4.1.1 窒素全量

4.1.1.d 還元鉄ーケルダール法

（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.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。

（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 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 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) 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(4): 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(5)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) 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。

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。

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) 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。

(4) 錠剤が市販されている。

(5) 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、300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる。

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静かに振り混ぜる(6)。

d） 約 5 分間放置し(7)、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(8)。

f） 完全に分解するまで強熱する(9)。

g） 放冷後、少量の水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、更に振り混ぜる。

h） 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注（**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。

（**8**） 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。

（**9**） 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(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 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(12)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（**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 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**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(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**）**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(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。

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**）**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（**13**） 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。

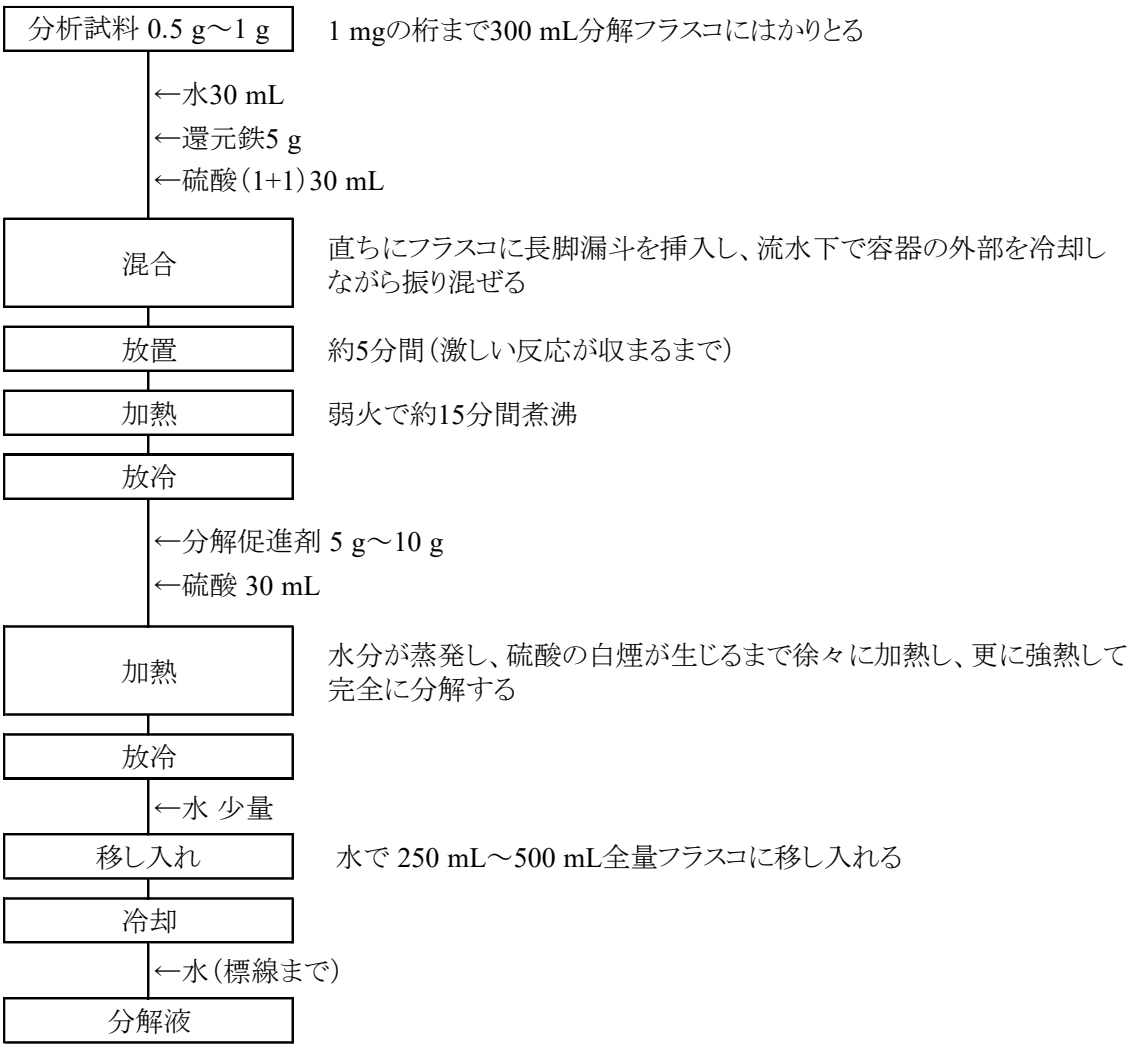


図1　肥料中の窒素全量試験法フローシート（還元及びケルダール分解操作）

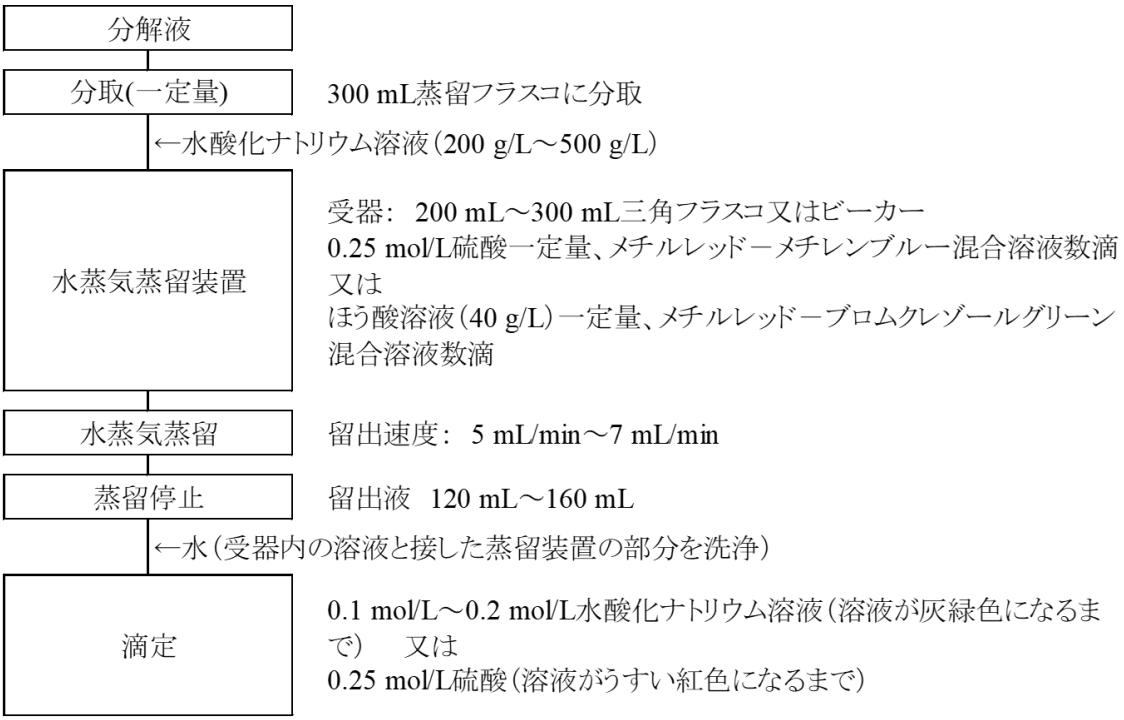


図2　肥料中の窒素全量試験法フローシート（蒸留及び測定操作）