6.2 塩素

6.2.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は硫酸加里、重炭酸加里、硫酸加里苦土、魚かす粉末、魚かす、堆肥に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 6.2.a-2017 又は Cl.a-1 とする。

分析試料に水を加えて塩化物イオンを抽出し、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、分析試料中の塩素(Cl)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** 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) 1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液: イオンクロマトグラフィー用のもの。

c) フタル酸: 純度 98 %(質量分率)以上の試薬。

d) 6-アミノヘキサン酸(1): 純度 97 %(質量分率)以上の試薬。

e) フェニルボロン酸: 純度 97 %(質量分率)以上の試薬。

f) 塩化物イオン標準液(Cl⁻ 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな塩化物イオン標準液(Cl⁻ 1000 μg/mL)。

g) 塩化物イオン標準液(Cl⁻ 100 μg/mL)(2): 塩化物イオン標準液(Cl⁻ 1000 μg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

h) 検量線用塩化物イオン標準液(Cl⁻ 5 μg/mL～50 μg/mL)(2): 塩化物イオン標準液(Cl⁻ 100 μg/mL)5 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

i) 検量線用塩化物イオン標準液(Cl⁻ 1 μg/mL～2 μg/mL)(2): 検量線用塩化物イオン標準液(Cl⁻ 20 μg/mL)5 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

j) サプレッサー法用溶離液(2): 1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液 6.4 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、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(2)。

k) ノンサプレッサー法用溶離液(2): フタル酸 0.349 g、6-アミノヘキサン酸 0.380 g、フェニルボロン酸 0.732 g を 1000 mL 全量フラスコにとり、水約 500 mL 加えて溶かし標線まで水を加え、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(3)。

注(1) 別名 6-アミノ-*n*-カプロン酸ともいう。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 事前に 10 倍濃度液を調製し、その都度 10 倍希釈して使用してもよい。

備考 1. (2)の塩化物イオン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな塩化物イオン標準液(Cl⁻ **100 μg**/mL)を用いて検量線用塩化物イオン標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) マグネチックスターラー

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**： サプレッサー法に使用する場合、内径 4.0 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm に第 4 級アンモニウム基を結合したポリビニルアルコール系多孔質粒子を充填したもの(4)。
ノンサプレッサー法に使用する場合、内径 4.6 mm、長さ 100 mm に第 4 級アンモニウム基を結合した親水性ポリメタクリレート系ゲルを充填したもの(5)。

2） **カラム槽**： カラム槽温度を 40 °C に調節できるもの。

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

注（**4**） Shodex IC SI-52 4E 等の名称で市販されている。

（**5**） Shodex IC NI-424 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） 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

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。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(6)、上澄み液を抽出液とする。

e） 抽出液の一定量をとり、水で正確に 20 倍希釈する(7)。

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（**6**） 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。

（**7**） 検量線を越える場合には 20 倍以上で希釈する。

備考 2. （**4.1**）**c**）及び **d**）の操作に代えて、ろ紙 3 種を用いてろ過し、ろ液を抽出液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、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**： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

aa） **サプレッサー法**

1） **カラム**： 第 4 級アンモニウム基を結合したポリビニルアルコール系多孔質粒子カラム（内径 4 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C

3） **溶離液**： （**2**）**j**）により調製したもの。

4） **流量**： 0.8 mL/min

5） **注入量**： 20 μL

6） **検出器**： 電気伝導度検出器

ab） **ノンサプレッサー法**

1） **カラム**： 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性ポリメタクリレート系ゲルカラム（内径 4.6 mm、長さ 100 mm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C

3） **溶離液**： （**2**）**k**）により調製したもの。

4） **流量**： 1.0 mL/min

5） **注入量**： 20 µL

6） **検出器**： 電気伝導度検出器

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用標準液 20 µL 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との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

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） ピーク面積から検量線より塩化物イオン濃度を求め、分析試料中の塩素（Cl）を算出する。

備考 3. 硫酸加里、硫酸加里苦土、重炭酸加里、牛ふん堆肥及び魚かす粉末に塩素として 1.8 %（質量分率）～33.4 %（質量分率）の塩化ナトリウムを添加した試料を用いてサプレッサー法で添加回収試験を行った結果、33.4 %（質量分率）、10 %（質量分率）～13.4 %（質量分率）及び 1.8 %（質量分率）～9.1 %（質量分率）の塩素としての添加レベルで平均回収率は 100.8 %、98.6 %～101.1 %及び 96.2 %～103.2 %であり、ノンサプレッサー法では 100.2 %、96.4 %～97.2 %及び 93.3 %～101.4 %であった。

精度の評価のため、硫酸加里、硫酸加里苦土、重炭酸加里、牛ふん堆肥及び魚かす粉末を用いた日を変えての分析結果について、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算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 %（質量分率）程度と推定された。

表1　塩素の日を変えた試験成績の解析結果

測定方法	試料名	日数[1] T	平均値[2] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
サプレッサー法	硫酸加里	5	9.93	0.01	0.1	0.03	0.3
	魚かす粉末	5	6.13	0.03	0.5	0.07	1.1
ノンサプレッサー法	硫酸加里	5	4.86	0.01	0.2	0.08	1.7
	硫酸加里苦土	5	4.89	0.02	0.4	0.06	1.2
	重炭酸加里	5	4.85	0.02	0.4	0.06	1.3
	牛ふん堆肥	5	13.15	0.04	0.3	0.16	1.2

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

参考文献

1） 坂井田里子, 藤田真理子, 白井裕治: イオンクロマトグラフ（IC）法による肥料中の塩素の測定, 肥料研究報告, **8**, 50~60 (2015)

（**5**） **塩素試験法フローシート**　肥料中の塩素試験法のフローシートを次に示す。

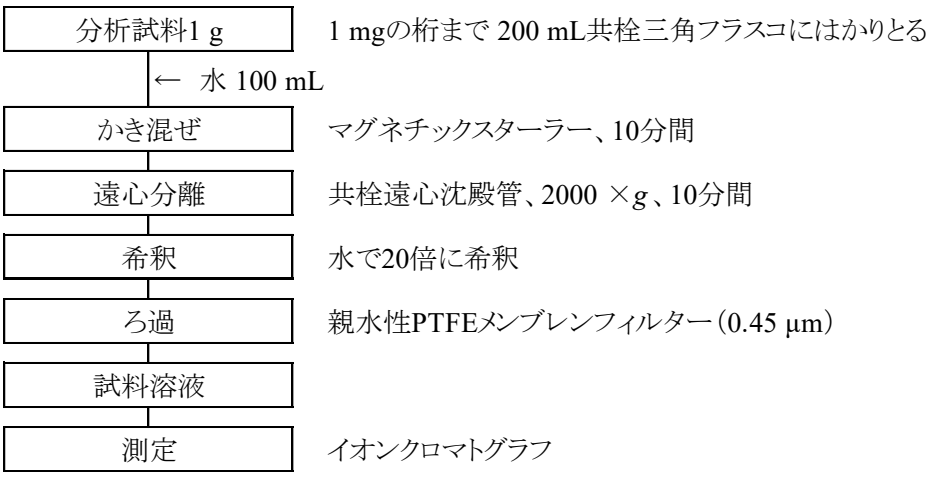
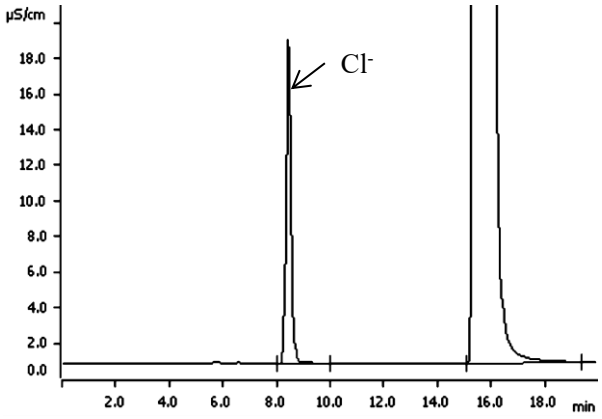
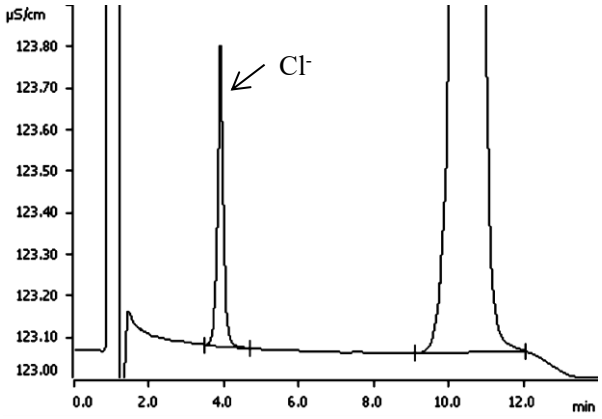


図　肥料中の塩素試験法フローシート

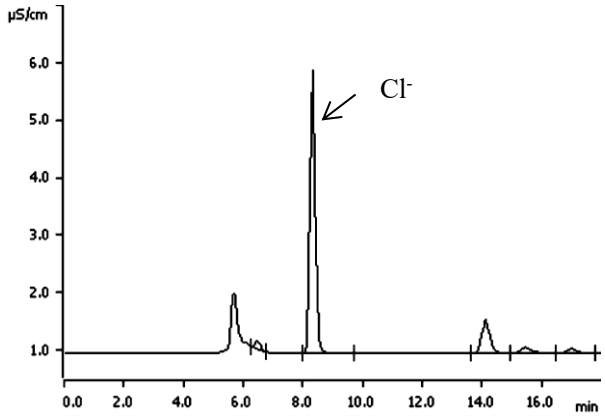
参考 試料溶液(硫酸加里苦土及び魚かす粉末)の IC クロマトグラム例を次に示す。



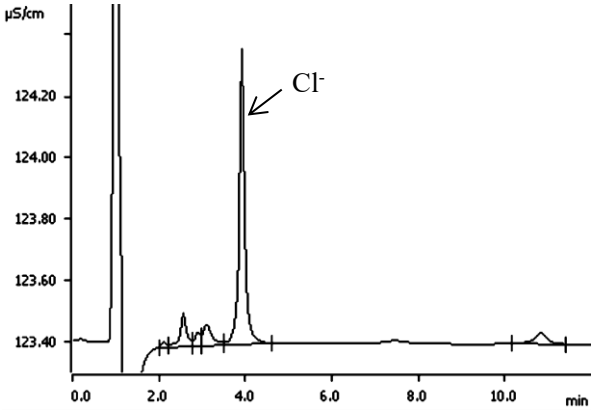
（A） 硫酸加里苦土のクロマトグラム
（サプレッサー法）



（B） 硫酸加里苦土のクロマトグラム
（ノンサプレッサー法）



（C）魚かす粉末のクロマトグラム
（サプレッサー法)



（D）魚かす粉末のクロマトグラム
（ノンサプレッサー法)

参考図 塩化物イオンの IC クロマトグラム
（ピーク: 1.塩化物イオン(Cl^-)）