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、分析試料中の窒素合量(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、分析試料中の窒素合量(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。

(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。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) = (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

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－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) 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) 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。

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[4]（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（**4**） 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[5]を受器[6]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、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[5]を受器[6]にとり、メチルレッド－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ーン油[7]、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[8]を徐々に[9]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（**5**） 5 mL～20 mL

（**6**） 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。

（**7**） 発泡を防ぐため、少量のシリコーン油（2 mL～3 mL）を加える。

（**8**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

（**9**） 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[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合量（N-N＋A-N）を算出する。

c） 得られた窒素合量（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[10][11]。

分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)(%(質量分率))

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

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

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(**10**) 窒素合量(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。

(**11**) アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(**4.3**)**b**)で算出した窒素合量(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[12]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合量(N-N＋A-N)を算出する。

c) 得られた窒素合量(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[10][11]。

分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)(%(質量分率))

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

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

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(**12**) 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。

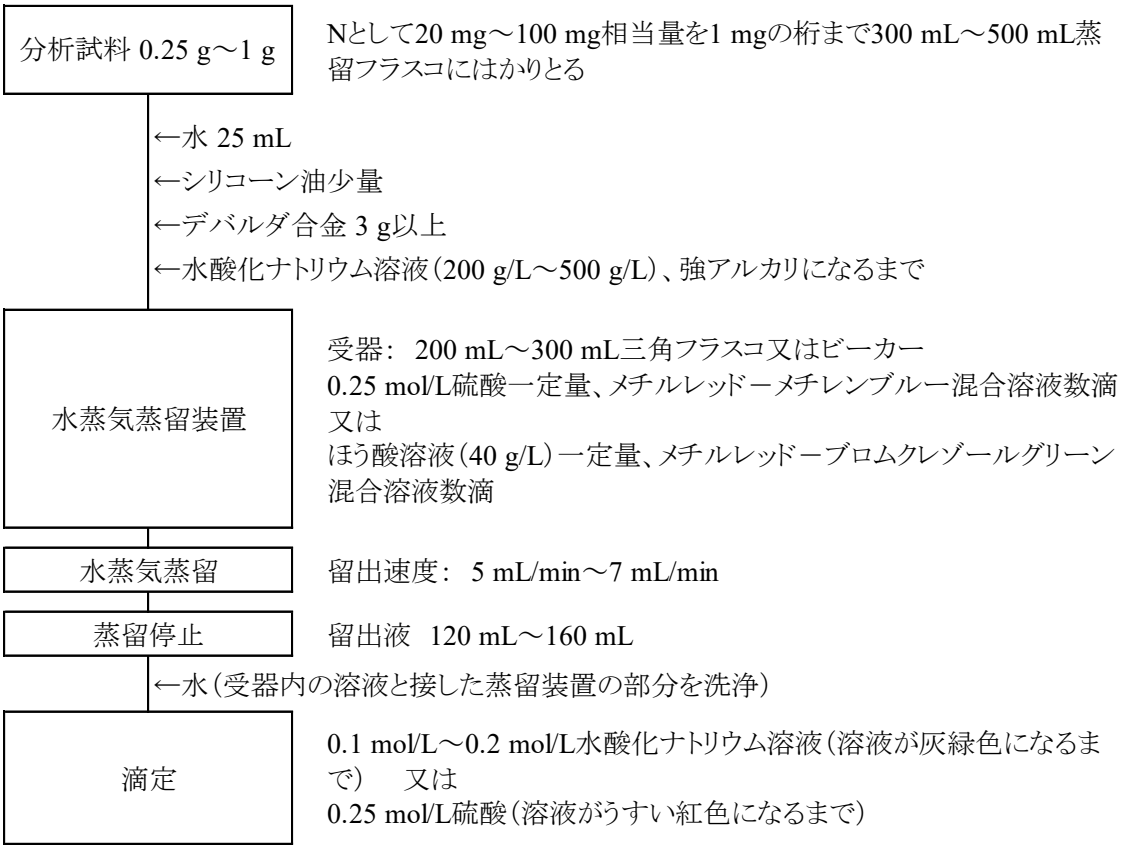


図　肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート