4.1.1 窒素全量

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、窒素ガスの合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)以上の機器メーカーが推奨するガス(例としてヘリウム、アルゴン等)

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。

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[3]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))

(3) 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。

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。

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、燃焼効率を上げるために炭素を添加する必要がある。そのため、スクロースを 0.3 g 程度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）程度と推定された。

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～y_kの	回帰係数		相関
ケルダール法[1]	燃焼法[2]	種類	試料数	範囲	($y = a + bx$)		係数
				(%)[3]	a	b	r
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、堆肥、甲殻類質肥料粉末、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(1)	9.32	0.07	0.8	0.25	2.7
化成肥料(尿素含有)	11(1)	18.34	0.06	0.3	0.45	2.5
指定配合肥料(有機質肥料含有)	12(0)	14.06	0.12	0.9	0.42	3.0
石灰窒素	8(4)	19.96	0.07	0.4	0.17	0.8
魚かす粉末	10(2)	8.34	0.04	0.4	0.10	1.3
蒸製毛粉	11(1)	13.42	0.10	0.7	0.26	2.0
なたね油かす及びその粉末	11(1)	6.21	0.07	1.1	0.25	4.0
汚泥発酵肥料A	13(0)	6.20	0.02	0.3	0.09	1.4
汚泥発酵肥料B	12(1)	2.36	0.01	0.6	0.04	1.8
し尿汚泥肥料	11(2)	4.44	0.02	0.4	0.06	1.3
工業汚泥肥料	11(2)	8.06	0.03	0.4	0.07	0.9
焼成汚泥肥料	13(0)	0.80	0.02	2.8	0.03	4.3

1）有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
2）平均値(n=有効試験室数×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）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)

2）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)

3）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)

4）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)

5）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)

6）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。

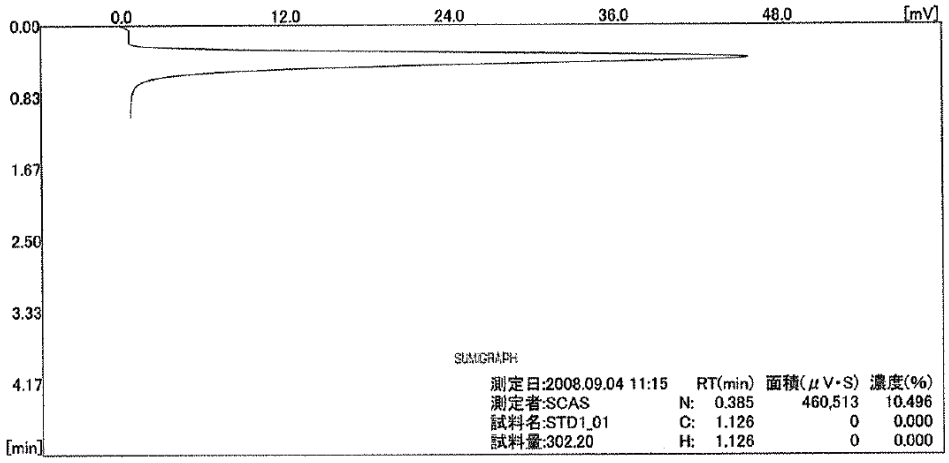


燃焼用容器に0.1 mgの桁まではかりとる

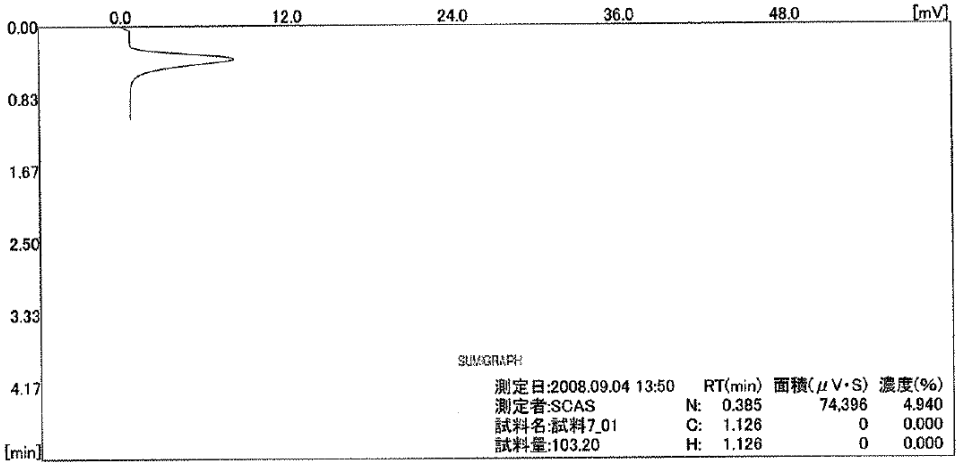
燃焼法全窒素測定装置

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

キャリヤーガス： 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