

6.10 硫酸

6.10.1 硫酸イオン

6.10.1.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 D であり、その記号は 6.10.1.a-2020 又は SO₄.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+35)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(SO₄²⁻)を求める。なお、この試験法の性能は備考 1 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) 炭酸塩緩衝液⁽¹⁾⁽²⁾: 炭酸ナトリウム溶液 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 とする。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(SO₄²⁻ 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな硫酸イオン標準液(SO₄²⁻ 1000 mg/L)。
- g) 硫酸イオン標準液(SO₄²⁻ 50 μg/mL)⁽¹⁾: 硫酸イオン標準液(SO₄²⁻ 1 mg/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(SO₄²⁻ 2 μg/mL~5 μg/mL)⁽¹⁾: 硫酸イオン標準液(SO₄²⁻ 50 μg/mL) 4 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL 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(SO₄²⁻ 0.2 μg/mL~1 μg/mL)⁽¹⁾: 検量線用硫酸イオン標準液(SO₄²⁻ 5 μg/mL) 4 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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。

(2) 炭酸塩緩衝液は、pH 6.9±pH 0.2 となる。炭酸塩緩衝液 1 L 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。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 振とう機
- 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、粒径 3.5 μm に第 4 級アンモニウム基又は第 4 級アルカノールアミン類を結合した多孔質粒子を充填したもの⁽²⁾。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 25~45°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(2) Shodex IC SI-90 4E 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 塩酸(1+35) 100 mL を加え、振とう機を用いて約 300 往復/分(振幅 40 mm)で約 10 分間振とうする。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる⁽³⁾。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 10 分間遠心分離し⁽⁴⁾、上澄み液を抽出液とする。
- e) 抽出液の一定量をとり、炭酸塩緩衝液で 100 倍に希釈する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。
- 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(3) 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。

- (4) ローター半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。
- (5) 検量線を越える場合には 100 倍以上で希釈する。
- (6) あらかじ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。

(4.2) **測定** 測定は、サブレッサー法を用い 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**：測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 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 9 μm)
- 2) **カラム槽温度**：25 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**：炭酸塩緩衝液
- 4) **流量**：1.0 mL/min
- 5) **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(7) 検量線用標準液の濃度とピーク面積またはピーク高さとの関係が曲線になる場合は二次関数での検量線とする。

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⁽⁸⁾。

注(8) 腐植酸加里肥料及びこれを含む肥料については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。

備考 1. 真度の評価のため、調製肥料 6 点を用いて添加回収試験を行った結果、73 % (質量分率)、40 % (質量分率)、20 % (質量分率)、10 % (質量分率)、5 % (質量分率) 及び 1 % (質量分率) の硫酸イオンとしての添加レベルで平均回収率は 98.7 %、98.2 %、97.5 %、100.5 %、94.9 %、103.5 % であった。

精度の評価のため、重過りん酸石灰、硫酸苦土肥料、化成肥料、指定配合肥料及び石こうを用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 % (質量分率) 程度である。

表1 硫酸イオンの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
硫酸苦土肥料	5	56.8	0.5	0.8	0.7	1.3
石こう	5	47.2	0.4	0.8	0.8	1.8
指定配合肥料	5	27.3	0.2	0.8	0.5	1.7
化成肥料	5	9.09	0.03	0.3	0.10	1.2
重過りん酸石灰	5	3.62	0.02	0.5	0.08	2.1

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(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

(5) 試験法フローシート 肥料中の硫酸イオン試験法のフローシートを次に示す。

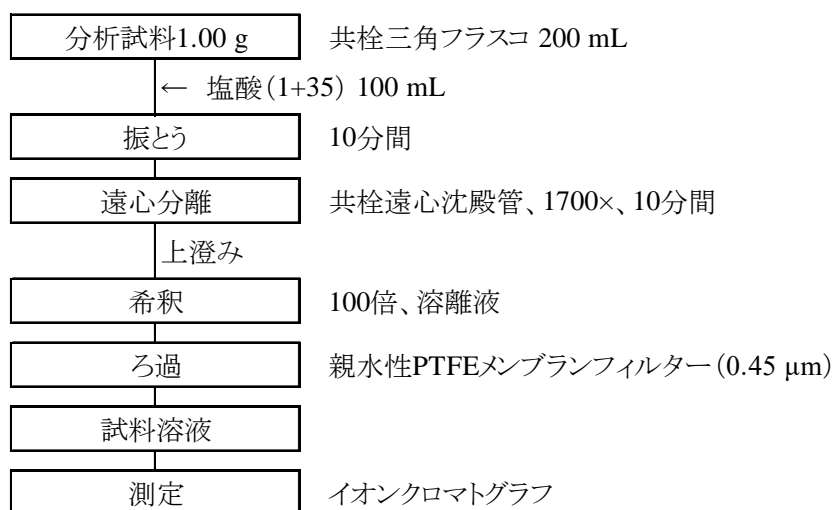
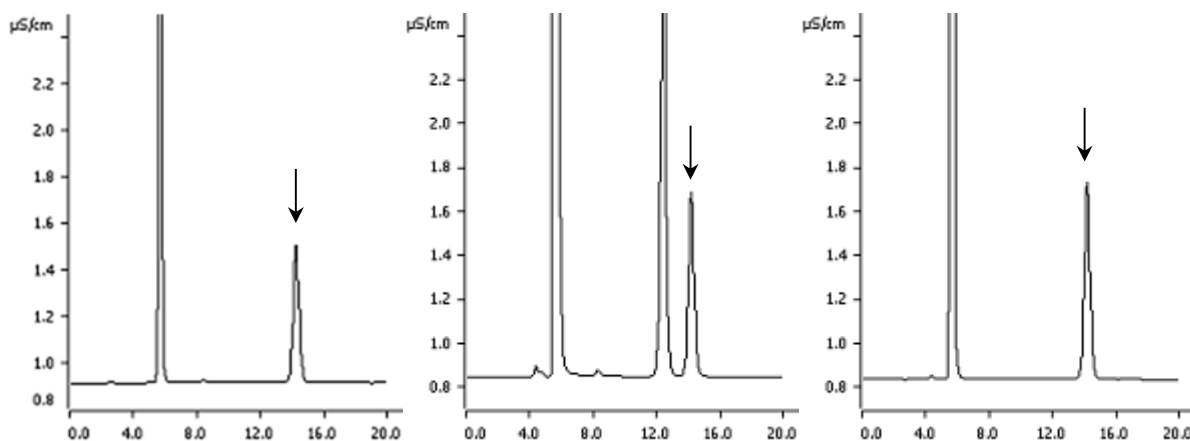


図1 肥料中の硫酸イオン試験法フローシート

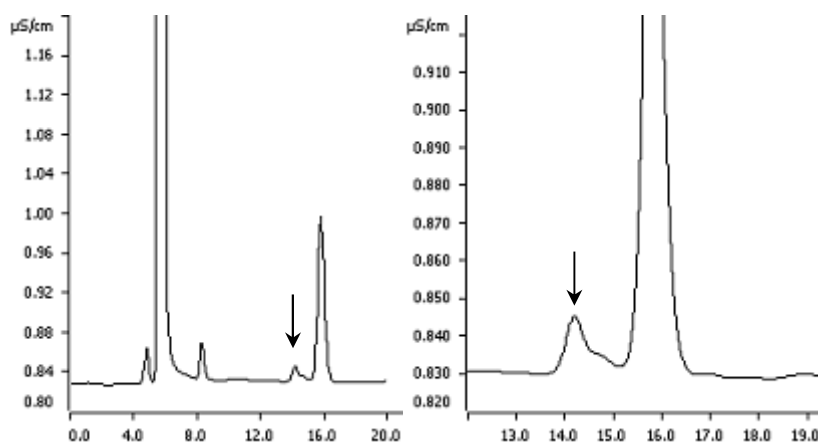
参考 試料溶液の IC クロマトグラムを次に示す。



(A) 硫酸アンモニアの
クロマトグラム

(B) 化成肥料の
クロマトグラム

(C) 石こうの
クロマトグラム



(D) 腐植酸加里肥料の
クロマトグラム

(E) 腐植酸加里肥料の
クロマトグラム(拡大)

参考図 硫酸イオンの IC クロマトグラム
(矢印: 硫酸イオン(SO₄²⁻))

6.10.2 硫酸塩

肥料分析法(1992年版)の5.29.2 硫酸塩の分析法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所：肥料分析法(1992年版), p.145~147, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.285~286, 養賢堂, 東京(1988)