

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⁻ 1 mg/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 mg/L)。
- 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⁻ 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 mg/L) 5 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 1000 mL 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⁻ 0.1 mg/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(IC): JIS K 0127 に規定する IC 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL 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、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ 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 $1700 \times g$ 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. (4.1.1)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(IC)の操作方法による。

a) **イオンクロマトグラフ(IC)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 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**: (2j) 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 μ L
- 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 μ L を IC 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 μ L 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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 % (質量分率) 程度である。

表1 日を変えての塩素反復試験成績の解析結果

測定方法	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⁾ (%)
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

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) **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。

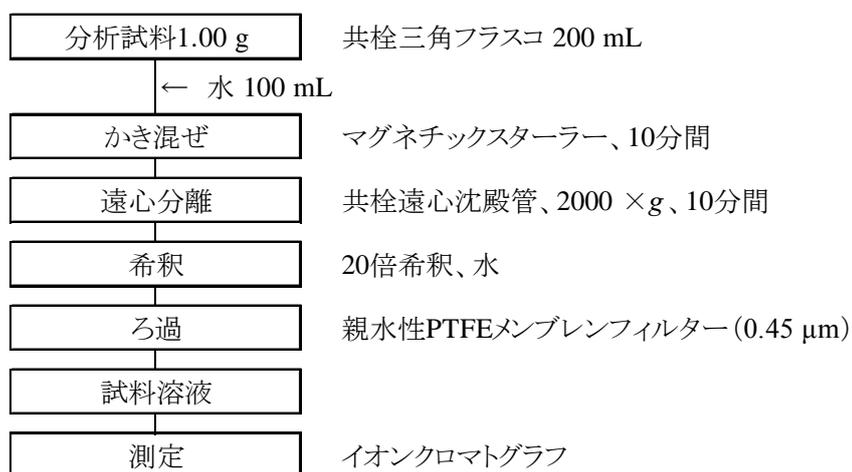
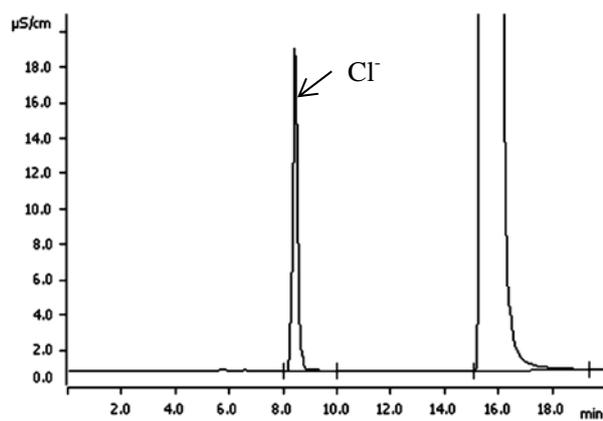
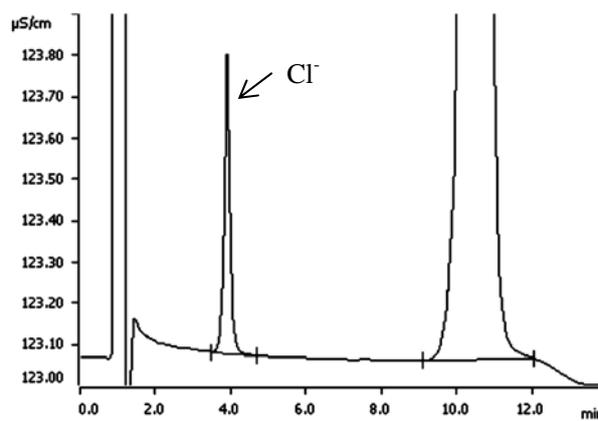


図 肥料中の塩素試験法フローシート

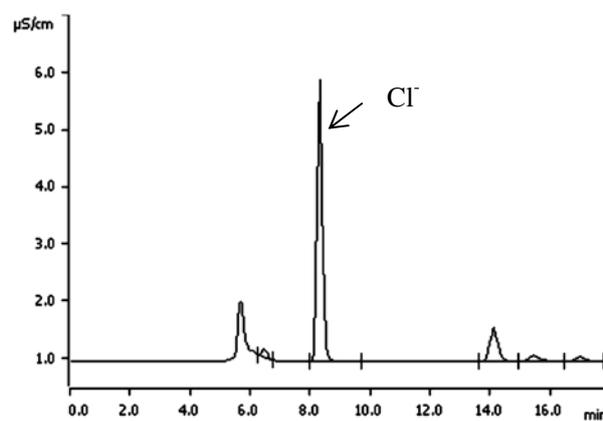
参考 試料溶液(硫酸加里苦土及び魚かす粉末)の IC クロマトグラムを次に示す。



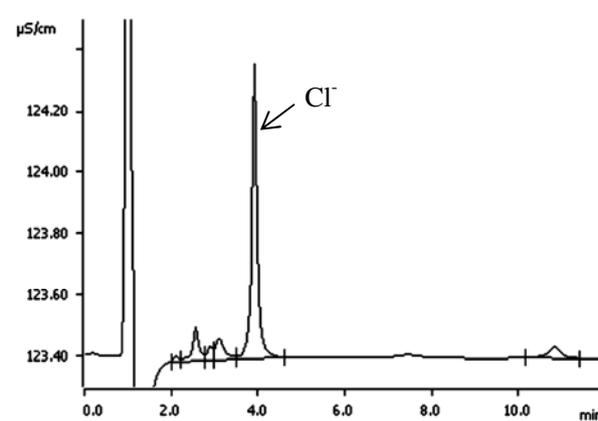
(A) 硫酸加里苦土のクロマトグラム
(サプレッサー法)



(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^-))

6.2.b 硝酸銀法

(1) 概要

この試験法は硫酸加里、重炭酸加里及び硫酸加里苦土に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 6.2.b-2017 又は Cl.b-1 とする。

分析試料に水を加えて塩化物イオンを抽出し、0.1 mol/L 硝酸銀標準液で滴定(沈殿)し、分析試料中の塩素(Cl)を求める。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。

c) 0.1 mol/L 硝酸銀溶液⁽¹⁾: JIS K 8550 に規定する硝酸銀 17 g をビーカー2000 mL にはかりとり、水 1000 mL を加えて溶かし、着色瓶に貯蔵する。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムを 600 °C±25 °C で 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、約 1.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、標線まで水を加えて塩化ナトリウム溶液とする⁽¹⁾。0.1 mol/L 硝酸銀溶液の使用日毎に、塩化ナトリウム溶液 10 mL を三角フラスコ 200 mL にとり、指示薬としてクロム酸カリウム溶液(5 g/100 mL) 数滴を加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で溶液の色が赤褐色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクター (f)

$$\begin{aligned} &= W_1 \times (A/100) \times (1/58.44) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C) \\ &= (W_1 \times A/V_3) \times (4/58.44) \end{aligned}$$

W_1 : 採取した塩化ナトリウムの質量(g)

A : 塩化ナトリウムの純度(% (質量分率))

V_1 : 分取した塩化ナトリウム溶液の容量(10 mL)

V_2 : 塩化ナトリウム溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の設定濃度(0.1 mol/L)

d) クロム酸カリウム(5 g/100 mL)⁽¹⁾: JIS K 8312 に規定するクロム酸カリウム 5 g を水 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) マグネチックスターラー

b) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

備考 1. pH 試験紙は UNIV 試験紙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) 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) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液 25 mL をトールビーカー 200 mL にとる。
- b) pH 試験紙で溶液の pH を確認し、塩基性の場合は硝酸(1+10)で中和する。
- c) 指示薬としてクロム酸カリウム溶液(5 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で溶液の色が赤褐色になるまで滴定する。
- d) 次の式によって分析試料中の塩素(Cl)を算出する。

分析試料中の塩素(% (質量分率))

$$= V_4 \times C \times f \times (35.45) / W_2 \times (100/1000) \times (V_5 / V_6)$$

$$= V_4 \times f \times (35.45/25) / W_2$$

 V_4 : 試料溶液の滴定に要した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の容量(mL) C : 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の設定濃度(0.1 mol/L) f : 0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクター V_5 : (4.1 b)における抽出に供した水の液量(100 mL) V_6 : (4.2 a)において滴定に供した試料溶液の分取量(25 mL) W_2 : 分析試料の質量(g)**参考文献**

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.199~201, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 試験法フローシート 硫酸加里等中の塩素試験法のフローシートを次に示す。

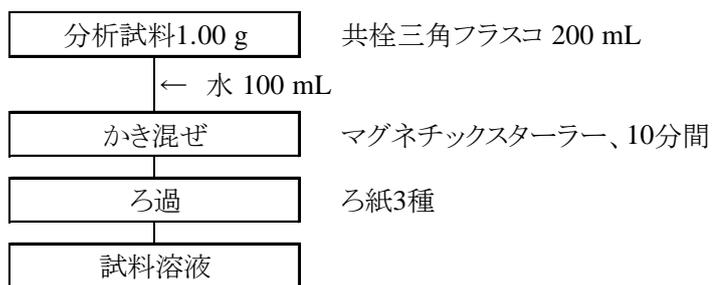


図1 硫酸加里等中の塩素試験法フローシート(抽出操作)

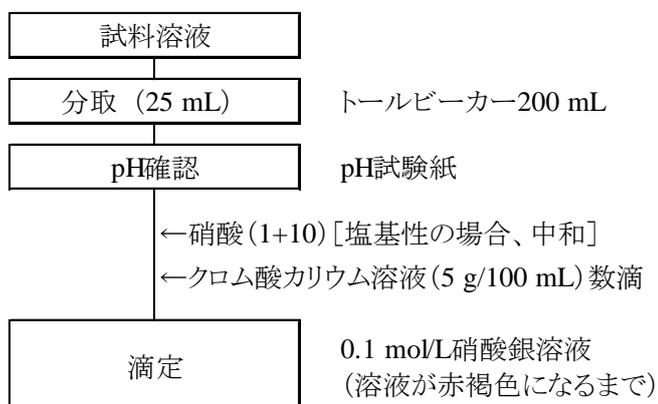


図2 硫酸加里等中の塩素試験法フローシート(測定操作)