

3 硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定

杉村 靖¹, 井塚進次郎²

キーワード 硫黄, 硫酸第一鉄, 滴定法

1. はじめに

平成 11 年 7 月に肥料取締法が改正¹⁾され, それまで特殊肥料等に指定されていた硫黄及びその化合物は, 公定規格²⁾が設定された. また, 硫黄及びその化合物は, 農林水産省告示³⁾により, 硫黄分全量の表示が義務づけられており, その成分量は, 硫黄燃焼法, 塩化バリウム法等により定量された三酸化硫黄と記載されている. 平成 21 年 12 月末現在, 硫黄及びその化合物として登録されている肥料の銘柄は 20 件である. 硫黄及びその化合物は, 硫黄, 硫酸, 硫酸第一鉄, 亜炭等を原料として, 単体若しくは 2 種以上の原料を混合して製造されている. また, 粒状化促進材及び組成均一化促進材などの材料を添加したものもある. また, 硫黄及びその化合物は, 主要な成分としての硫黄分全量が 1~249 % (単体硫黄の理論値)と幅広い範囲の製品が流通している. JIS 規格^{4, 5)}においては, 製品毎に純度試験, 硫黄試験等が規定されており, 生産事業場においては製品に適した方法を選択して試験を実施している.

筆者らは, 硫黄及びその化合物のうち, 硫酸第一鉄を主原料としている肥料(硫黄との混合品は除く)中の硫黄分全量の測定について, JIS K 8978⁴⁾に規定されている硫酸鉄(II)七水和物(試薬)の純度の試験法(滴定法)の適用の可否を検討したので, その概要を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の採取及び調製

硫酸第一鉄(単体)2 点, 硫酸第一鉄(副産物)1 点及び硫酸第一鉄(液状)1 点を収集し, 試薬(硫酸第一鉄七水和物 1 点)と共に分析に供した.

試料 0.5~1.0 kg を採取し, ビニール袋(液状タイプのものについてはプラスチックボトル)に入れて密封し, 分析時まで保存し, 目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉碎して分析用試料を調製した. なお, 液状のものについては, そのまま分析に供した.

2) 試薬

(1) 硫酸(1+5): JIS K 8951 に規定する硫酸又は同等の品質のものを用いて調製した.

(2) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級試薬又は同等の品質のもの.

(3) 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液: JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.16 g を水約 800 mL に溶かして煮沸し, 水を加えて 1,000 mL とし 1~2 日放置する. 更に, 漏斗型ガラスろ過器(G4)でろ過して着色瓶に貯蔵した. 使用に際して JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムを用いて標定をした. 又は市販の同等の品質のもの(容量分析用)を用いた.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

d) 水: JIS K 0557 に規定する A3 相当.

3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: METTLER TOLEDO 製 AB204-S
- (2) 褐色ビュレット
- (3) マグネチックスターラー: IKA 製 Lab Disc

4) 測定

分析試料 0.5~1 g を 0.1 mg の桁まで量ってトールビーカー 200 mL に入れ, 水 50 mL 及び硫酸 (1+5) 15 mL を加えて溶かした. リン酸 1 mL を加えた後, 褐色ビュレットを用いて 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定した(図 1). 別に, 同一条件で空試験を行い, 滴定量を補正した.

次の式によって分析試料中の硫黄分全量(%)を算出した.

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%) &= (5 \times 0.02 \times f \times (V_1 - V_2) / 1000 \times 80.064) / W \times 100 \\ &= ((V_1 - V_2) \times f) / W \times 0.80064 \end{aligned}$$

W: 採取した分析試料の質量(g)

V₁: 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量 (mL)

V₂: 空試験の滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量 (mL)

f : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

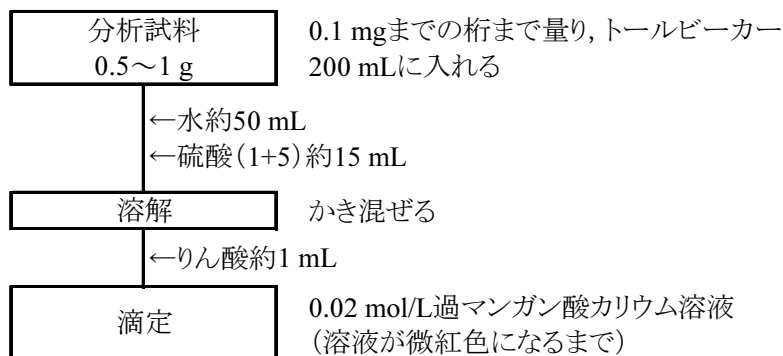


図1 硫黄分全量試験法フローシート

3. 結果及び考察

1) 分析試料採取量の検討

分析試料採取量を 0.5~1 g の間で段階的に量り, 本法に従って硫黄分全量を測定した結果を表 1 に示した. 平均値は 44.73~44.76 % で, それらの標準偏差は 0.005~0.02 % であり, 試料採取量を変えてもその測定値に有意な差はなかった. JIS K 8978 及び第十五改正日本薬局方⁶⁾では分析試料は 1 g 及び約 0.7 g と規定されているが, 分析試料の採取量 0.5 g においても同等の精確さが得られた.

表1 試料採取量の検討結果

試料の種類	採取量 (g)	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)
	0.50	44.73	0.02
硫酸第一鉄(副産物)	0.75	44.76	0.005
	1.00	44.74	0.01

a) 3点併行分析成績の平均値

2) 併行試験成績

2.4)の方法により併行精度を確認するため、4銘柄の肥料及び試薬の硫酸第一鉄を用いて3点併行試験を実施した結果を表2に示した。平均値は5.57~44.74%であり、その標準偏差は0.01~0.04%であった。

表2 併行試験結果

試料の種類	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)
硫酸第一鉄(単体)	28.97	0.02
硫酸第一鉄(単体)	29.51	0.02
硫酸第一鉄(液状)	5.57	0.04
硫酸第一鉄(副産物)	44.74	0.01
硫酸第一鉄(試薬)	29.09	0.02

a) 3点併行分析成績の平均値

3) 定量下限の確認

硫酸第一鉄(試薬)を水に溶かして硫黄分全量として1%相当量に調製した試料について、10点併行試験を実施して得られた結果を表3に示した。平均値は1.02%であり、その標準偏差は0.004%であった。定量下限は標準偏差×10、また、検出下限は標準偏差×2×t(n-1,0.05)として示されるので、本法の定量下限及び検出下限は0.04%程度及び0.02%程度と推定された。流通している硫酸第一鉄を原料とした肥料の含有量は5~45%であり、本法は十分な定量下限を有していることが確認された。

表3 定量下限確認試験の結果

試料の種類	平均値 ^{a)} (%)	標準偏差 (%)	定量下限の推定 ^{b)} (%)	検出下限の推定 ^{c)} (%)
硫酸第一鉄	1.02	0.004	0.04	0.02

a) 10点併行分析成績の平均値

b) 標準偏差×10

c) 標準偏差×2×t(n-1, 0.05)

4. まとめ

試料の採取量は 0.5～1.0 g の範囲で測定値に有意な差はなかった。併行試験を実施したところ、平均値は 5.57～44.74 % であり、その標準偏差は 0.01～0.04 % であった。また、定量下限は 0.04 % 程度と推定された。

これらの成績から、JIS K 8978 に規定されている硫酸鉄(Ⅱ)七水和物(試薬)⁴⁾の純度の試験法は、硫酸第一鉄を主原料とする硫黄及びその化合物の試験法として適用が可能と考えられた。

謝 辞

この試験の実施において千代田産業株式会社、富士チタン工業株式会社及び古川ケミカルズ株式会社にはサンプルの提供及びご助言を頂きましたことについて深く感謝いたします。

文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号 (1999)
- 2) 農林水産省:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 農林水産省告示第 1161 号, 改正平成 12 年 8 月(2000)
- 3) 農林水産省:肥料取締法第十七条第一項第三号の規定に基づき, 肥料取締法第四条第一項第三号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 農林水産省告示第 96 号, 平成 12 年 1 月(2000)
- 4) JIS K 8978, 硫酸鉄(Ⅱ)七水和物(試薬)(2008)
- 5) JIS K 8088, 硫黄(試薬)(1992)
- 6) 厚生労働省:第十五改正日本薬局方, 厚生労働省告示 285 号, 平成 18 年 3 月(2006)
<<http://jpdbs.nihs.go.jp15/YAKKYOKUHOU15.pdf>>

Method validation of Redox Titration for Determination of Sulfur content (as Sulfur trioxide) in Fertilizers of Ferrous sulfate and its mixture materials

Yasushi SUGIMURA¹ and Shinjiro IZUKA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

We validated a method using a redox titration for determination of sulfur content (as Sulfur trioxide) in fertilizers of ferrous sulfate and its mixture materials. We dissolved a sample in diluted sulfuric acid, added phosphoric acid, followed by titration with potassium permanganate solution, and calculated sulfur content from ferrous content. The accuracy and the precision of the method were assessed from 3 replicate measurements of 5 samples. The standard deviations were from 0.01 to 0.04. On the basis of 10 replicate measurements of a sample with 1 % of sulfur content, the LOQ value was estimated at 0.04 %. These results indicated that the method is valid in determining sulfur content in fertilizers containing ferrous sulfate.

Key words Sulfur content , ferrous sulfate , redox titration

(Research Report of Fertilizer, 3, 25~29, 2010)