

4.1.1.c デバルダ合金ーケルダール法

(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)のデバルダ合金ー硫酸法に対応する。

(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 日間～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、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、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。

$$\begin{aligned} &0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ &= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \end{aligned}$$

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 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、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。

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

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

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)二水和物**: 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。
- 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。

(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、300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる⁽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 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ、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 500 mL ケルダールフラスコがよい。

(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 300 mL 蒸留フラスコにとり、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 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(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。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ &= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.01/W_2) \times (100/1000) \\ &= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.401/W_2) \end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ &= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.01/W_3) \times (100/1000) \\ &= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.802/W_3) \end{aligned}$$

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。

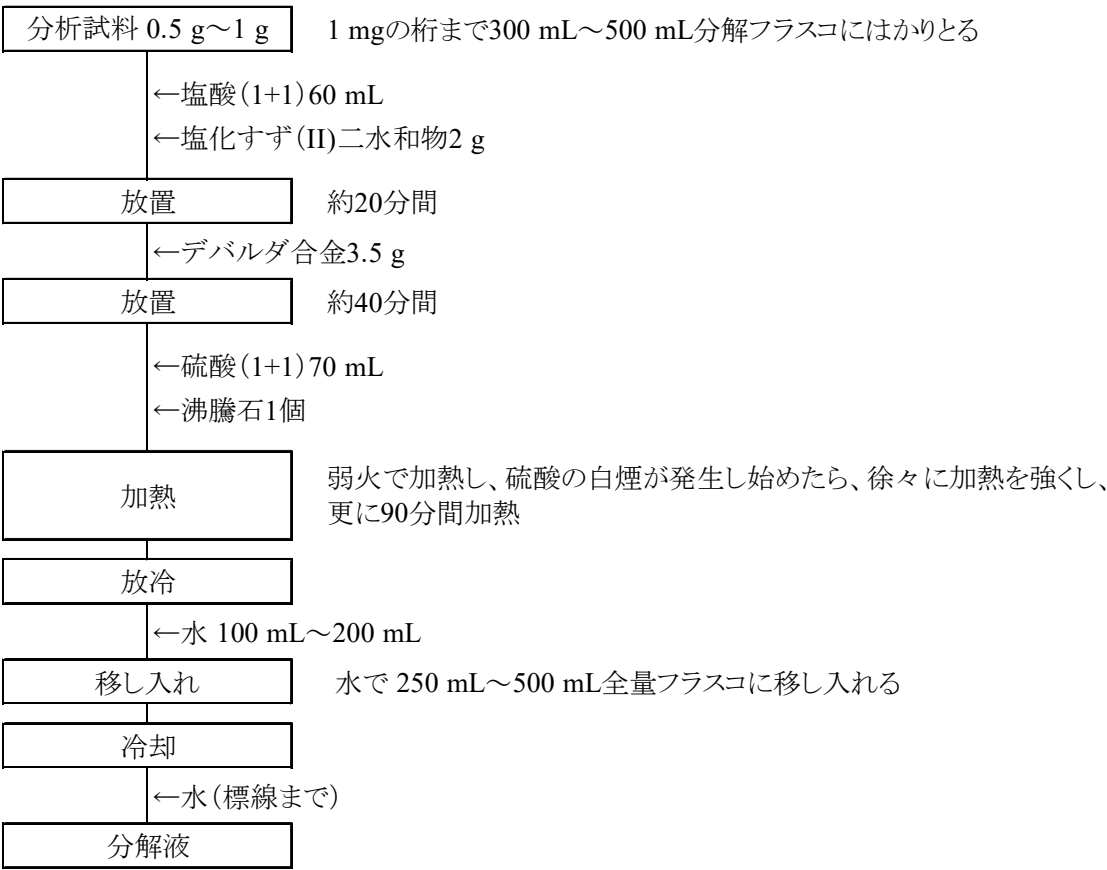


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(還元及びケルダール分解操作)

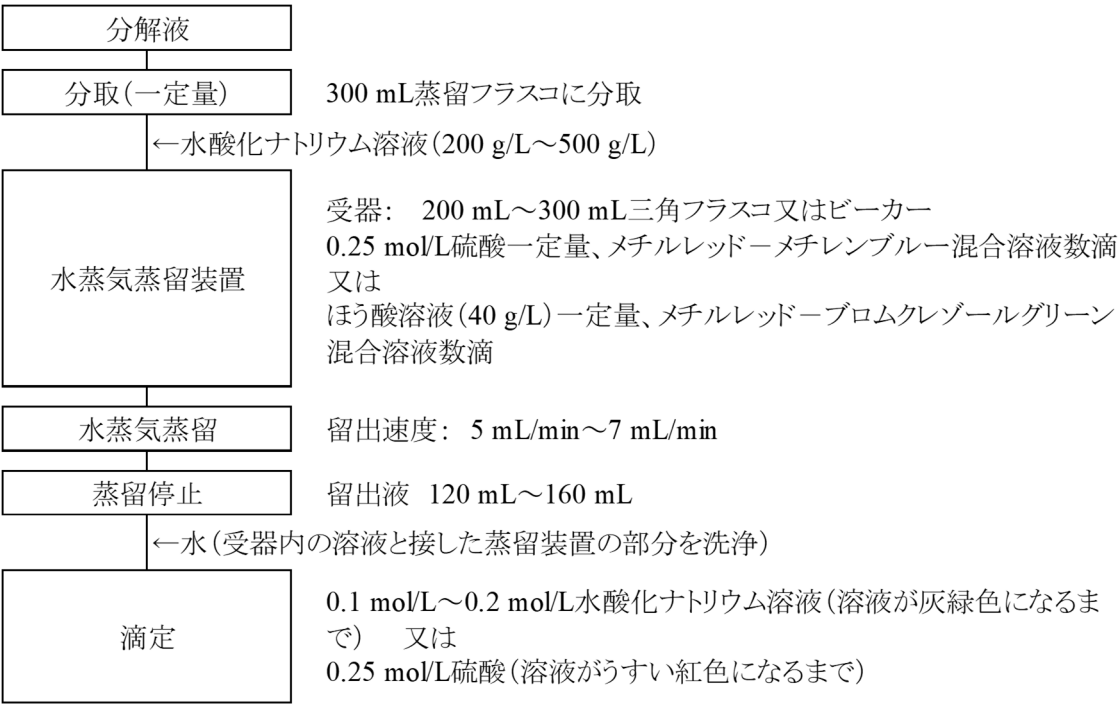


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)