肥料塩の吸湿試験法の改良

(昭和39年11月7日受理)

金 沢 孝 文*

従来のデシケーター容器利用による肥料塩の秤量法吸湿試験では、同一試料間の測定値のバラツキがかなり大きい。わずかの改善をこれに加えていどで、しかもバラツキが小さく操作のごくかんたんな測定法を、発見できれば、有意義である。そこで、試料に高度化成肥料を用いて、定湿器のもっとも適切な形式を、探索することにした。

従来法すなわち多試料・一定湿器法のばあい、器内におかれた試料の位置、器内の空間のかたちの諸影響以外に、器内での他試料の存在の影響も大きく、試験法としては無意味にちかい。著者は、1個の小形定湿器に試料を1個だけ入れる方式を工夫して、測定値の標準偏差、変動係数を、従来法より大幅に低下させることができた。肥料の吸湿試験の一簡便法として、一試料・一定湿器法を、ここに提案する。また、被試験試料の吸湿度を、標準試料のそれと対比させた因子の「比吸湿度」であらわすことを、妥当と考える。

1 緒 言

肥料塩の吸湿性試験法は、一般に、デシケーター容器または類似容器を定湿器とし、器内に試料を多数ならべて、それらの吸湿増量をおのおのはかる、という方式¹⁾である。きわめてかんたんな操作のものであって、ためにわが国の化学肥料関係の試験室では、従来からこの方法が、多く採用されてきた。著者も、いぜん各種肥料の吸湿性の比較をしたとき、本法を適用したことがある²⁾。これをかりに従来法とよぶ。

ところが1959年に阿部および山口³⁾は、従来法の再検討を行なって、その欠点を指摘した。同氏らの報告の要点をしめすと、つぎのようである。

①室温の、デシケーター利用による従来法では、測定値間のバラツキが大きい。②従来法で、器内の空気を器械的にかきまぜても効果はない。③電気定温定湿器を用い、各試料を静置する方法にかえても改良されない。④電気定温定湿器を用い、各試料を器内の回転円板にのせることにより、はじめて好結果がえられる。

以上のとおりで、従来法は不備であり、回転円板をそなえた電気定温定湿器が必要である、との結論になっている。

しかし阿部らの論文をしさいに検討してみると、結果をよくしている要因は、定温定湿器よりも、むしろ回転円板のほうにあることがわかる。この回転円板の役割は、定湿器内での試料の位置の影響が大きいことを意味している。そこで、位置の影響のでこないようなかんたんな方法が、他にもあるならば、定温定湿器や回転円板は、かならずしも必要でないはずだと著者は考える。それに、電気定温定湿器ことに回転板つき定温定湿器は、簡便な装置とはいいがたい。従来法とかわらぬいど、かんたんな器具と操作で、しかも測定値のバラツキを大幅に低下しうる手段が、もしも発見できれば、有意義であろう。これにはまずバラツキの原因をあたる従来法の欠点のすべてをあきらかにし、それぞれを克服できる便利な方式を考えねばならない。著者は、かような方針にそって研究した結果、解決策をうるにいたったので、以下それを報告する。

2 実 験

2.1 試 料

硫リン安系粒状高度化成肥料(日本鋼管株式会社製)を供試試料とした。N-P-Kの保証品位14-14-14(%)のもので、有効成分分析値は、アンモニア性N 14.79, 全 P_2O_5 14.80, 水溶性 P_2O_5 13.10, 可溶性 P_2O_5 14.66, 水溶性 K_2O 14.60(各%)である。防結剤はふくまれていない。吸湿性があるので、あらかじめ60~80°Cで長時間乾燥してから用いた。一部の実験には、防結剤を添加した製品も併用した。

試料の粒度範囲は5~20インチメッシュであった。粒度の影響については阿部ら³⁾が言及しており、粒のこまかいほど測定値のバラツキは小さいようである。しかし肥料製品の吸湿性判定のばあい、粒の形状とか表面の微構造などのちがいの効果を、無視できない。粒状品を粉碎すると、それらの効果がわからなくなってしまう。また一定粒度以下を採っても、ぜんたいを代表しないから、これも不可である。そこで本実験では、有姿の粒度のままに供試した。

2.2 吸湿条件

定湿器の様式については2.3に記すとして、まず本研究中共通的な実験条件をつぎにしめす。

試料秤取量: 1.0000~1.0099 g

試料容器: 径30 mm, 高さ30 mmの秤量ビン。定湿器中ではフタを使用せず、秤量時のみフタをつけた。

定温装置: 2重保温扉つき送風循環式電気定温器。内容量300×300×450(高)mm³。この中に定湿器をおさめる。

保持温度: 30±(0.5~1)°C

相対湿度: 80% r. H.。定湿用液には硫酸液を使用した(表1中には90% r. H.で行なった実験もある)。

測定時間: 4, 24, 48 hr(秤量は化学天秤による)

2.3 定湿器の種類

図1~図3に定湿器の種類、形状などを明示した。おのおの図において、左部分は定湿器の形状寸法を側面から、また右部分は定湿器内での秤量ビンのおき方と定湿器内での定湿器のおき方を上面から、それぞれ説明したものである。寸法は著者がたまたま採用した値で、かくべつの意味はないが、参考までに記入した。

図1, 図2の多試料・一定湿器法とは、従来法のことである。

* Takafumi KANAZAWA 東京都立大学工学部工業化学教室、東京都世田谷区深沢町。

1) 宇野, “化学肥料工業実験法” 共立出版(1941) p. 234.

2) 永井, 金沢, 工化 53, 381 (1950); 54, 11 (1951).

3) 阿部, 山口, 工化 62, 44 (1959).

ガラス製特殊三脚台寸法 (mm)	シャーレ部分の内径	32
	外径	34
	カベの高さ	10
	脚の高さ	30
	肉厚	6

図1では、ふつうのデシケーターを用い、中板にはガラス棒をわん曲させたものを代用した。秤量ビンのおき方は、デシケーターの側壁のちかくにまで分散しておく方法Aと、中心部つまり硫酸液の上面部だけに密集しておく方法Bとの2種にした。図2は図1の変法で、デシケーターのかわりにすり合わせフタ付きのガラス円筒を定湿器に用い、また中板をやめて、シャーレに脚をつけた形式のガラス製特殊三脚台の自作物を使用した。三脚台は硫酸液中に島状に分散して立て、脚のさをパラフィンで固着させ、シャーレ中には秤量ビンのをせる、という方式にする。

図3では、広ロビン中の底の中央に上記特殊三脚台をおいて、秤量ビンのをせ、ビンの底に硫酸液を注入する。すなわち広ロビンじしんを定湿器とし、そのなかの試料は1個だけである。数個

の広ロビンは、分散して定湿器内におかれる。本方式を「一試料・一定湿器法」とよぶことにする。

図1における秤量ビンの位置と図3における定湿器の位置は、いずれも原則として固定させたが、吸湿試験のちゅうで、測定時に位置をかえる条件にした実験も、一部行なった。また図1～図3以外の方式として、直接送風方式(3・6)も検討した。

2.4 測定値の処理

同一試料数個の同時吸湿試験を行ない、まず個々の吸湿度 (mg/g) をもとめた。これから平均値、標準偏差、変動係数を計算した。

3 結果と考察

3.1 多試料・一定湿器法による結果とその検討

多試料・一定湿器法による吸湿度測定値例を表1にまとめた。個々の吸湿度の数値じたいは、後述(3・5)のように、あまり意味をもたないので省略し、平均値からさきの結果をしめす。表1を検討すると、つぎの諸事実があらかとなる。

①デシケーター法では、測定値間のバラツキはかなり大きい。48時間後の変動係数(以下CVと略記する)は7～12におよぶ。②相対湿度80%と90%とをくらべると、吸湿度じたいはむしろ後者がたかい。CVについては、後者のほうが大である。③デシケーター法中のAとBとは、ほとんどバラツキに差異がない。④デシケーター法変法のCVは、デシケーター法のそれよりも、かなり低下している。⑤変法による吸湿度はデシケーター法のそれよりもたかい。⑥B法において、中心試料をふくめない吸湿度平均値($n=6$)は、ふくめた平均値よりもたかい値をあたえる。つまり中心試料の吸湿度は、周辺の試料のそれにくらべ、平均してひくいことになる。

試料にたいする、硫酸液面の位置、定湿器の内壁の位置や形状、そのほかの幾何学的因子を考えてみると、それが、変法のほうでは個々の試料に関し比較的均等性をもつが、デシケーター法ではかなり不均等であるといえる。④の傾向は、この点、つまり場所の影響があることに起因する。①は阿部ら³⁾の結果とも合致する傾向であって、かような大きいバラツキは、デシケーター容器じたいの、上記の幾何学的形状の影響によるとみねばならぬ。③に記したように、A法をB法に多少改良したていどでは、バラツキがなんら改善されぬのは、上の影響が、もともとひじょうに大きいものだからであろう。試料をうごかして位置の影響をおさえようとした実験において、ほとんどその効果がなかったのも、おなじ理由による。⑤の現象の原因は、試料の周囲の、水蒸気が充満する空間の容積形状が、デシケーター法、変法の双方で、ちがう

表1 多試料・一定湿器法による吸湿度測定結果

方 法	試料のおき方	試料個数	相対湿度 (r. H.)	吸湿度平均値 (mg/g)			標準偏差			変動係数			備 考
				4 hr	24 hr	48 hr	4 hr	24 hr	48 hr	4 hr	24 hr	48 hr	
デシケーター法A	固 定	9	80	—	82.0	182.0	—	10.82	13.51	—	13.19	7.42	防結剤処理物
"	"	"	90	—	158.0	307.3	—	11.66	42.22	—	7.38	10.48	
"	"	"	"	—	161.2	336.7	—	21.70	42.08	—	13.46	12.20	
デシケーター法B	"	7	80	10.8	92.1	209.1	0.45	5.78	18.62	4.17	6.28	8.90	中心試料をふくめる 中心試料をふくめない
"	中心の試料を固定し、周辺の試料を時計の針と反対にうごかす	"	"	—	99.0	192.0	—	11.88	17.58	—	12.00	9.16	
"	"	"	"	—	101.7	196.2	—	11.19	16.18	—	11.00	8.25	
デシケーター法の 変法	固 定	"	"	25.1	152.9	291.3	0.83	6.53	12.33	0.33	4.26	4.23	

ためと思われる。硫酸液中に島状に試料をおくことが、デシケーター法よりも、試料をより強力に水蒸気にさらすのに効果がある。さらに空間の容積が変法ではより大きい、という影響も考えられる。⑥からは他試料の存在の影響のあることが推測される。B法のばあい、定湿器内の水蒸気は、密集した秤量ビンの周辺域のほうから試料にむかって作用するであろうから、周辺部の試料の吸湿度は大で、他方中央の試料では、吸湿の進行が比較的におそくなる現象がなりたつ、として⑥を説明できる。かりに周辺の試料が、ぜんぶなかったと仮定すれば、中央試料の吸湿度は、表の結果よりずっと増加するに相違ない、と思われる (3・2)。また②の、湿度のたかいほうでバラツキがより大きい理由は、水蒸気の濃度がまずにつれて上記の各種幾何学的影響が拡大強化されるため、と解釈される。

3・2 他試料共存の影響

前項中にふれた他試料共存の影響の点をたしかめるために、定湿器中の試料の数をかえると吸湿度がどのくらい変動するか、をしらべた。デシケーター法A、Bおよび変法のほかに、一試料・一定湿器法を用いた結果もあわせて、それらを表2にまとめた。

表2 定湿器内に共存する試料の数の吸湿度にたいする影響

方 法	定湿器中の試料数	48 hr 後の吸湿度 平均値 (mg/g)
デシケーター法A	9	182
デシケーター法B	7	192~209
デシケーター法変法	"	291
一試料・一定湿器法	1	265~285

デシケーター法変法のばあいのみ例外的であるが、一般に試料の数が多きほど、各試料の吸湿度の絶対量は低下することがわかる。共存他試料が水蒸気を吸収し、定湿器内の水蒸気濃度をへらすから、湿度をさげることとおなじ効果をあたえるためと考えられる。つまり他の試料が、目的試料のほんらい吸収すべき水分を、いくらかうばうことになる。この作用のていどは、表2でみるように試料の数によってことなるし、さらに、たとえ試料数を同一に固定したとしても、各試料の種類のほうでちがってくれば、目的試料の吸湿を妨害する度あいも変化してきて、その影響を正確にとらえることは、ほとんど不可能である。

他試料共存の影響は、測定値のバラツキの重要原因のひとつとなりうる。これは、多試料・一定湿器法を利用するかぎり、除去できない。影響をのぞくもっとも徹底した方法は、他試料を共存させない一試料・一定湿器法を採用することである。

3・1 中の検討事項⑥で、多試料のばあいの、中心部試料と周辺部試料との吸湿度のちがいに言及したが、そのデータを明示すると、表3のようである。中心と周辺とのどちらが正しいデータであたえるかが問題ではなくて、両者で差ができることじたいに、むしろ問題の所在がある。この差は、定湿器の形状をかえて図2の変法のようにすれば、減少するはずであろうが、十分改善されるとはいいがたい。一試料・一定湿器法を用いて中心試料だけにしてしまうのが、もっとも根本的な改善策であろう。

要するにデシケーター法は、器内におかれた試料の位置、器内の空間のかたち、他試料の存在すること、などの諸影響が

表3 中心部の試料と周辺部の試料との吸湿度のちがい

方 法	試料位置	吸湿度 (mg/g)	
		24 hr	48 hr
デシケーター法B	中心(1個)	82	167
	周辺(6個)	92~123	174~225

大きくて、吸湿試験法としては無意味にちがいが、たしかめられた。

3・3 一試料・一定湿器法による結果

3・1 でみたように、デシケーター法の測定値のバラツキは、変法を用いてかなり改良された。しかし3・2の影響があるから、まだ満足すべき結果にはとおいといえる。そこで、さきに示唆した一試料・一定湿器法を採用したら、どのくらいバラツキが減少するか、をくわしく検討した結果が、表4である。

CV は 48 時間ではほぼ 1~3 となり、デシケーター法でのそれの 1/3~1/4 に低下することがみとめられた。これは阿部ら⁹⁾のえた改良結果と同程度と判断される。

阿部らの吸湿試験では、CV 5~7 以上がバラツキ大、1~2 以下が良結果と査定されている。ところで CV は、一般に吸湿時間とともにしだいに減少する性質をもつ。たとえば阿部らのデシケーター法の結果中の例によると、1 日後の CV (試料数 5) は 10 日後その 1/2 以下になる。また著者によるデシケーター法 B では、バラツキがひじょうに大きいばあい、1 日後の CV (試料数 7) が 4 日後その 1/3 以下にさがる例もみられた。阿部らの回転板併用法における 10 日後の CV がほぼ 1~2 であるから、より短期間の 24~48 時間での CV は、それよりもやや大きくてよいはずであり、ちょうど表4中の CV と同格程度のものになるであろう。

上記回転板は、場所の影響をなくす意味をもつが、同時に多試料を一試料化するといった役割もねらったものとみなしてよい。したがって一試料・一定湿器法によるならば、回転板使用の必要はなくなると考える。回転板を使うさいには、試料にたいして雰囲気移動しており、つまり風があたることになる。その風の速度も、測定値に影響すると思われる (3・6)。

表4の4時間の結果をみると、各 CV の値そのものにかんがりのバラツキがある。これは、短時間の吸湿過程では水分吸着の影響が大きくて、再現性のある吸湿量をえがたい点にゆらいすと判断される。4時間の測定値で吸湿性を判定することは適当ではない。吸着の問題、および吸湿所要時間の問題たとえば測定時間を48時間以内にとどめた根拠などについては、別報⁹⁾で詳論するつもりである。

CV が低下したといっても、ゼロにはならぬ理由は、定湿器用ビンの内面の形、秤量ビンや三脚台の形、試料粒子の形状などの個々に、わずかの差があること、あるいは測定操作上の要因などにもとづく。それらの因子を可能なかぎり同一に保持するように

表4 一試料・一定湿器法による吸湿度測定結果

例	試料の おき方	試料個数	吸湿度平均値(mg/g)			標準偏差			変動係数		
			4 hr	24 hr	48 hr	4 hr	24 hr	48 hr	4 hr	24 hr	48 hr
(i)	固 定	7	22.4	137.0	264.7	0.17	2.36	8.33	0.71	1.72	3.15
(ii)	"	"	20.7	149.0	266.0	1.76	6.06	10.40	8.50	4.07	3.83
(iii)	"	"	22.4	144.3	285.3	2.50	6.37	7.71	11.16	4.41	2.70
(iv)	ビンの位置 を数時間お きにずらす	"	24.3	149.3	282.8	2.91	5.47	9.31	12.00	3.66	3.29
(v)	固 定	3	24.7	133.3	265.0	1.25	2.48	4.08	5.06	1.86	1.53
(vi)	"	"	22.3	135.0	264.7	1.25	4.08	8.18	5.60	3.09	3.09

すれば、さらに CV を減少させることも可能であろう。

本法は、とくべつな装置を必要とせず、きわめて簡便であって、十分実用に供しうるものと考えられる。デシケーター法吸湿試験の改良法として、著者は一試料・一定湿器法をここに提案する。

3.4 測定日のちがいによるバラツキ

つぎに、一試料・一定湿器法において、おなじ吸湿試験を、測定日をかえて行なったとき、吸湿度の数値間にどのくらいバラツキが生じるかをみた。定湿器内での試料の位置がおなじ場所のものについて比較した。表5がその結果である。

この CV は試料間のバラツキでなく、測定日間のバラツキを意味する。CV の大きさのていどは、多少まちまちではあるが、一般に小さいとはいえず。むしろこのバラツキは、表4中の試料間のバラツキよりも大きいものであった。気温変動の影響などのような、再現性をわるくする因子が、多分効いてくるためかと思われる。

阿部らの報文をみても、同一試料でおなじ吸湿条件の測定をするたびに、吸湿度絶対値がばらついてくることが発見される。すなわち日をかえて実施した秤量法吸湿試験データどうしをそのままで比較することは、あきらかに不適当だ、という事実がみちびかれる。

3.5 「比吸湿度」について

3.1, 3.2 等の結果から知られるように、吸湿度の数値は、定湿器の形状寸法、ひろくいて吸湿試験操作法に、まったく規制されるものである。ゆえに、たんに吸湿度の絶対値だけをとりだして論じて、ほとんど意味がない。そのうえ3.4でしめした測定日のちがいによるバラツキもあって、吸湿試験結果の普遍性をひくいものとしている。

この難点を解決するために、著者は、「比吸湿度」と名づける因子の採択を提案する。その定義は

$$\frac{\text{被試験試料の吸湿度 (mg/g)}}{\text{標準試料の吸湿度 (mg/g)}} \times 100 = \text{比吸湿度 (\%)}$$

である。すなわち1回の吸湿試験の試料中にならず標準試料1個をいれておき、標準品の吸湿度をつねに100に換算する。標準物はなんでもよいわけであるが、なるべく被試験試料と同系統の組成のものがよい。たとえば肥料の防湿加工製品の吸湿試験のばあい例にとるならば、もとの無加工の試料を標準にえらぶのが

表5 測定日のちがいによる吸湿度のバラツキ

例	試料のおき方	日をかえた測定の実施回数	吸湿度平均値(mg/g)			標準偏差			変動係数		
			4 hr	24 hr	48 hr	4 hr	24 hr	48 hr	4 hr	24 hr	48 hr
(i)	固定	3	23.3	127.7	250.3	1.83	6.34	12.68	7.85	4.97	5.06
(ii)	"	"	22.0	130.7	258.0	2.16	6.84	13.71	9.81	5.22	5.31
(iii)	"	"	23.7	135.3	266.3	0.87	3.68	5.77	3.67	2.72	2.16
(iv)	"	"	23.3	138.3	266.0	1.86	9.03	15.12	8.00	6.53	5.68
(v)	"	"	25.0	140.0	272.7	0	5.45	9.57	0	3.90	3.59

もっとも適切である。いつでも同一の標準試料を採用することにきめれば、測定日のちがいによるバラツキという欠点を消すことができる。そこで、ちがった日時での測定値の比較が可能となり、また従来の吸湿度よりも普遍性のたかいデータがえられるから、合理的だと考える。

3.6 直接送風方式について

以上に述べたのは、水蒸気を静止した雰囲気にて作用させる方式である。これにたいし、定湿器内のタナ板上に秤量ビンを直接のせ、その下方に硫酸液をはった皿をおいて、直接送風を行なわせ吸湿させることを、かんたんにこころみた。48時間まで試験したところ、この装置では、ほとんど吸湿による重量増加をおこさなかった。また送風速度を低下させると、吸湿度はわずかに増加した。要するに吸湿試験法としてこの方法は成功せず、また送風速度が吸湿度に影響することがわかった。

Keenen⁵⁾ は、パネ秤を強制送風装置内におさめて、それにより肥料の吸湿試験を行なった。おそらく、同氏の製作したていどの特殊装置を用いるのでなければ、送風法での吸湿度判定は困難のようである。しかしかりにかような装置を採用したとしても、送風速度の影響があると思われることは、注意すべき点で、その影響をふせぐ方法は、①つねに送風速度を一定化するか、あるいは②送風方式をやめるか、のいずれか以外にはない。著者の目的とする簡便な試験法という意味では、①はかならずしも容易でない。回転板使用法についてもおなじことがいえる。逆に②の静的試験法なら、かんたんである。しかもそのほうが、送風速度や送風量などの因子がふくまれぬだけに、バラツキをうむ要因が少なくなり、有利である。一試料・一定湿器法は、送風方式との比較においても、利点の多いことがわかる。

(昭和38年11月2日、化学関係学会連合秋季研究発表大会講演)

本研究に用いた試料は日本鋼管株式会社子安肥料製造所から提供を受けた。ここにあつく謝意を表する。

5) F. G. Keenen, *Ind. Eng. Chem.* 31, 903 (1939).