

4. 主成分、保証成分等

4.1 窒素

4.1.1 窒素全量

4.1.1.a ケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.1.1.a-2017 又は T-N.a-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を加え、ケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の硫酸法に対応する。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ & = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

次の式(1)によって0.25 mol/L 硫酸 1 mLに相当する0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ & = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ & = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **分解促進剤⁽⁵⁾**: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物⁽⁶⁾を 9 対 1 の割合で混合する。
- f) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)⁽⁴⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッドーメチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL～10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(5) 錠剤が市販されている。

(6) 必要に応じて粉末にする。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水

酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c) の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ:** ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ:** 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) **試験操作**

(4.1) **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.5 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。

b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ⁽⁷⁾、穏やかに加熱する。

c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d) 有機物が完全に分解するまで強熱する⁽⁸⁾。

e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し⁽⁹⁾、更に振り混ぜる。

f) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(7) 一夜放置するとよい。

(8) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

(9) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移す操作は必要ない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.2.1.a の(4.1.1) a)～f)と同様の操作である。

備考 4. 難分解性アミノ酸を含む魚粉等の場合は、分析試料 0.5 g～1 g、分解促進剤 10 g 及び硫酸 30 mL～40 mL とする。

備考 5. 石灰窒素の場合は、(4.1) b) の操作の前に、少量の水を入れて潤す。硫酸を加えた際、発泡するので注意する。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽¹⁰⁾を受器⁽¹¹⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽¹⁰⁾を受器⁽¹¹⁾にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL にとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量⁽¹²⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(10) 5 mL～20 mL

- (11) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー200 mL～300 mL を用いる。
- (12) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_3) \end{aligned}$$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V₆: (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V₇: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C₁: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f₁: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V₈: (4.1) f)における分解液の定容量(mL)

V₉: (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W₃: 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹³⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_2) \end{aligned}$$

V₁₀: 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C₂: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f₂: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V₁₁: (4.1) f)における分解液の定容量(mL)

V₁₂: (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W₂: 分析試料の質量(g)

注(13) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 6. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定

プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 7. (4)の試験操作に代えて自動窒素測定装置(ケルダール分解方式)を用いて分析試料中の窒素量を測定することができる。装置のプログラム及びパラメーターの設定並びに容器等は、使用する自動窒素測定装置の仕様及び操作方法による。ただし、予め硝酸性窒素を含まない肥料を用いて(4)の試験操作との比較試験を行い、窒素全量の定量値に差がないことを確認する。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、窒素全量(T-N)として10%(質量分率)~20%(質量分率)及び1%(質量分率)~5%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ98.5%~100.6%及び97.1%~99.2%であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(ケルダール法の報告値に限る)について3段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、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、固形肥料で0.2%(質量分率)及び液状肥料で0.02%(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質の窒素全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-A-10	11	14.68	0.07	0.5	0.07	0.5	0.13	0.9

1) ケルダール法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値(試験室数(p)×試験日数(2)×併行試験数(3))

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

8) 室間再現標準偏差

9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.27~31，養賢堂，東京（1988）
- 2) 飼料分析基準研究会：飼料分析法・解説 -2009- I，p.28~33，独立行政法人農林水産消費安全技術センター，埼玉（2009）
- 3) 久保田貴志，押田智子，矢内こずえ，井上 譲，松井精司，松本孝春，石黒瑛一，安井明美：ケルダール法における魚粉中の全窒素測定条件の検討及び燃焼法との比較，分析化学，**60**，67~74（2011）
- 4) 加藤公栄，千田正樹，渡部絵里菜：窒素全量試験法の性能調査 -ケルダール法-，肥料研究報告，**5**，156~166（2012）

(5) 窒素全量試験法フローシート 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

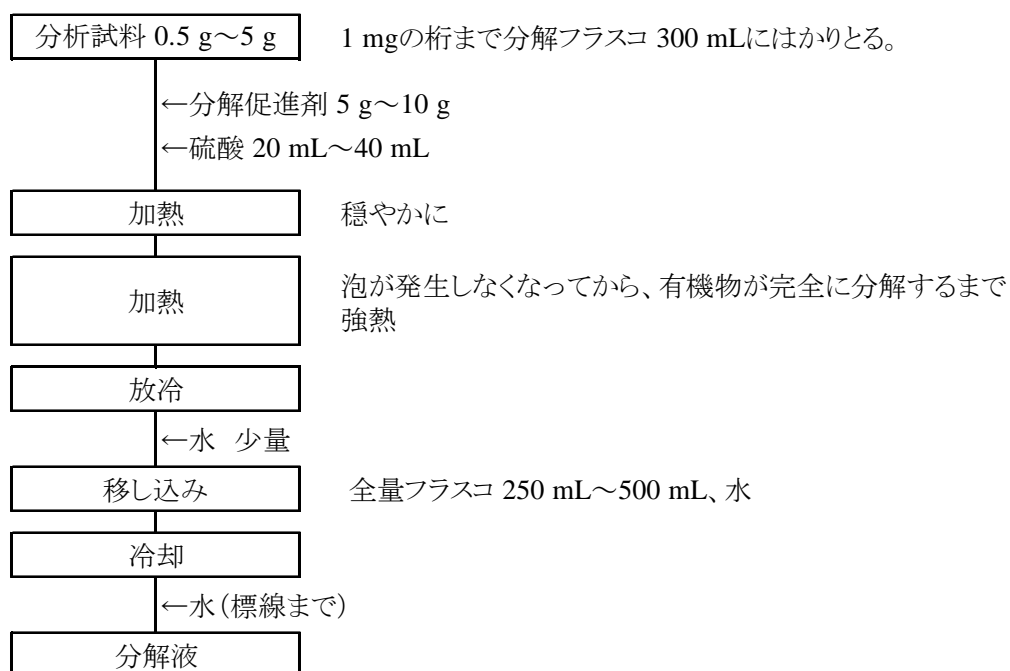


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(ケルダール分解操作)

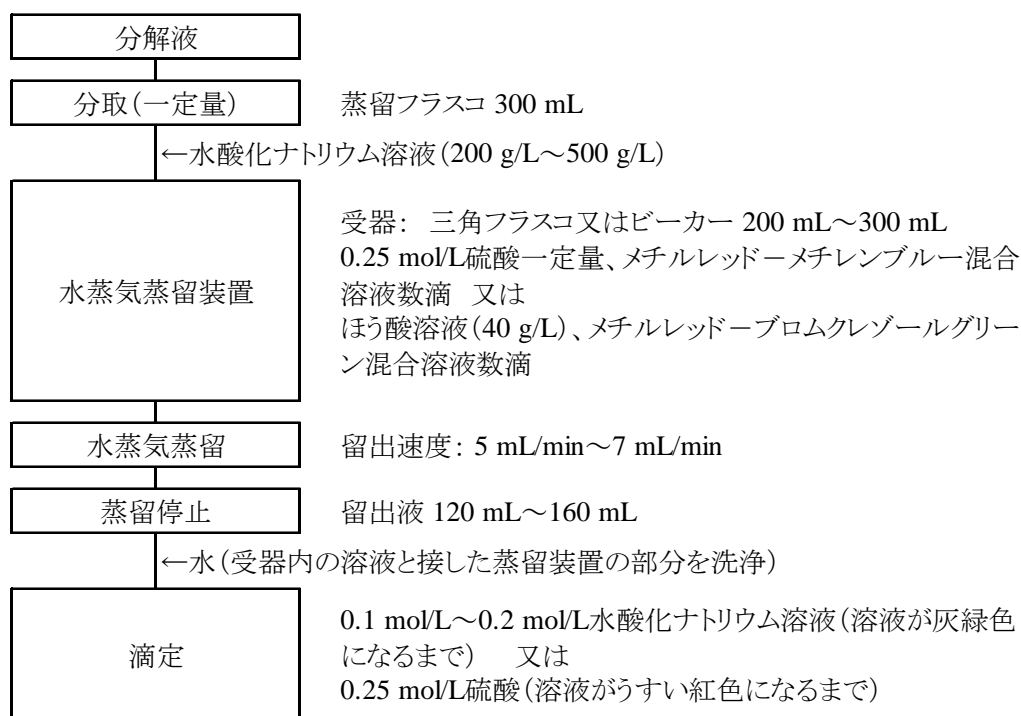


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1.b 燃焼法

(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 B** であり、その記号は **4.1.1.b-2017** 又は **T-N.b-1** とする。

燃焼法全窒素測定装置を用いて分析試料中の窒素化合物を熱分解して窒素ガス及び窒素酸化物ガスを発生させ、窒素酸化物のガスを窒素に還元し、窒素ガスの含量を熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は、改良デュマ法とも呼ばれている。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

(2) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) **燃焼法全窒素測定装置**： 燃焼法(改良デュマ法)の原理に基づいて構成された全窒素測定装置。

1) 燃焼法全窒素測定装置を作動⁽¹⁾し、安定した指示値が得られるように調整する。

- ① 燃焼ガス： 純度 99.99 % (体積分率) 以上の酸素
- ② キャリヤーガス： 純度 99.99 % (体積分率) 以上のヘリウム

(3) **測定** 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて **4.1.1.a**、**4.1.1.c**、**4.1.1.d** 又は **4.1.1.e** に従って求めた窒素全量の測定値との差がないことを確認する。

a) **燃焼法全窒素測定装置の測定条件** 全窒素測定装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

燃焼温度： 870 °C 以上

b) **検量線の作成**

- 1) 燃焼法全窒素測定装置を作動⁽¹⁾し、安定した指示値が得られるように調整する。
- 2) 検量線用標準品⁽²⁾の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。
- 3) 燃焼用容器を燃焼法全窒素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 4) 別の空試験用の燃焼用容器について、**3)**の操作を行い、指示値を読み取る。
- 5) 検量線用標準品及び検量線用空試験の窒素量と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 分析試料の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。
- 2) 分析試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 3) 検量線から窒素量を求め、分析試料中の窒素全量を算出する。

注(1) 装置のプログラム及びパラメーターの設定は、使用する燃焼法全窒素測定装置の仕様及び操作方法による。

(2) 検量線用標準品： 使用する燃焼法全窒素測定装置で推奨する純度の試薬(例： DL-アスパラギン酸(純度 99 % (質量分率) 以上)、EDTA(純度 99 % (質量分率) 以上)、馬尿酸(純度 98 % (質量分率) 以上))

備考 1. 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の(3.1)の操作において目開き 500 µm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は**2.3.3 粉砕**の**備考 1**により調製した分析用試料から採取する。また、分析試料の採取量は表 1 のとおりである。なお、分析用試料中の窒素全量の推定量及び燃焼法全窒素測定装置の窒素全量の測定範囲を考慮して分析試料の採取量をきめる。

表1 分析試料採取量

肥料の種類	採取量 (g)
複合肥料及び指定配合肥料	0.02~0.5
有機質肥料、たい肥	0.05~0.5
汚泥肥料	0.05~0.5

備考 2. 化成肥料、指定配合肥料及び石灰窒素は、りん酸(P_2O_5)、アルカリ金属(Na、K)、アルカリ土類金属(Ca、Mg)等の含有量が高く、充填剤の汚染や石英製部品等の損傷をまねく可能性がある。これらの影響を防ぐために、分析試料を完全に覆い隠すように酸化タングステン(元素測定用試薬又は熱処理を行った試薬)を添加するとよい。

備考 3. 複合肥料、指定配合肥料等有機化合物の含有量が少なく燃焼効率の低い試料を測定する場合は、検量線用標準品と同等の炭素量となるようスクロースを分析試料に添加するとよい。なお、使用するスクロースは分析試料の窒素全量の測定値に影響しない窒素含有量であることを予め確認すること。

備考 4. 真度の評価のため、汚泥肥料、有機質肥料等及び無機質肥料等を用いて燃焼法の測定値及びケルダール法の測定値を比較した結果を表2に示す。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表3に示す。

なお、この試験法の定量下限は液状家庭園芸用肥料で0.01%(質量分率)程度、その他の肥料で0.05%(質量分率)程度である。

表2 方法間の比較試験成績の解析結果

測定値の記号		試料		$y_i \sim y_k$ の 範囲 (%) ³⁾	回帰係数 ($y = a + bx$)		相関 係数 r
ケルダール 法 ¹⁾	燃焼法 ²⁾	種類	試料数		a	b	
x_i	y_i	汚泥肥料 ⁴⁾	81	0.31~8.35	-0.006	1.018	0.999
x_j	y_j	有機質肥料等 ⁵⁾	31	1.10~12.90	0.009	1.012	1.000
x_k	y_k	無機質肥料等 ⁶⁾	36	0.60~46.35	0.000	1.004	1.000

1) 4.1.1.a ケルダール法

2) 4.1.1.b 燃焼法

3) 質量分率

4) 下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、焼成汚泥肥料、汚泥発酵肥料

5) 魚かす粉末、副産植物質肥料、たい肥、甲殻質肥料粉末、なたね油かす及びその粉末ほか

6) 窒素質肥料、化成肥料、配合肥料、液状肥料ほか

表3 窒素全量試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
化成肥料(硝酸性窒素含有)	11	9.32	0.07	0.8	0.25	2.7
化成肥料(尿素含有)	11	18.34	0.06	0.3	0.45	2.5
指定配合肥料(有機質肥料含有)	12	14.06	0.12	0.9	0.42	3.0
石灰窒素	8	19.96	0.07	0.4	0.17	0.8
魚かす粉末	10	8.34	0.04	0.4	0.10	1.3
蒸製毛粉	11	13.42	0.10	0.7	0.26	2.0
なたね油かす及びその粉末	11	6.21	0.07	1.1	0.25	4.0
汚泥発酵肥料A	13	6.20	0.02	0.3	0.09	1.4
汚泥発酵肥料B	12	2.36	0.01	0.6	0.04	1.8
し尿汚泥肥料	11	4.44	0.02	0.4	0.06	1.3
工業汚泥肥料	11	8.06	0.03	0.4	0.07	0.9
焼成汚泥肥料	13	0.80	0.02	2.8	0.03	4.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 相澤真理子, 杉村 靖, 高橋雄一, 大木 純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 —燃焼法全窒素測定装置の適用—, 肥料研究報告, **1**, 12~17 (2008)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 18~24 (2008)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定 —適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **2**, 6~11 (2009)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による無機質肥料中の窒素全量測定 —適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **3**, 1~10 (2010)
- 相澤真理子, 関根優子, 白井裕治: 燃焼法による肥料中の窒素全量測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **3**, 11~18 (2010)
- 内山一美, 前橋良夫: 役に立つ有機微量元素分析, p.99, みみずく舎, 東京(2008)

- (4) **窒素全量試験法フローシート** 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

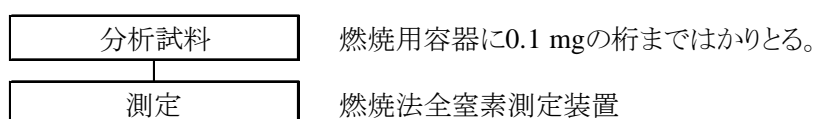
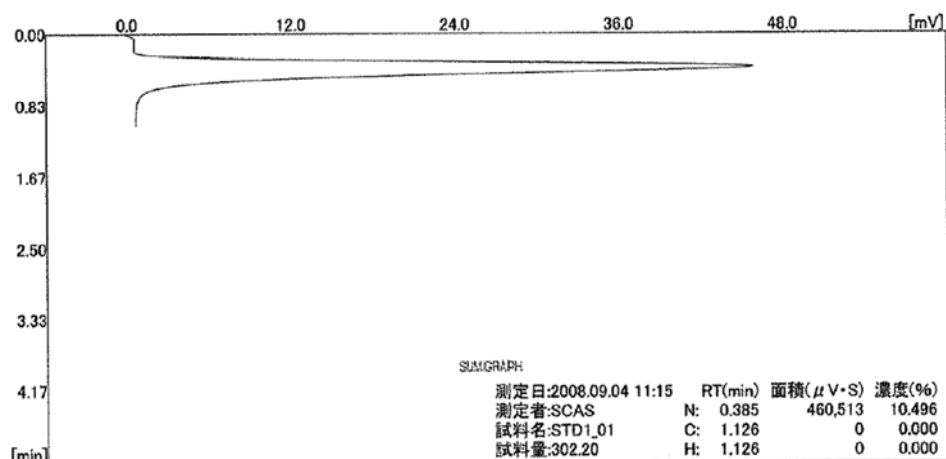
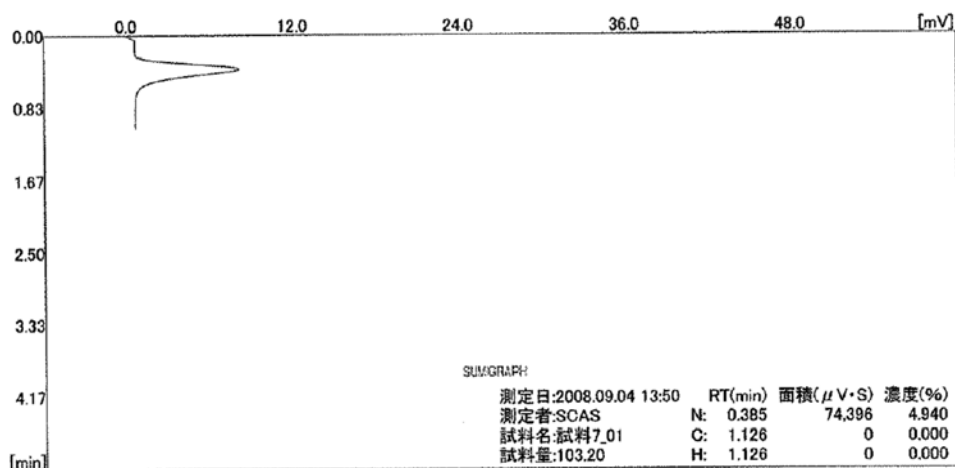


図 燃焼法による肥料中の窒素全量試験法フローシート

参考 検量線用標準品及び分析試料のクロマトグラムを次に示す。



1) 検量線用標準品(DL-アスパラギン酸)



2) 分析試料(汚泥肥料)

参考図 窒素全量のクロマトグラム

燃焼法全窒素測定装置の測定条件

燃焼ガス: 高純度酸素, 純度 99.9999 % (体積分率) 以上, 流量 200 mL/min

キャリアガス: 高純度ヘリウム, 純度 99.9999 % (体積分率) 以上, 流量 80 mL/min

分離カラム: シリカゲル系ステンレスカラム(1 m)

検出部: 熱伝導度検出器(TCD)

測定サイクル: パージ時間 60 秒, 循環燃焼時間 200 秒, 計測時間 100 秒

検出器電流値: 160 mA

温度条件: 反応炉温度: 870 °C

還元炉温度: 600 °C

カラム槽温度: 70 °C

検出器温度: 100 °C

4.1.1.c デバルダ合金—ケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.1.c-2017 又は T-N.c-1 とする。

塩酸(1+1)及び塩化すず(Ⅱ)二水和物を分析試料に加え、更にデバルダ合金を加え、硝酸性窒素(N-N)を還元した後、硫酸(1+1)を加えてケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は肥料分析法(1992年版)のデバルダ合金—硫酸法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

- c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) **塩化すず(Ⅱ)二水合物**: JIS K 8136 に規定する特級、水銀分析用又は同等の品質の試薬。
- g) **デバルダ合金**: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。
- h) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- i) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- j) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- k) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- m) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- n) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

備考 1. (2) a) の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2) c) の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(4) 試験操作

(4.1) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g (N-N 50 mg 相当量以下) を 1 mg の桁まではかりとり、分解フラスコ 300 mL～500 mL に入れる⁽⁵⁾。
- b) 塩酸(1+1) 60 mL 及び塩化すず(Ⅱ)二水和物 2 g を加えて振り混ぜ、約 20 分間放置する。
- c) デバルダ合金 3.5 g を加え、ときどき振り混ぜながら約 40 分間放置する。
- d) 硫酸(1+1) 70 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え弱火で加熱する⁽⁶⁾。
- e) 硫酸の白煙が発生し始めたら、徐々に加熱を強め、更に約 90 分間加熱する。
- f) 放冷後、水 100 mL～200 mL を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し、更に振りまぜる⁽⁷⁾。
- g) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(5) 直接蒸留する場合は水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ 500 mL がよい。

(6) 泡の発生が強くなり過ぎるときは、いったん加熱を止める。

(7) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、定容する必要はない。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL にとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量⁽¹⁰⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(8) 5 mL～20 mL

(9) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。

(10) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2) で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8 : (4.1) g)における分解液の定容量(mL)

V_9 : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹¹⁾になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V_{10} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11} : (4.1) g)における分解液の定容量(mL)

V_{12} : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_3 : 分析試料の質量(g)

注(11) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 3. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.31~33, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 窒素全量試験法フローシート 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

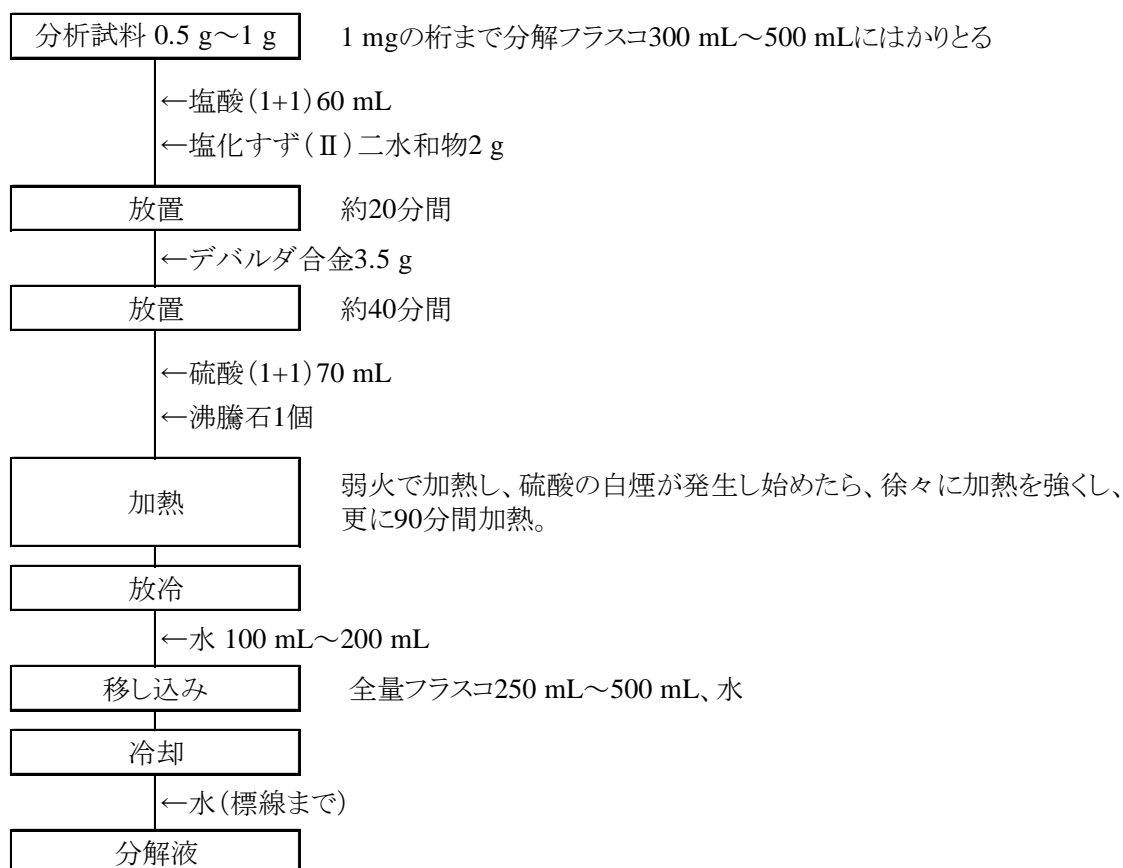


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(還元及びケルダール分解操作)

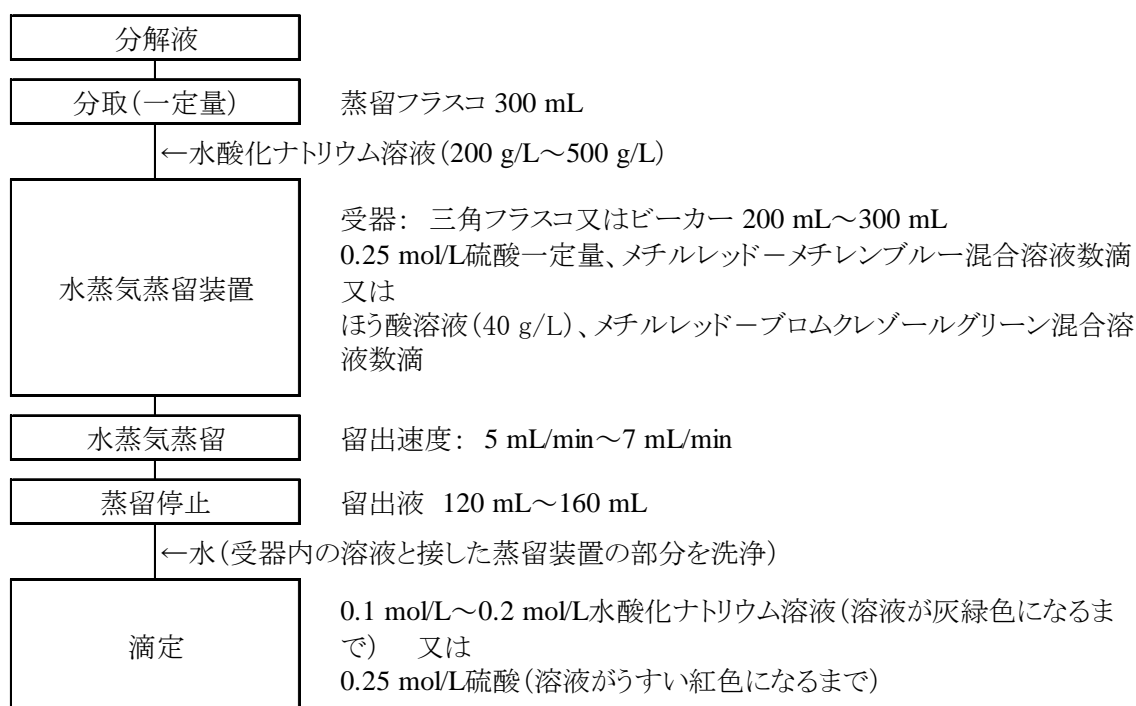


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1.d 還元鉄－ケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.1.d-2017 又は T-N.d-1 とする。

水、還元鉄及び硫酸(1+1)を分析試料に加え、硝酸性窒素(N-N)を還元し、低温で加熱した後、硫酸を加えてケルダール法で前処理して全窒素(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の全窒素(T-N)を求める。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の還元鉄－硫酸法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

- c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **還元鉄**: 窒素含有量 0.005 % (質量分率) 以下のもの。
- f) **分解促進剤⁽⁵⁾**: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物⁽⁶⁾を 9 対 1 の割合で混合する。
- g) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- h) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8842 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- i) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- k) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- l) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- m) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(5) 錠剤が市販されている。

(6) 必要に応じて粉末にする。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(4) 試験操作

(4.1) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。
- b) 水 30 mL を加え、よく混合する。
- c) 還元鉄 5 g 及び硫酸(1+1) 30 mL を加え、直ちに長脚漏斗を分解フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷やしながらかきに振り混ぜる⁽⁷⁾。
- d) 約 5 分間放置し⁽⁸⁾、弱火で約 15 分間煮沸する。
- e) 放冷後、分解促進剤 5 g～10 g、硫酸 30 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え、水分が蒸発し、硫酸の白煙を発生するまで徐々に加熱する⁽⁹⁾。
- f) 完全に分解するまで強熱する⁽¹⁰⁾。
- g) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し、更に振り混ぜる。
- h) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(7) 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。

(8) 激しい反応が収まるまで。

(9) 泡の発生が強くなりすぎるときは、いったん加熱を止める。

(10) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽¹¹⁾を受器⁽¹²⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽¹¹⁾を受器⁽¹²⁾にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL にとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L) 適量⁽¹³⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(11) 5 mL～20 mL

(12) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。

(13) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色又は赤褐色が生ずる。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8 : (4.1) h)における分解液の定容量(mL)

V_9 : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V_{10} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11} : (4.1) h)における分解液の定容量(mL)

V_{12} : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_3 : 分析試料の質量(g)

注(14) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 3. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.33~34, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **窒素全量試験法フローシート** 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

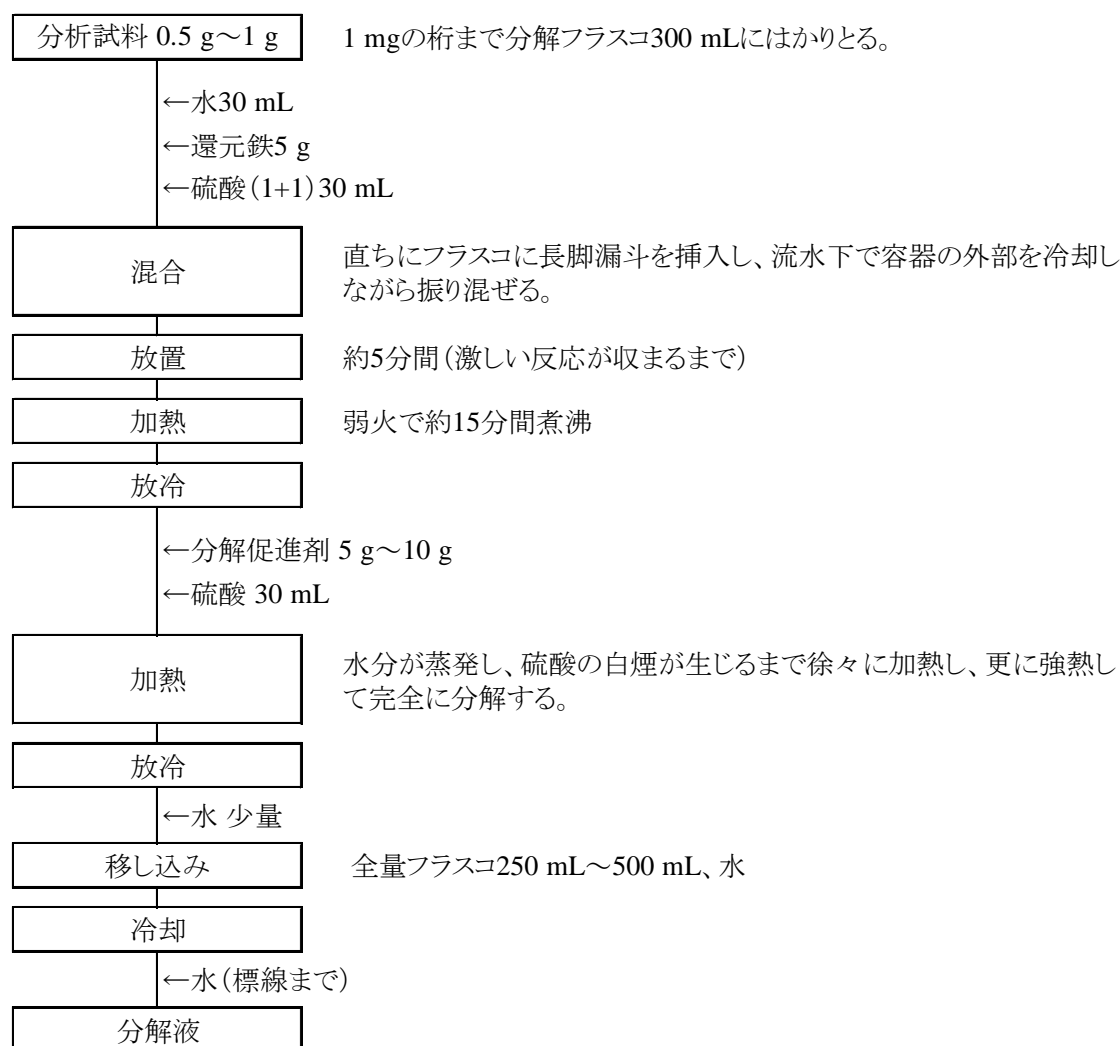


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(還元及びケルダール分解操作)

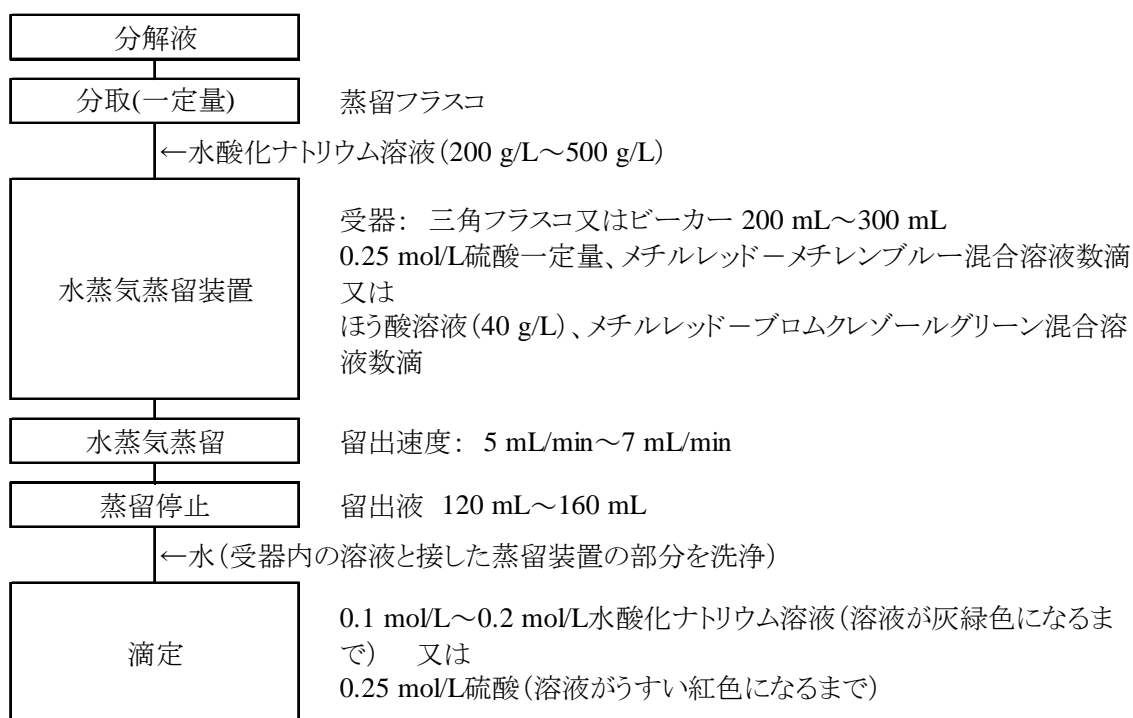


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素による算出**(1) 概要**

この試験法はアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を含有し、窒素全量(T-N)を保証する肥料を含有しない肥料に適用することができる。この試験法の分類は Type A (Def-C) であり、その記号は 4.1.1.e-2017 又は T-N.e-1 とする。

4.1.2 で求めたアンモニア性窒素(A-N)を 4.1.3 で求めた硝酸性窒素(N-N)に加えて窒素全量(T-N)を算出する。

(2) 窒素全量の計算

a) 次の式によって分析用試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (\text{A-N}) + (\text{N-N}) \end{aligned}$$

A-N: 4.1.2 で求めた分析試料中のアンモニア性窒素(% (質量分率))⁽¹⁾

N-N: 4.1.3 で求めた分析試料中の硝酸性窒素(% (質量分率))⁽¹⁾

注(1) A-N 及び N-N は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

4.1.2 アンモニア性窒素

4.1.2.a 蒸留法

(1) 概要

この試験法はアンモニウム塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱により分解する石灰窒素等の化合物を含む肥料には適用できない場合がある。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.1.2.a-2017 又は A-N.a-1 とする。

分析試料に水を加え、更に酸化マグネシウム又は水酸化ナトリウム溶液を加えて溶液をアルカリ性にして水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5g 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、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **酸化マグネシウム**: JIS K 8432 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を

算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ &= V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ &= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- e) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- f) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)d)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) 試験操作

(4.1) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.25 g～2 g⁽⁵⁾ (Nとして 20 mg～100 mg 相当量) を 1 mg の桁まではかりとり、蒸留フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。
- b) 水約 25 mL を加え、試料溶液とする。

注(5) 家庭園芸用肥料などで窒素含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 5 g とする。

備考 3. 尿酸アンモニウム、腐植酸アンモニア、硝酸性窒素等を含む場合又はりん酸塩、アンモニウム及びマグネシウムが同一肥料に混在する肥料以外の場合は、4.2.4.a の(4.1.1.1) a)～c)、4.2.4.a の(4.1.1.2) a)～c) 又は 4.2.4.a の(4.1.2) a)～c) の操作を実施し、懸濁液の一定量(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を蒸留フラスコ 300 mL～500 mL にとり、試料溶液とすることができる。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁶⁾を受器⁽⁷⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽⁶⁾を受器⁽⁷⁾にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 試料溶液の入った蒸留フラスコに酸化マグネシウム 2 g 以上⁽⁸⁾を加え⁽⁹⁾、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(6) 5 mL～20 mL

- (7) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。
- (8) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。
- (9) 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

備考 4. 試料中に有機物又は尿素を含まない場合は酸化マグネシウムの代わりに水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量⁽⁸⁾を加えてもよい。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (% (質量分率))

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2)$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W_2 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹⁰⁾になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (% (質量分率))

$$= V_8 \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000)$$

$$= V_8 \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3)$$

V_8 : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W_3 : 分析試料の質量(g)

注(10) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 5. 酸化マグネシウムを用いることにより、抽出液中に炭酸塩に由来する二酸化炭素のために終点が見にくい場合は、蒸留終了後抽出液を 1~2 分間煮沸し、冷却した後滴定するとよい。

備考 6. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) d) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 7. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、アンモニア性窒素(A-N)として 10 % (質量分率)~21 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %~100.8 %及び 102.5 %であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(蒸留法の報告値に限る)について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.1 % (質量分率)及び液状肥料で 0.01 % (質量分率)程度である。

表1 アンモニア性窒素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
塩化アンモニア	12	25.20	0.18	0.7	0.33	1.3
硫酸アンモニア	10	21.03	0.04	0.2	0.16	0.7
化成肥料1	11	5.55	0.05	1.0	0.09	1.7
化成肥料2	12	4.14	0.10	2.4	0.13	3.2
化成肥料3	11	1.94	0.04	2.2	0.05	2.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

表2 肥料認証標準物質のアンモニア性窒素値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-B-10	11	8.38	0.09	1.0	0.11	1.3	0.15	1.8
FAMIC-B-14	11	8.06	0.03	0.4	0.05	0.6	0.07	0.9

1) 蒸留法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値(試験室数(p)×試験日数(2)×併行試験数(3))

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

8) 室間再現標準偏差

9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.36~37，養賢堂，東京（1988）
- 2) 加藤公栄，千田正樹，渡部絵里菜：アンモニア性窒素試験法の性能調査—蒸留法—，肥料研究報告，**6**，130~138（2013）

(5) アンモニア性窒素試験法フローシート 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

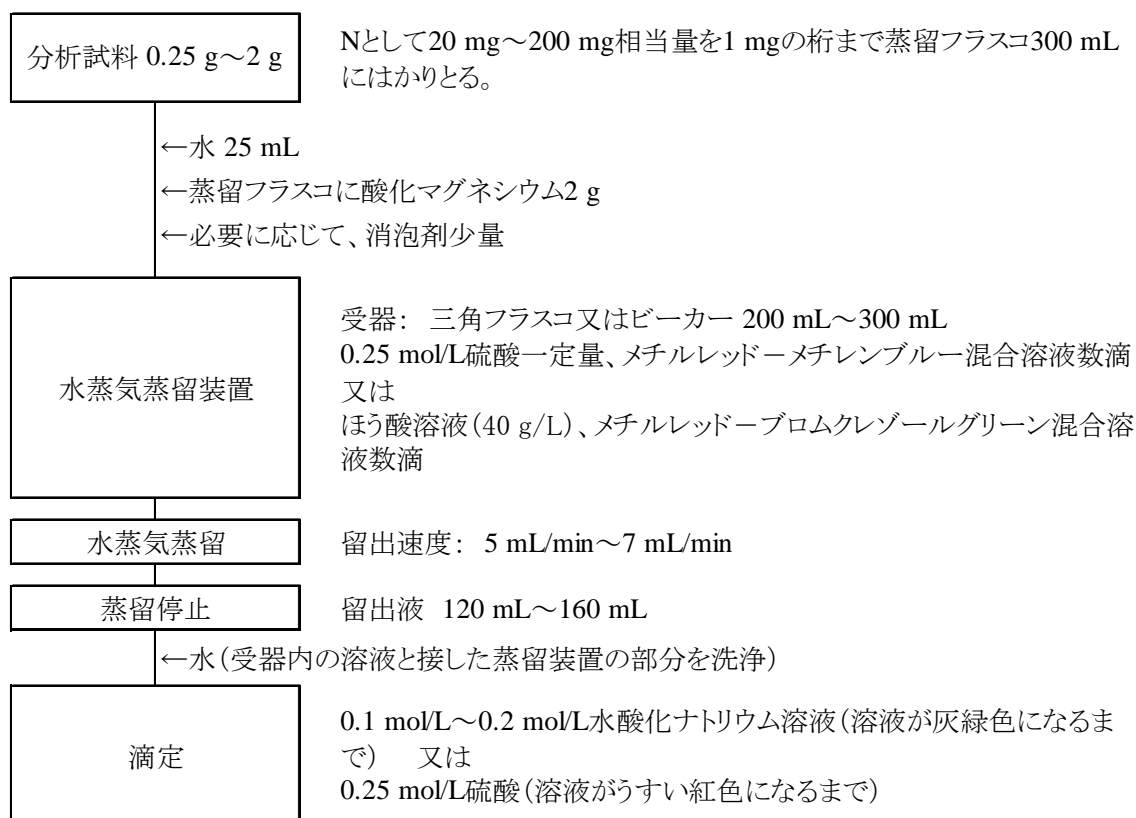


図 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート

4.1.2.b ホルムアルデヒド法

(1) 概要

この試験法は動植物試料を多量に含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.1.2.b-2017 又は A-N.b-1 とする。

分析試料に水又は塩酸(1+20)を加え、アンモニウムイオンを抽出した後、塩化アルミニウム液を加え、水酸化カリウム溶液を滴下して、りん酸及び過剰のアルミニウムを沈殿させ試料溶液とする。この試料溶液を微酸性に調整し、ホルムアルデヒド溶液を加え、アンモニウムイオンを 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で錯滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **塩化カリウム溶液(1 mol/L)⁽¹⁾**: JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 75 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)⁽¹⁾**: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)・六水和物 240 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) **水酸化カリウム溶液(170 g/L)⁽¹⁾**: 水酸化カリウム 170 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **ホルムアルデヒド溶液**: JIS K 8872 に規定する 36 % (質量分率)～38 % (質量分率)ホルムアルデヒド液 1 容量に対し、水 1 容量を加える。
- f) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **チモールブルー溶液(1 g/100 mL)**: チモールブルー(ナトリウム塩) 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. チモールブルーはナトリウム塩であれば溶ける。JIS K 8643 に規定するチモールブルーは、エタノールにやや溶けにくく、水に溶けにくいので、チモールブルー 0.1 g につき水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L) 2.15 mL 程度を加えて中和してから、(2)i) と同様に操作してチモールブルー溶液(1 g/100 mL)を調製する。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) **アンモニウム塩類の場合**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a) の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) **複合肥料の場合**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 塩酸(1+20)約 300 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) この溶液に塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)を加え⁽²⁾、指示薬としてメチルレッド溶液 1~2 滴加え直ちにフラスコを振り混ぜながらうすい黄色になるまで水酸化カリウム溶液(170 g/L)を加える⁽³⁾。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 試料溶液中の P として 0.04 g 又は P₂O₅ として 0.1 g につき、塩化アルミニウム溶液 3 mL の割合で加える。

(3) リン酸を分離するために水酸化アルミニウム、りん酸アルミニウムの沈殿を作る。

備考 4. (4.1.1)a) 及び(4.1.2)a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL

に入れても良い。

備考 5. リン酸塩、アンモニウム及びマグネシウムを同時に含有する肥料以外の場合は(4.1.2)b)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL に変えて塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いることができる。

備考 6. ベントナイトを含む複合肥料は、(4.1.2)b)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL 又は備考 5.に従って塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いて振り混ぜた後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、50 mL～100 mL を全量フラスコ 250 mL にとり、(4.1.2)c)～e)を行う。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(A-Nとして 50 mg 相当量まで)を三角フラスコ 300 mL⁽⁴⁾にとる。
- b) 水を加え、液量を約 100 mL とする。
- c) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1～2 滴を加え、溶液の色がうすい桃色になるまで塩酸(1+200)を加える。
- d) ホルムアルデヒド溶液 10 mL を加える。
- e) チモールブルー溶液(1 g/100 mL)を 1～2 滴加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が青色⁽⁵⁾になるまで滴定する。
- f) 空試験として、別の三角フラスコ 300 mL に水を 100 mL を入れ、c)～e)の操作を実施する。
- g) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (% (質量分率))

$$= (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_5) \times (14.007/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_5) \times (1.4007/W_2)$$

V_S : (4.2)e)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_B : (4.2)f)において空試験の滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_4 : (4.1.1)c)又は(4.1.2)d)における試料溶液の定容量(mL)

V_5 : (4.2)a)における試料溶液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(4) 分取量は 100 mL までとする。

(5) 緑色が消失して青色になった時を終点とする。この指示薬の変色は蛍光灯下で見やすい。

備考 7. 自動滴定装置を用いて(2)a) 標定及び(4.2)e)～f)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、アンモニア性窒素(A-N)として 10 % (質量分率)～21 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.4 %～101.0 %及び 100.1 %であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(ホルムアルデヒド法の報告値に限る)について 3 段

枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、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、固形肥料で 0.03 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.02 % (質量分率) 程度である。

表1 肥料認証標準物質のアンモニア性窒素値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-A-10	10	10.66	0.07	0.7	0.09	0.8	0.16	1.5
FAMIC-A-13	9	10.36	0.06	0.5	0.08	0.8	0.21	2.0

1) ホルムアルデヒド法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値 (試験室数(p) × 試験日数(2) × 併行試験数(3))

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

8) 室間再現標準偏差

9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.39~42, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜：アンモニア性窒素試験法の性能調査 —ホルムアルデヒド法—, 肥料研究報告, 6, 139~147 (2013)

- (5) **アンモニア性窒素試験法フローシート** 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

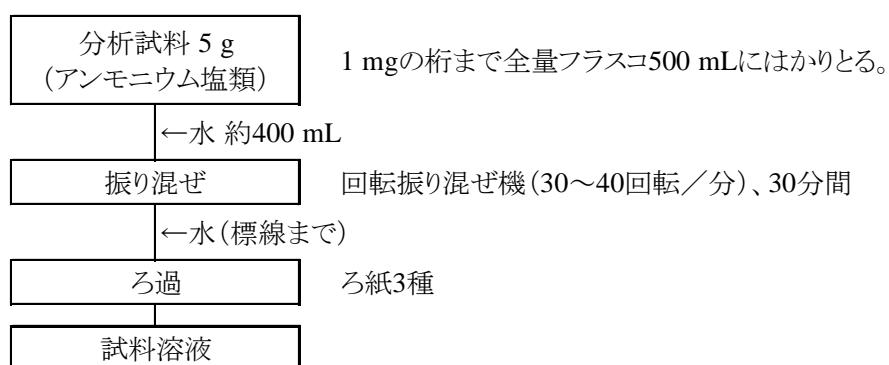


図1-1 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

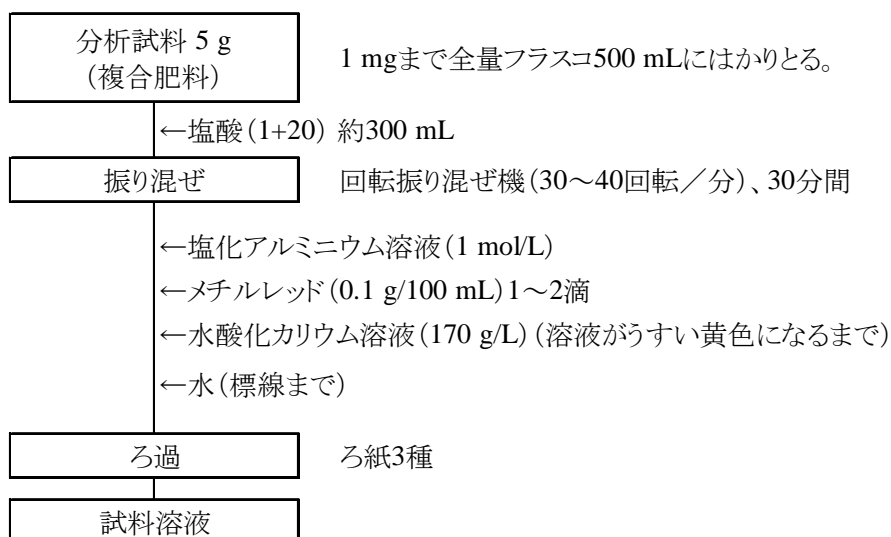


図1-2 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

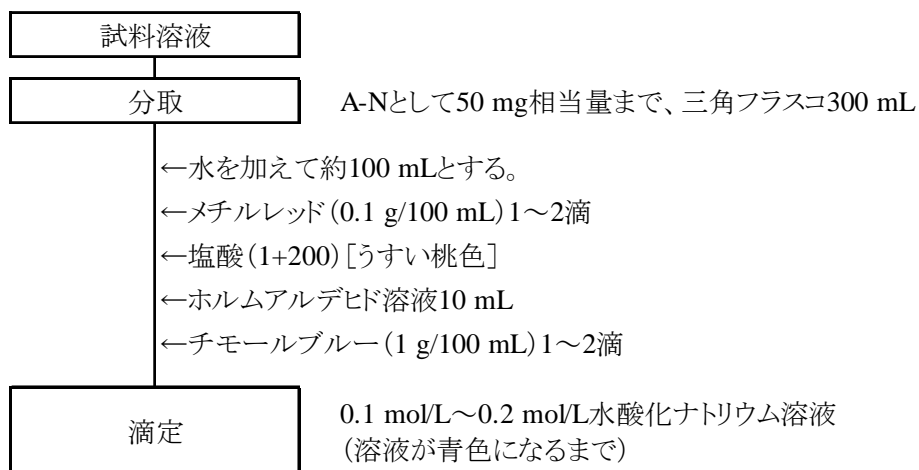


図2 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (測定操作)

4.1.3 硝酸性窒素

4.1.3.a デバルダ合金—蒸留法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.3.a-2017 又は N-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、デバルダ合金及び水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。分離したアンモニアを0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。この試験法は、肥料分析法(1992年版)のデバルダ合金法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ & = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

次の式(1)によって0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ & = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ & = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- f) **デバルダ合金**: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッドーメチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL～10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) **試験操作**

(4.1) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.25 g⁽⁵⁾ (Nとして 20 mg⁽⁵⁾相当量) を 1 mg の桁まではかりとり、蒸留フラスコ 300 mL⁽⁵⁾ ~500 mL に入れる。

b) 水約 25 mL を加え、試料溶液とする。

注(5) 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、**備考 3.**の操作を実施する。

備考 3. 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g⁽⁵⁾ ~5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れ、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量 (Nとして 20 mg⁽⁵⁾ ~100 mg 相当量) を蒸留フラスコ 300 mL⁽⁵⁾ ~500 mL に入れる。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁶⁾を受器⁽⁷⁾にとり、メチルレッド-メチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液 (40 g/L) の一定量⁽⁶⁾を受器⁽⁷⁾にとり、メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 試料溶液の入った蒸留フラスコにデバルダ合金 3 g 以上及び水酸化ナトリウム溶液 (200 g/L⁽⁸⁾ ~500 g/L) 適量⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾を加え⁽¹⁰⁾、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min⁽⁸⁾ ~7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL⁽⁸⁾ ~160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(6) 5 mL⁽⁸⁾ ~20 mL

(7) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液 (40 g/L) に浸せる三角フラスコ 200 mL⁽⁸⁾ ~300 mL 又はビーカー 200 mL⁽⁸⁾ ~300 mL を用いる。

(8) 急激に反応させると発泡が激しくなり、蒸留フラスコから溶液があふれるので、徐々にアルカリ液を添加し、緩やかに混合する。

(9) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(10) 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2) で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a) 留出液を 0.1 mol/L⁽⁸⁾ ~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素含量 (N-N+A-N) を算出する。

- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : (4.3) a)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(11) 窒素含量(N-N+A-N)及びアンモニア性窒素(A-N)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(12) アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(4.3) b)で算出した窒素含量(N-N+A-N)を硝酸性窒素(N-N)とする。

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹³⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V_{10} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W_3 : 分析試料の質量(g)

注(13) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 4. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.49~50, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **硝酸性窒素試験法フローシート** 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

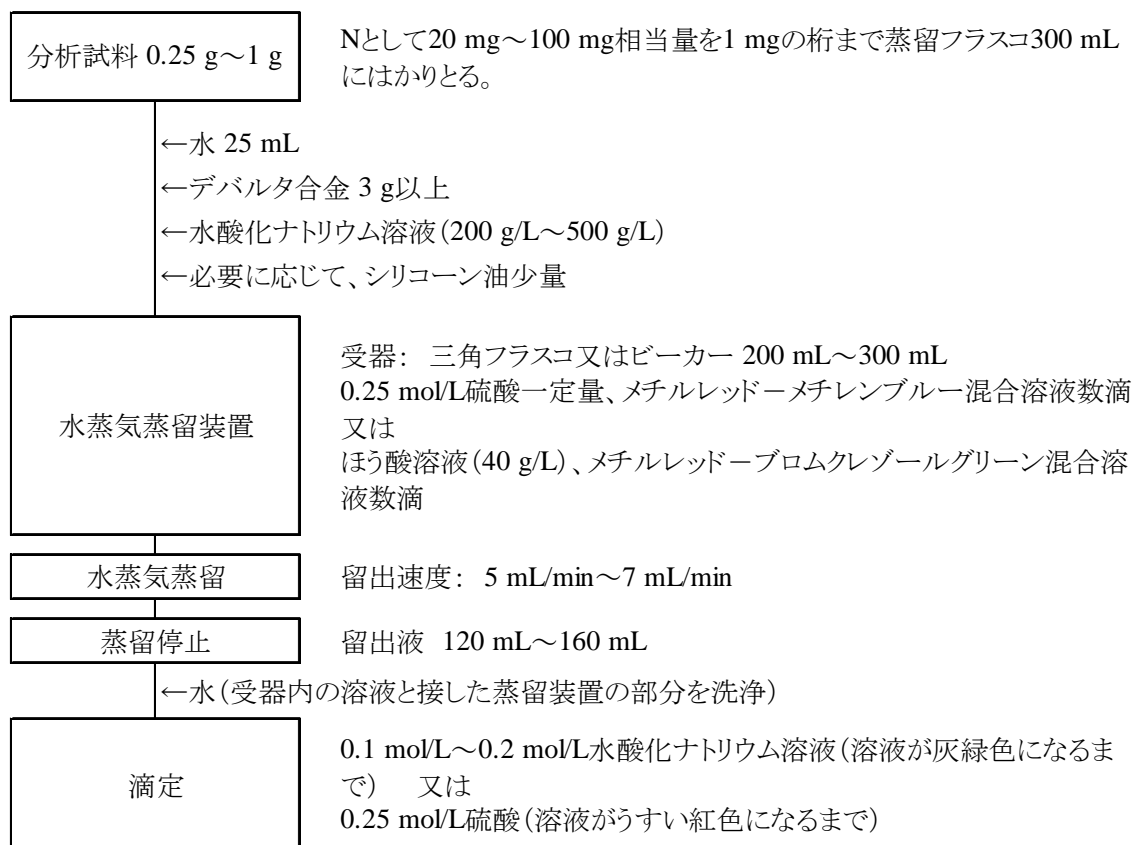


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート

4.1.3.b 還元鉄—蒸留法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.3.b-2017 又は N-N.b-1 とする。

分析試料に水を加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、還元鉄及び硫酸溶液を加え、軽く煮沸する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。更に水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の還元鉄法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

- c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を

算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ &= V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ &= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- f) **還元鉄**: 窒素含有量 0.005 % (質量分率) 以下のもの。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) 水蒸気蒸留装置

b) 蒸留フラスコ: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) 試験操作

(4.1) 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g⁽⁵⁾ (Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 1 mg の桁まではかりとり、蒸留フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。
- b) 水約 30 mL を加え、よく混合する。
- c) 還元鉄 5 g 及び硫酸(1+1) 10 mL を加え、直ちに長脚漏斗を蒸留フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷却しながら静かに振り混ぜる⁽⁶⁾。
- d) 約 5 分間放置し⁽⁷⁾、低温で徐々に加熱し、弱火で約 15 分間煮沸した後、放冷し、試料溶液とする。

注(5) 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、備考 3.の操作を実施する。

(6) 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。

(7) 激しい反応が収まるまで。

備考 3. 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れ、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を蒸留フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。

(4.2) 蒸留 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 試料溶液の入った蒸留フラスコに水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量⁽¹⁰⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(8) 5 mL～20 mL

(9) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー200 mL～300 mL を用いる。

(10) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2) a) で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V₆: (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V₇: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C₁: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f₁: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W₂: 分析試料の質量(g)

注(11) 窒素含量(N-N+A-N)及びアンモニア性窒素(A-N)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(12) アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(4.3) b)で算出した窒素含量(N-N+A-N)を硝酸性窒素(N-N)とする。

(4.3.2) (4.2) a)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹³⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V₁₀: 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C₂: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f₂: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W₃: 分析試料の質量(g)

注(13) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 4. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.48~49, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **硝酸性窒素試験法フローシート** 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

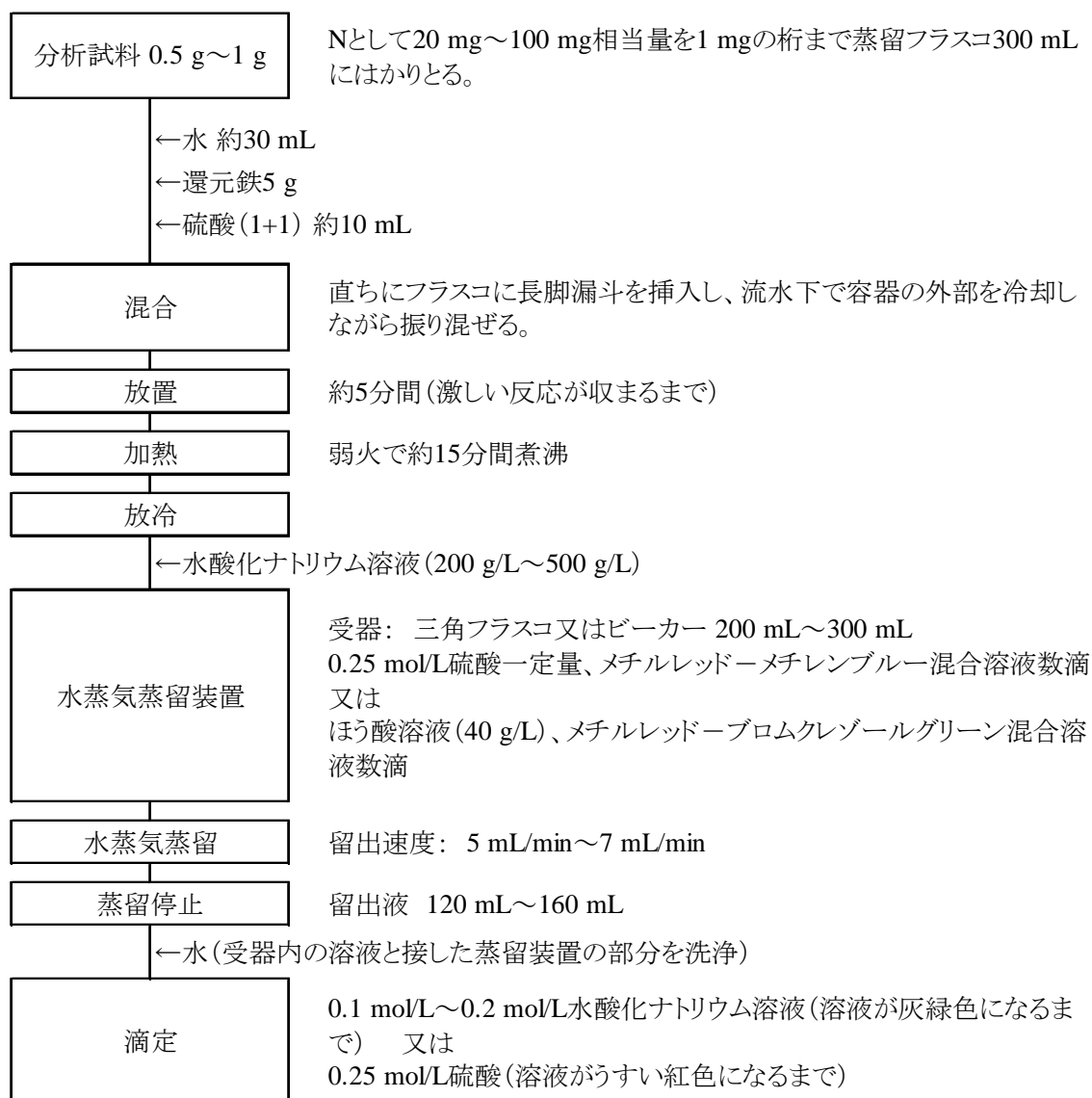


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート

4.1.3.c フェノール硫酸法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。なお、尿素、石灰窒素及び有機物のように加熱により分解しアンモニアを遊離する化合物を含む肥料においても適用できる。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.1.3.c-2017 又は N-N.c-1 とする。

分析試料に硫酸銅－硫酸銀溶液、水酸化カルシウム及び塩基性炭酸マグネシウムを加えて塩化物及び有機物を除去すると共に硝酸性窒素(N-N)を抽出し、フェノール硫酸及びアンモニア水と反応して生ずるニトロフェノール硫酸アンモニウムの吸光度を測定し、分析試料中の硝酸性窒素(N-N)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)**⁽¹⁾: 硝酸カリウム(純度 99.9 % (質量分率)以上)を 110 °C で 1 時間以上加熱し、デシケーター中で放冷した後、36.09 g をひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- b) **硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)**: 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)の一定量を水で希釈し、硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)を調製する。
- c) **硫酸銅－硫酸銀溶液**⁽¹⁾: JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物 5 g を水 900 mL に溶かし、JIS K 8965 に規定する硫酸銀 4 g を加えて溶かした後、1000 mL とする⁽²⁾。
- d) **フェノール硫酸**: JIS K 8798 に規定するフェノール 15 g を JIS K 8951 に規定する硫酸 100 mL に溶かし、80 °C ~ 100 °C の水浴中で 2 時間加熱し、放冷する⁽²⁾。
- e) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- f) **水酸化カルシウム**: JIS K 8575 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **塩基性炭酸マグネシウム**: 硝酸性窒素を含まないもの。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 褐色瓶に保存する。

備考 1. (2)の硝酸塩標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな硝酸性窒素標準液(NO₃-N 0.1 mg/mL 又は 1 mg/mL)を用いて検量線用硝酸塩標準液を調製してもよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- c) **水浴**: 80 °C 以上に調節できるもの。

(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、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え、30~40 回転/分で約 20 分間振り混ぜる。
- c) 水酸化カルシウム約 1 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え、30~40 回転/分で約 10 分間振り混

ぜる。

- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液⁽³⁾とする。

注(3) 試料溶液調製後、速やかに(4.2)a)の操作を行う。

備考 2. (4.1)e)のろ液が着色している場合は、活性炭 0.5 g 以下を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) 発色 発色は次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(N-Nとして0.01 mg~0.1 mg 相当量)を小型蒸発皿⁽⁴⁾にとる。
- b) 80 °C 以上の水浴上で水分を揮発させて乾固する。
- c) 放冷後、フェノール硫酸 2 mLを速やかに加え⁽⁵⁾、直ちに蒸発皿を回転し、全ての残留物をフェノール硫酸と接触させる。
- d) 約 10 分間放置後、水 20 mLを加える⁽⁶⁾。
- e) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mLに移す。
- f) 溶液の色が淡い黄色になるまでアンモニア水(1+2)を加えて弱アルカリ性とし、更にアンモニア水(1+2)3 mLを加える⁽⁷⁾。
- g) 冷却した後、標線まで水を加え、約 30 分間放置する。

注(4) ガラス製又は磁製で丸底がよい。

(5) 駒込ピペット等で小型蒸発皿の中心部に加える。

(6) 残留物が溶けにくい場合は、ガラス棒で砕く。

(7) 検量線用空試験液は発色しないので、硝酸塩標準液とほぼ同量のアンモニア水(1+2)を加える。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

- a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：410 nm

- b) **検量線の作成**

- 1) 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)の 1 mL~10 mLを小型蒸発皿⁽⁴⁾に段階的にとる。
- 2) (4.2)b)~g)と同様の操作を行って検量線用硝酸塩標準液とする。
- 3) 水 40 mLを全量フラスコ 100 mLに入れ、フェノール硫酸 2 mLを静かに加えて振り混ぜ、放冷し、(4.2)f)~g)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) 検量線用空試験液を対照として検量線用硝酸塩標準液の波長 410 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用硝酸塩標準液の硝酸性窒素濃度と吸光度との検量線を作成する。

- c) **試料の測定**

- 1) (4.2)g)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 検量線から硝酸性窒素(N-N)量を求め、分析試料中の硝酸性窒素(N-N)を算出する。

備考3. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、硝酸性窒素(N-N)として16%(質量分率)及び1%(質量分率)~3%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ103.4%及び101.1%~100.9%程度であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.01%(質量分率)及び液状肥料で0.002%(質量分率)である。

表1 硝酸性窒素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
硝酸アンモニア	12	18.04	0.13	0.7	0.64	3.6
化成肥料1	12	14.03	0.17	1.2	0.40	2.8
化成肥料2	10	5.04	0.07	1.4	0.24	4.8
化成肥料3	12	3.87	0.05	1.2	0.10	2.7
化成肥料4	12	1.18	0.03	2.4	0.04	3.4

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.52~55，養賢堂，東京（1988）
- 2) 加藤公栄，高橋佐貴子，白井裕治：吸光光度法による窒素，りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —，肥料研究報告，**2**，137~144（2009）
- 3) 加藤公栄，千田正樹，渡部絵里菜：硝酸性窒素試験法の性能調査 —フェノール硫酸法—，肥料研究報告，**6**，148~155（2013）

(5) 硝酸性窒素試験法フローシート 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

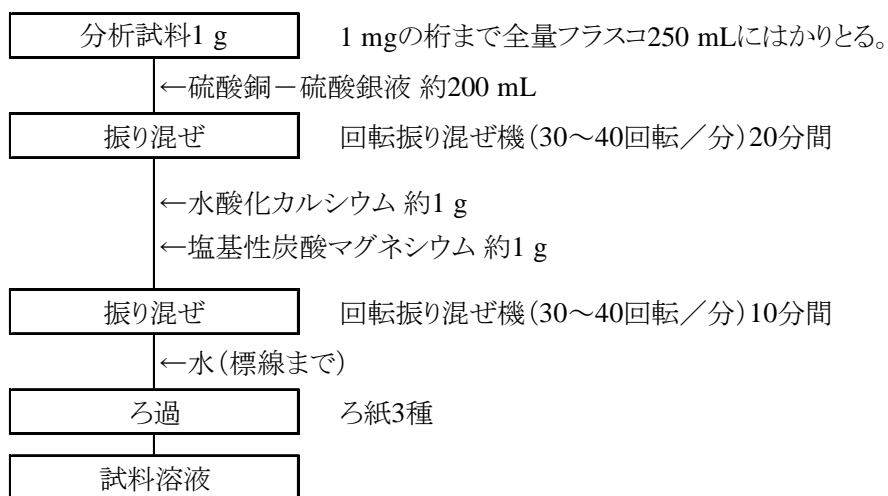


図1 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(抽出操作)

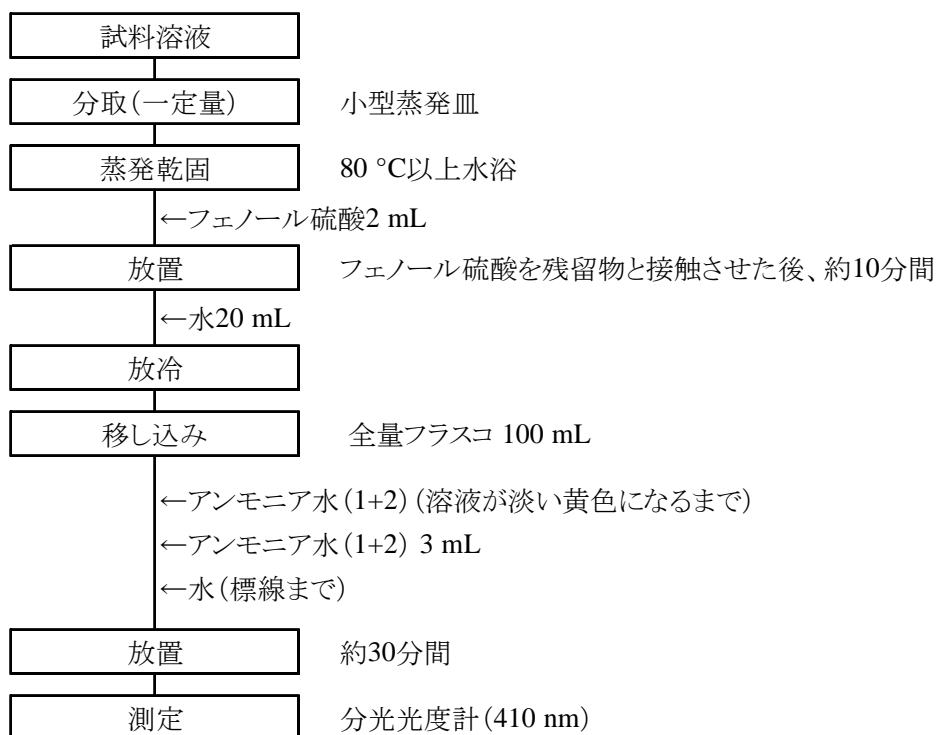


図2 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(発色及び測定操作)