

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 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。

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

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－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) **ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するブ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～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、300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

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 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れ、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 300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

(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少量のシリコン油⁽⁸⁾、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～500 g/L)適量⁽⁹⁾を徐々に⁽¹⁰⁾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(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 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(8) 発泡を防ぐため、少量のシリコン油(2 mL～3 mL)を加える。

(9) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(10) 発泡及び発熱を抑えるため、徐々に加える。

(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～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⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

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

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 : (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⁾。

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

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

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。

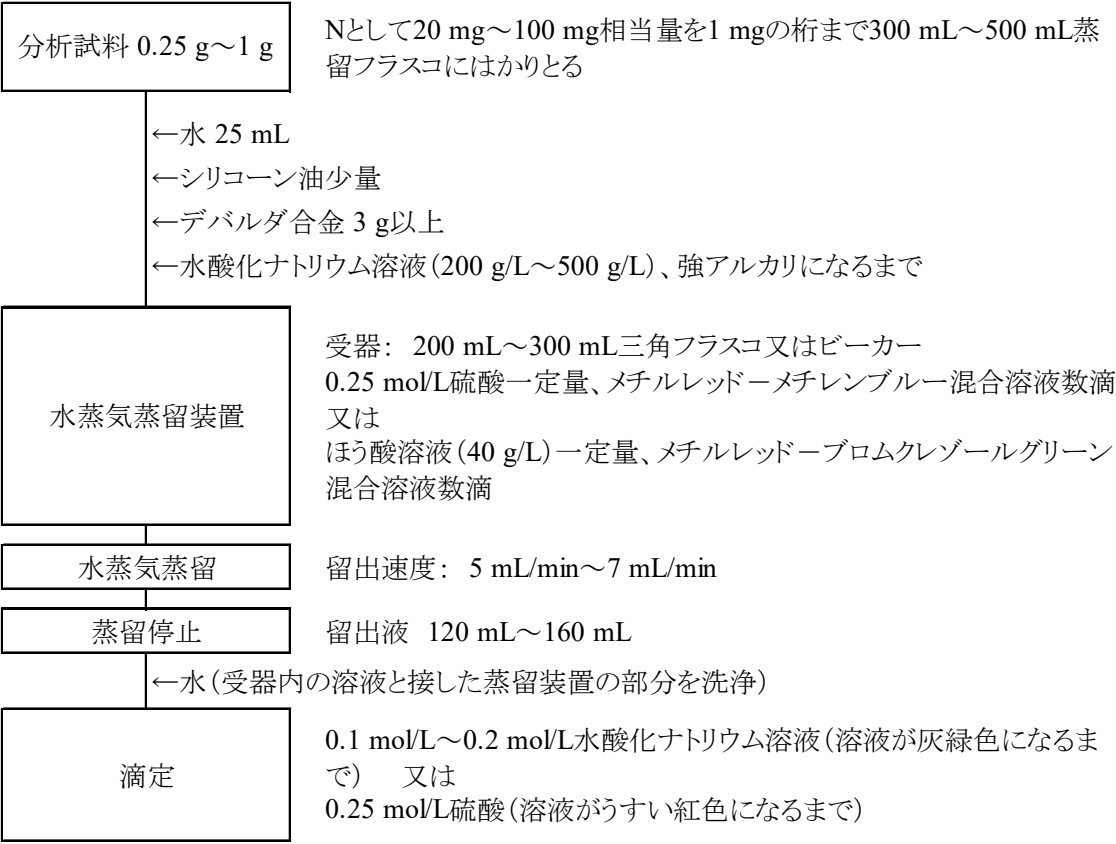


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート