4.1.1 窒素全量

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。

（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、指示薬としてブ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 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター（f_1）

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

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)： 硫酸約 14 mL を予め水 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(2)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(3)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 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)

$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (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) 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。

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) 5 mL～10 mL

(3) 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(4)。

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(5)。

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(6)。

g) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(**4**) 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。

(**5**) 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。

(**6**) 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(7)を受器(8)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(7)を受器(8)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(9)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(**7**) 5 mL～20 mL

(**8**) 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。

(**9**) 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(3)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。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.401/W_2)$

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[(10)]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。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.01/W_3) \times (100/1000)$

$= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.802/W_3)$

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（**10**） 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。

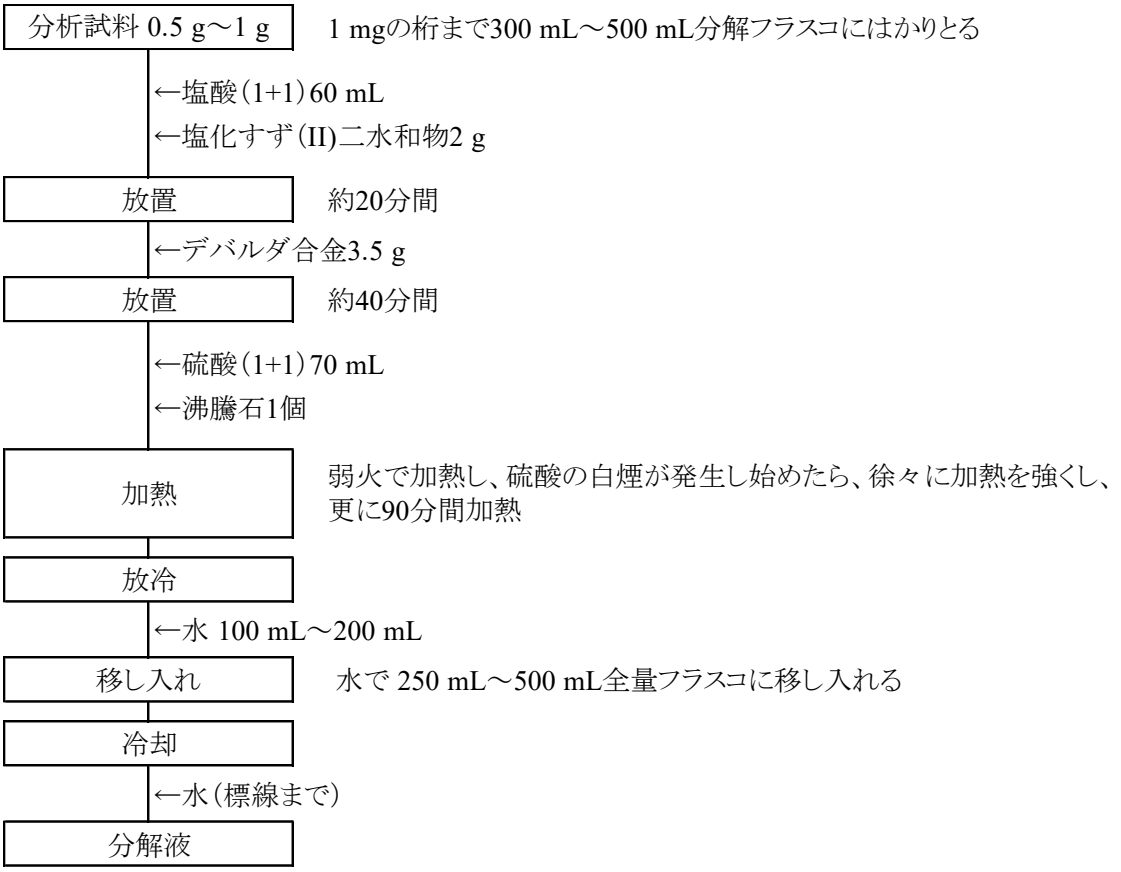


図1　肥料中の窒素全量試験法フローシート(還元及びケルダール分解操作)

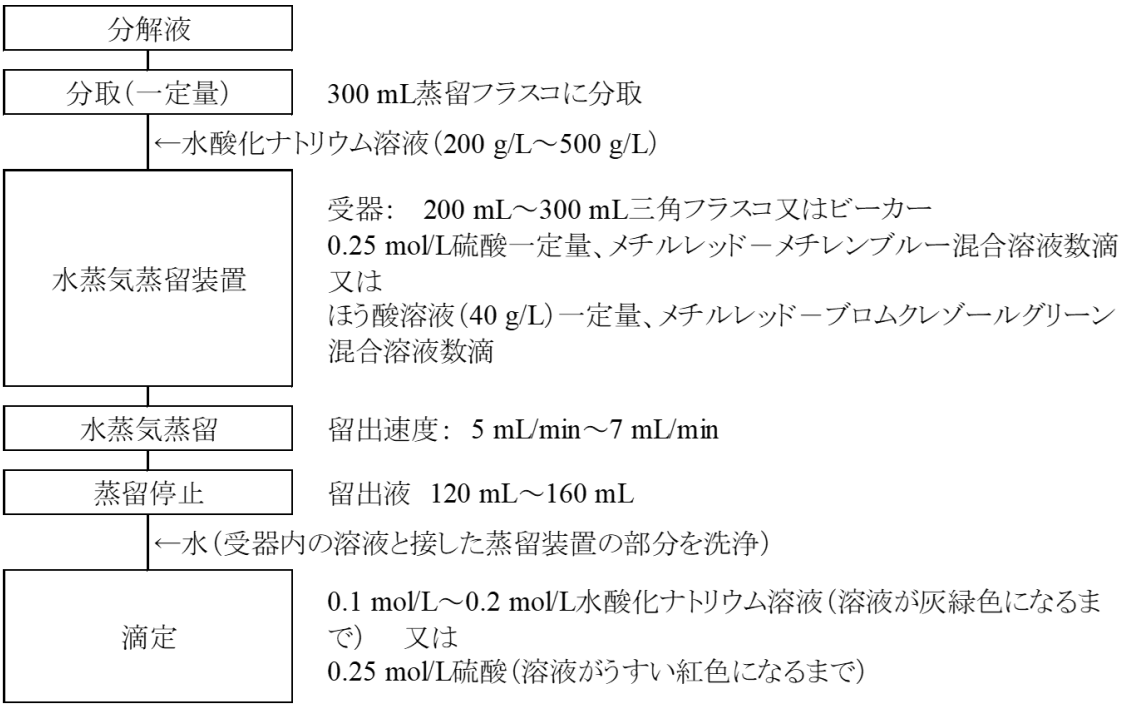


図2　肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)