4.1.2 アンモニア性窒素

4.1.2.b ホルムアルデヒド法

(1) 概要

この試験法は動植物試料を多量に含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.1.2.b-2017 又は A-N.b-1 とする。

分析試料に水又は塩酸(1+20)を加え、アンモニウムイオンを抽出した後、塩化アルミニウム液を加え、水酸化カリウム溶液を滴加して、りん酸及び過剰のアルミニウムを沈殿させ試料溶液とする。この試料溶液を微酸性に調整し、ホルムアルデヒド溶液を加え、アンモニウムイオンを 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で錯滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** に示す。

(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。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) = (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

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: 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) 塩化カリウム溶液(1 mol/L)(1): JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 75 g を水に溶かして 1000 mL とする。

c) 塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)(1): JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(III)・六水和物 240 g を水に溶かして 1000 mL とする。

d) 水酸化カリウム溶液(170 g/L)(1): 水酸化カリウム 170 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) ホルムアルデヒド溶液: JIS K 8872 に規定する 36 %(質量分率)～38 %(質量分率)ホルムアルデヒド液 1 容量に対し、水 1 容量を加える。

f) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級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) **チモールブルー溶液(1 g/100 mL)**: チモールブルー(ナトリウム塩)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。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

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. チモールブルーはナトリウム塩であれば溶ける。JIS K 8643 に規定するチモールブルーは、エタノールにやや溶けにくく、水に溶けにくいので、チモールブルー0.1 g につき水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L) 2.15 mL 程度を加えて中和した後、(**2**)**i**)と同様に操作してチモールブルー溶液(1 g/100 mL)を調製する。

(**3**) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転できるもの。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(**4.1.1**) **アンモニウム塩類の場合**

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。

b) 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 30 分間振り混ぜる。

c) 標線まで水を加える。

d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. (**4.1.1**)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(**4.1.2**) **複合肥料の場合**

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。

b) 塩酸(1+20)約 300 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 30 分間振り混ぜる。

c) この溶液に塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)を加え(2)、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴～2 滴加え直ちにフラスコを振り混ぜながらうすい黄色になるまで水酸化カリウム溶液(170 g/L)を加える(3)。

d) 標線まで水を加える。

e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 試料溶液中の P として 0.04 g 又は P_2O_5 として 0.1 g につき、塩化アルミニウム溶液 3 mL の割合で加える。

(**3**) りん酸を分離するために水酸化アルミニウム、りん酸アルミニウムの沈殿を作る。

備考 4. (**4.1.1**)**a**)及び(**4.1.2**)**a**)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れてもよい。

備考 5. りん酸塩、アンモニウム及びマグネシウムを同時に含有する肥料以外の場合は(**4.1.2**)**b**)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL に変えて塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いることができる。

備考 6. ベントナイトを含む複合肥料は、(**4.1.2**)**b**)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL 又は**備考 5.**に従って塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いて振り混ぜた後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、50 mL～100 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、(**4.1.2**)**c**)～**e**)を行う。

(**4.2**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(A-N として 50 mg 相当量まで)を 300 mL 三角フラスコ(4)にとる。

b) 水を加え、液量を約 100 mL とする。

c) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1 滴～2 滴を加え、溶液の色がうすい桃色になるまで塩酸(1+200)を加える。

d) ホルムアルデヒド溶液 10 mL を加える。

e) チモールブルー溶液(1 g/100 mL)を 1 滴～2 滴加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が青色(5)になるまで滴定する。

f) 空試験として、別の 300 mL 三角フラスコに水を 100 mL を入れ、**c**)～**e**)の操作を実施する。

g) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)(%(質量分率))

$$= (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_5) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_5) \times (1.401/W_2)$$

V_S: (**4.2**)**e**)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)

V_B: (**4.2**)**f**)において空試験の滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 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: 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_4: (**4.1.1**)**c**)又は(**4.1.2**)**d**)における試料溶液の定容量(mL)

V_5: (**4.2**)**a**)における試料溶液の分取量(mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

注(**4**) 分取量は 100 mL までとする。

(**5**) 緑色が消失して青色になった時を終点とする。この指示薬の変色は蛍光灯下で見やすい。

備考 7. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**及び(**4.2**)**e**)～**f**)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。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、アンモニア性窒素(A-N)として 10 %(質量分率)～21 %(質量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ

100.4 %～101.0 %及び 100.1 %であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(ホルムアルデヒド法の報告値に限る)について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、併行精度、中間精度及び室間再現精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.03 %(質量分率)及び液状肥料で 0.02 %(質量分率)程度と推定された。

表1　肥料認証標準物質のアンモニア性窒素値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-A-10	10(0)	10.66	0.07	0.7	0.09	0.8	0.16	1.5
FAMIC-A-13	9(0)	10.36	0.06	0.5	0.08	0.8	0.21	2.0

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
2) 平均値 (有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))
3) 質量分率
4) 併行標準偏差
5) 併行相対標準偏差
6) 中間標準偏差
7) 中間相対標準偏差
8) 室間再現標準偏差
9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.39~42, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: アンモニア性窒素試験法の性能調査 －ホルムアルデヒド法－, 肥料研究報告, **6**, 139~147 (2013)

(**5**) **アンモニア性窒素試験法フローシート** 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

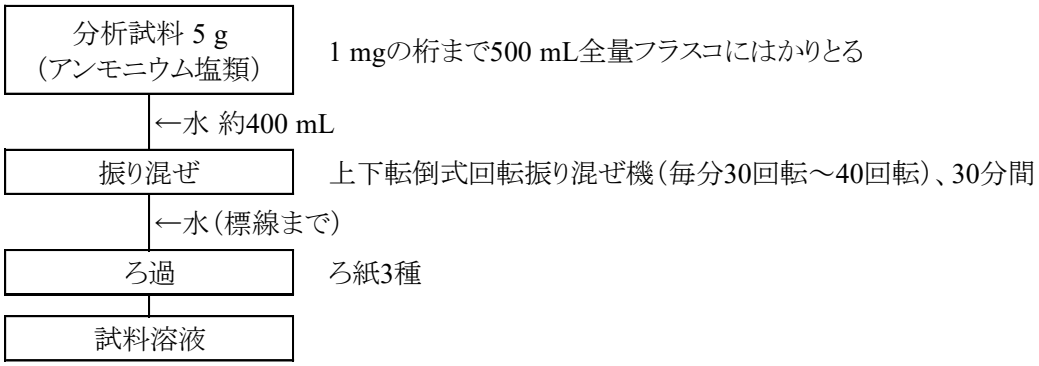


図1-1　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

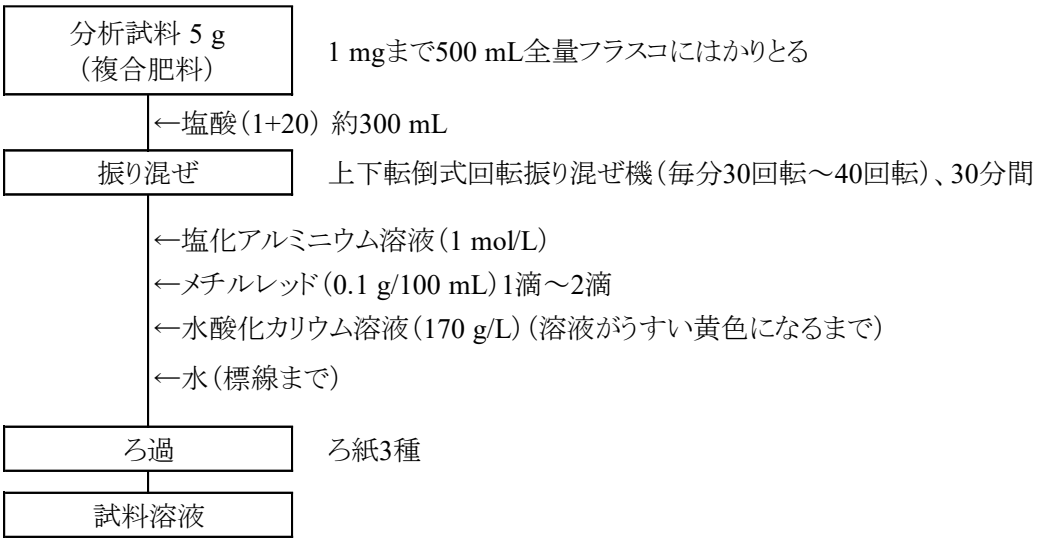


図1-2　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

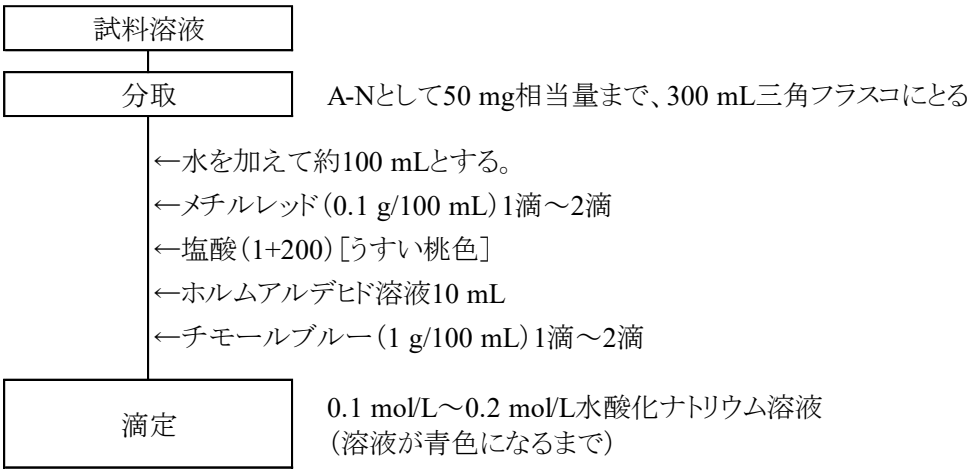


図2　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート（測定操作）