫酸イオン（SO_4^{2-}）（%（質量分率））
MW_1：硫黄の原子量（32.07）
MW_2：硫酸イオンの分子量（96.07）

備考 6. 真度評価のため、硫酸アンモニア（1 点）、硫酸グアニル尿素（1 点）、過りん酸石灰（1 点）、重過りん酸石灰（1 点）、硫酸加里（1 点）、化成肥料（1 点）、硫酸苦土肥料（2 点）、腐植酸苦土肥料（1 点）、混合苦土肥料（1 点）、硫酸マンガン肥料（1 点）、指定配合肥料（1 点）、石こう（1 点）、10 %調製試料（1 点）を用いて塩酸（1+23）で抽出した本法（6.10.1.a-2021）による分析値（y_i：3.90 %（質量分率）～73.09%（質量分率））及び肥料等試験法（2020）の 6.10.1.a イオンクロマトグラフ法（6.10.1.a-2020）による分析値（x_i）を比較した結果、回帰式は y=1.001x+0.423 であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。

硫酸加里及び重過りん酸石灰を用いた反復実験で得た分析値について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を推定した結果を表 1 に示す。また、室間再現精度を推定するために国際的に標準とされる共同試験を実施して得られた分析値を用いて統計解析した結果を表 2 に示す。

また、この試験法の定量下限は硫酸イオン（SO_4^{2-}）として 0.2 %（質量分率）程度と推定された。

なお、この試験法の妥当性評価は硫酸イオン（SO_4^{2-}）による評価である。

表1　可溶性硫黄の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数[1)] T	平均値[2)] (%)[3)]	併行精度		中間精度	
			s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)
硫酸加里	5	56.69	0.66	1.16	0.97	1.71
重過りん酸石灰	5	3.74	0.03	0.76	0.05	1.33

1) 2点併行分析を実施した日数
2) 平均値（n=日数（T）×併行数(2)）
3) 質量分率
4) 併行標準偏差
5) 併行相対標準偏差
6) 中間標準偏差
7) 中間相対標準偏差

表2　室間共同試験の結果から推定した併行精度及び室間再現精度

試料名	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	併行精度		室間再現精度	
			s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
硫酸アンモニア	9(1)	71.77	2.14	3.0	2.81	3.9
石こう	9(1)	48.80	0.61	1.3	1.35	2.8
化成肥料1	10(0)	32.96	0.49	1.5	1.89	5.7
化成肥料2	9(1)	15.99	0.38	2.4	1.34	8.4
重過りん酸石灰	9(1)	3.64	0.05	1.4	0.35	9.7
化成肥料3	10(0)	1.90	0.07	3.8	0.27	14.3

1) 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）
2) 平均値(n=有効試験室数×試料数(2))
3) 質量分率
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

参考文献

1） 坂井田里子, 小塚健志, 白井裕治： イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 50~64 (2020)

2） 平田絵理香： イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオン分析における抽出方法の改良, 肥料研究報告, **14**, 79~86 (2021)

3） 平田絵理香, 野崎友春, 白井裕治： 硫酸イオンの分析法の性能評価　－室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **14**, 87~98 (2021)

（5） 可溶性硫黄試験法フローシート 肥料中の可溶性硫黄試験法のフローシートを次に示す。

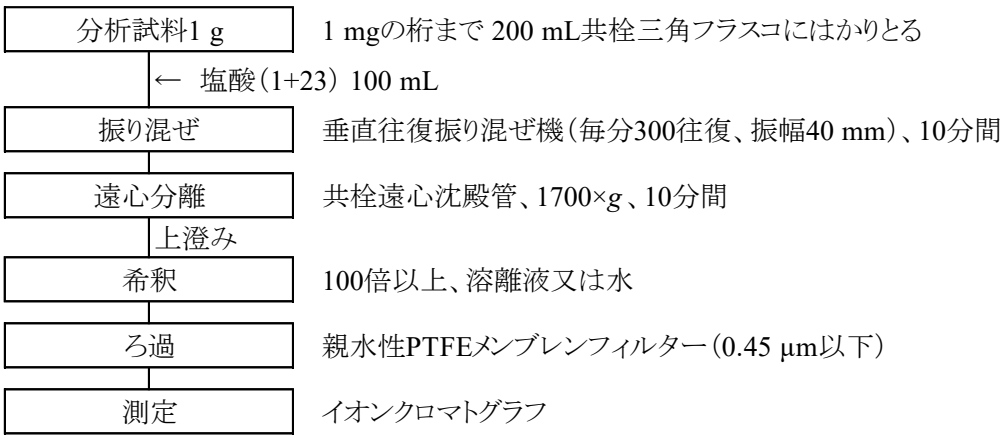


図　肥料中の可溶性硫黄試験法フローシート