4.5.5 アルカリ分

4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法

(1) 概要

この試験法はアルカリ分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 4.5.4.a-2017 又は AL.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、2,2',2''-ニトリロトリエタノール及びシアン化カリウム溶液でマスキングし、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。又は、マスキングした後、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) アスコルビン酸: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 2,2',2''-ニトリロトリエタノール: JIS K 8663 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) アセトン: JIS K 8034 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

g) 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 3.72 g を水に溶かして 1000 mL とする。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の亜鉛を塩酸(1+3)、水、JIS K 8101 に規定するエタノール(99.5)、JIS K 8103 に規定するジエチルエーテルで順次洗い、直ちにデシケーター中に 2 kPa 以下で約 12 時間放置して乾燥した後、約 0.65 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、1000 mL 全量フラスコに入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かした後、標線まで水を加える。この液 25 mL を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、水約 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液約 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクターを算出する。

0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター(f_1)

$= W_1 \times (A/100) \times (1/65.38) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$

$= W_1 \times A \times (1/65.38) \times (0.25/V_3)$

W: 採取した亜鉛の質量(g)

A: 亜鉛の純度(%(質量分率))

V_1: 分取した亜鉛溶液の容量(25 mL)

V_2: 亜鉛溶液の定容量(1000 mL)

V_3: 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)

C_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

h) 0.01 mol/L マグネシウム標準液: JIS K 8875 に規定するマグネシウム 0.24 g を 1000 mL ビーカーにとり、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、水適量を加え、メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬としてアンモニ

ア水（1+3）で溶液の色が黄色になるまで中和した後、水を加えて 1000 mL とする。

標定： 0.01 mol/L マグネシウム標準液 25 mL を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、水 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクターを算出する。

0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター（f_2）
$= (C_1 \times f_1 \times V_4) \times (1/V_5) \times (1/C_2)$
$= (f_1 \times V_4) \times (1/V_5)$

C_1： 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度（0.01 mol/L）
C_2： 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度（0.01 mol/L）
f_1： 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
V_4： 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量（mL）
V_5： 分取した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量（mL）

i） 塩化アンモニウム溶液： JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 70 g 及びアンモニア水 570 mL を水に溶かして 1000 mL とする。

j） 2-アミノエタノール溶液： JIS K 8109 に規定する 2-アミノエタノール 150 mL に水 400 mL を加え、これに塩酸を徐々に加え、pH を 10.6 とする。

k） シアン化カリウム溶液： JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。

l） エリオクロムブラック T 溶液： JIS K 8736 に規定するエリオクロムブラック T 0.5 g 及び JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 4.5 g をメタノール－水（95+5）に溶かして 100 mL とする。

m） 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 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

n） メタノール： JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

o） くえん酸溶液(1)： JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 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**）**g**）の 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液を用いることもできる。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） ホットプレート： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。

b） 塩酸（1+23）約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する(2)。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

d） 速やかに標線まで水を加える(3)。

e） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**2**） 分析試料がトールビーカーの底部に固結しないように注意する。

（**3**） マンガンを多量に含む場合は**備考 5** の操作を実施する。

備考 2. 副産苦土肥料等において、**d**）の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**a**）の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a**）の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、**b**）の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、**c**）の操作の「水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 4. （**4.1**）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。

備考 5. （**4.1**）**e**）のろ液の一定量を 200 mL トールビーカーにとり、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が紫みの赤色からうすい黄赤色になるまで JIS K 8085 に規定するアンモニア水（28 %（質量分率））を滴加する。ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液（20 g/100 mL）20 mL を加えて煮沸する(4)。速やかに水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、速やかに冷却した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**4**） マンガンの酸化物等の沈殿が生成する。

（**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。なお、滴定による測定操作の二例を次に示す。

（**4.2.1**） **測定（A）**： マグネシウム標準液（0.01 mol/L）で滴定する方法

a） 試料溶液の一定量（CaO+MgO として 5 mg～20 mg 相当量）を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとる。

b） 水適量を加え、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液（5 g/100 mL）を滴加して中和する。

c） アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2"-ニトリロトリエタノールー水（1+3）1 mL～10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL(5)を加える。

d） 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の一定量を加える(6)。

e） 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。

f） エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液で溶液の色が赤色になるまで滴定する。

g） 次の式によって分析試料中のアルカリ分（AL）量を算出する。

分析試料中のアルカリ分（AL）（%（質量分率））

$$=((C_1\times f_1\times V_6/1000)-(C_2\times f_2\times V_7/1000))\times(56.08/W_2)\times(V_8/V_9)\times 100$$

$$=((f_1\times V_6)-(f_2\times V_7))\times(56.08/W_2)\times(V_8/V_9)\times(1/1000)$$

C_1： 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度（0.01 mol/L）

C_2: 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
f_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
f_2: 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター
V_6: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の添加容量(mL)
V_7: 滴定に要した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量(mL)
V_8: (**4.1**)**d**)における試料溶液の定容量(mL)
V_9: (**4.2.1**)**a**)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
W_2: 分析試料の質量(g)

注(**5**) マンガンが存在する場合は、「シアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL」を「シアン化カリウム 1 g～5 g」に変える。

(**6**) CaO 1 mg につきエチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L)1.8 mL を必要とするので、過剰量を添加する。

(**4.2.2**) **測定(B)**: エチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

a) 試料溶液の一定量(CaO+MgO として 5 mg～20 mg 相当量)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとる。

b) 水適量及びくえん酸溶液 5 mL[7]を加え、指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴加して中和する。

c) アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール－水(1+3)1 mL～10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL[5]を加える。

d) 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。

e) エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、直ちに 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青緑色になるまで滴定する。

f) 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

分析試料中のアルカリ分(AL)(%(質量分率))
$= (C_1 \times f_1 \times V_{10}/1000) \times (56.08/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times 100$
$= (f_1 \times V_{10}) \times (56.08/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times (1/1000)$

C_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
f_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
V_{10}: 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)
V_{11}: (**4.1**)**d**)における試料溶液の定容量(mL)
V_{12}: (**4.2.2**)**a**)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
W_3: 分析試料の質量(g)

注(**7**) 試料溶液にりん酸塩、けい酸塩等を含まない場合はくえん酸溶液を加えなくてもよい。

備考 6. シアン化カリウム及びそれを含む溶液は安全データシート(SDS)に従って十分に注意して作業すること。また、毒物及び劇物取締法等の関係法令を遵守すること。

毒物及び劇物取締法廃棄の基準(参考): 水酸化ナトリウムの水溶液を加えて pH 11 以上のアルカリ性にして、酸化剤(次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉)の水溶液を加えて酸化分解処理する。CN 成分を分解した後、硫酸で中和し、多量の水で希釈してから廃棄する。CN 成分の分解にはアルカリ性で充分に時間をかける。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.162~164, 養賢堂, 東京 (1988)

(**5**) **アルカリ分試験法フローシート** 肥料中のアルカリ分試験法のフローシートを次に示す。

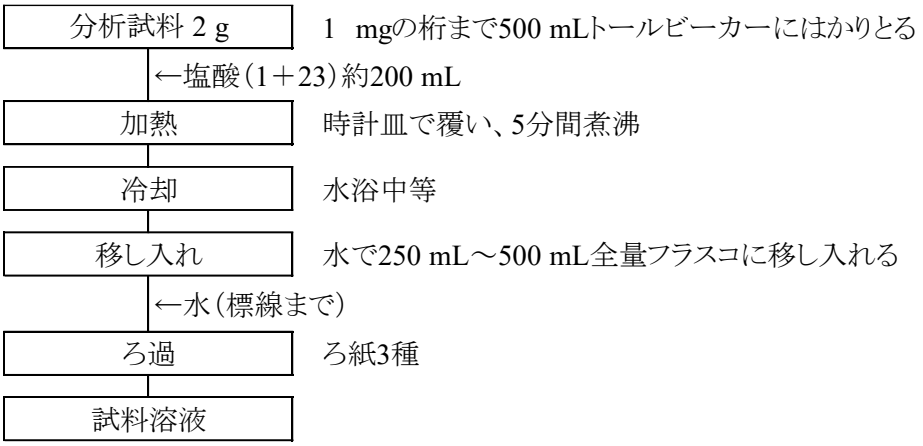


図1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (抽出操作)

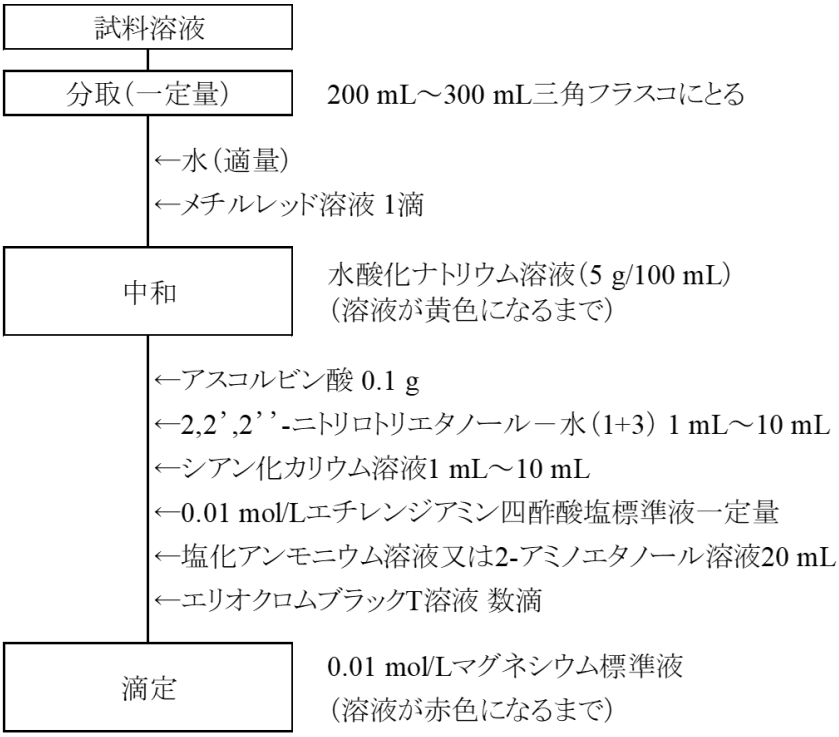


図2-1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.1)(A))

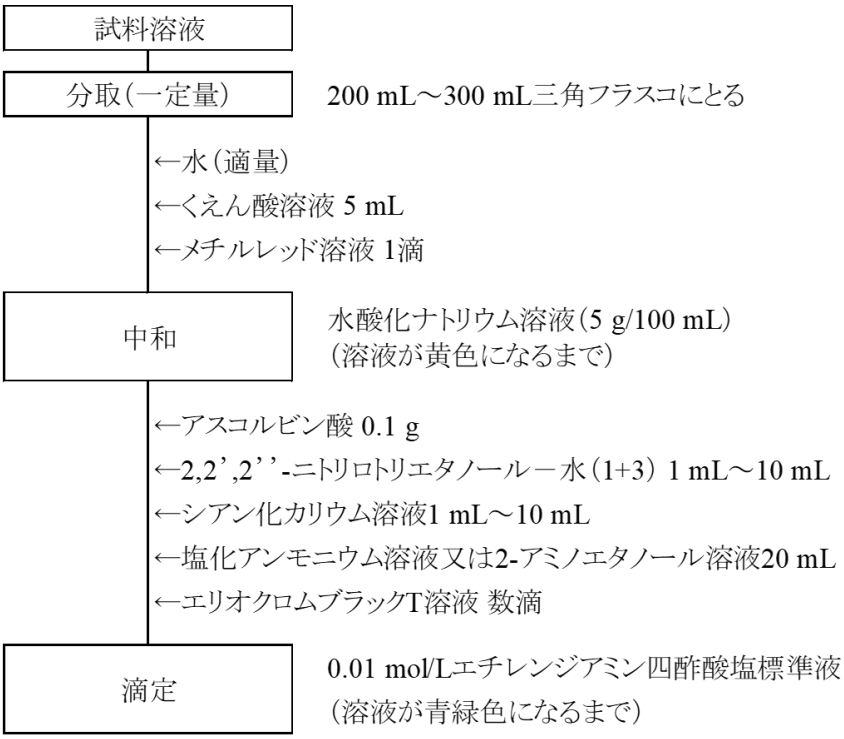


図2-2　肥料中のアルカリ分試験法フローシート （測定操作（4.2.2）(B)）