

4.11 有機炭素及び炭素窒素比

4.11.1 有機炭素

4.11.1.a ニクロム酸酸化法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料、堆肥等に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.11.1.a-2017 又は O-C.a-1 とする。

分析試料にニクロム酸カリウム-硫酸溶液を加えて加熱し、有機炭素をニクロム酸カリウムで酸化する。酸化還元滴定によって消費されなかったニクロム酸カリウムを測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。この試験法は、チューリン法とも呼ばれている。なお、この試験法の性能は備考 2 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液⁽¹⁾: JIS K 8979 に規定する硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 80 g をビーカー 2000 mL にはかりとり、硫酸(1+50) 1000 mL を加えて溶かす。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のニクロム酸カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、150 °C±2 °C で 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、約 1 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、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加えてニクロム酸カリウム標準液とする⁽¹⁾⁽²⁾。0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用日毎に、ニクロム酸カリウム標準液 10 mL を三角フラスコ 100 mL にとり、硫酸(1+2)約 5 mL を加え、以下、(4.2) b)～c) の操作を実施し、次の式によって 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター}(f) \\ & = W_1 \times (A/100) \times (6/294.18) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) / C \\ & = (W_1 \times A / V_3) \times (30/294.18) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したニクロム酸カリウムの質量(g)

A : ニクロム酸カリウムの純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したニクロム酸カリウム溶液の容量(10 mL)

V_2 : ニクロム酸カリウム溶液の定容量(100 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

C : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

d) ニクロム酸カリウム-硫酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8517 に規定するニクロム酸カリウム 40 g をビーカー 3000 mL にはかりとる。水 1000 mL を加えて溶かし、更に冷却しながら硫酸 1000 mL を徐々に混合しながら加える。

e) N-フェニルアントラニル酸溶液: 純度 98 % (質量分率) 以上の N-フェニルアントラニル酸 0.2 g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2 g を少量の水で溶かし、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。

(2) 肥料分析法(1992年版)の 7.1 B 1) の標準ニクロム酸カリウム溶液(0.2 M(1/6 K₂Cr₂O₇)溶液)に対応

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) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- b) **試料分解フラスコ**⁽³⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL(全高 180 mm、口径 13 mm)

注(3) 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

(4) **試験操作**

(4.1) **ニクロム酸酸化** 酸化は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり⁽⁴⁾、試料分解フラスコに入れる。
- b) ニクロム酸カリウム-硫酸溶液 25 mL を加える。
- c) 200 °C のホットプレート上で有機物が完全に分解するまで加熱する⁽⁵⁾。
- d) 速やかに冷却した後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。
- e) 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて **b)** 及び **d)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 有機炭素(O-C)として 28 mg 程度まで。

(5) 沸騰してから、1 時間以上加熱する。

備考 1. 分析試料は、**2.3.3 粉碎**の(3.1)の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉碎機で粉碎して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉碎**の**備考 1**により調製した分析用試料から採取する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の 20 mL を三角フラスコ 100 mL にとる。
- b) ニクロム酸イオンの褐色が試料溶液からほぼ消失するまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液を滴加する。
- c) N-フェニルアントラニル酸溶液約 0.25 mL を加え⁽⁶⁾、溶液の色が暗赤紫色から青緑色になるまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液で滴定する。
- d) 空試験溶液 20 mL を三角フラスコ 100 mL に入れ、**b)~c)**の操作を実施し、滴定する。
- e) 次の式によって分析試料中の有機炭素(O-C)を算出する。

分析試料中の有機炭素(% (質量分率))

$$= (V_4 - V_5) \times C \times f \times (12.011/4) / W_2 \times (100/1000) \times (V_6 / V_7)$$

$$= (V_4 - V_5) \times f \times (12.011/40) / W_2$$

V_4 : 空試験溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

V_5 : 試料溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

C : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

f : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター

V_6 : (4.1 d)における試料溶液及び空試験溶液の定容量(100 mL)

V_7 : (4.2) a) 及び (4.2) d) において滴定に供した試料溶液及び空試験溶液の分取量(20 mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(6) 駒込ピペット 1 mL~2 mL で 5 滴程度。試料溶液と空試験溶液は同じ量を加える。

備考2. 肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について3段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行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 1.5 % (質量分率) 程度である。

表1 肥料認証標準物質の有機炭素の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(p) 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-C-12	12	20.2	0.3	1.5	0.5	2.3	0.6	3.1

- 1) 二クロム酸酸化法を実施して解析に用いられた試験室数
- 2) 平均値 (試験室数(p) × 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) 白井裕治, 関根優子, 廣井利明: 汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素試験法の妥当性確認, 肥料研究報告, 3, 117~122 (2010)

(5) 有機炭素試験法フローシート 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

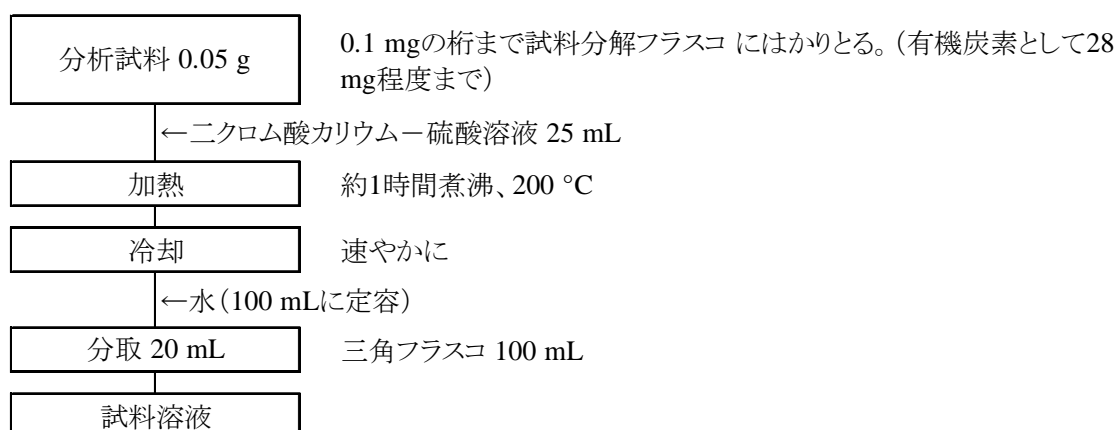


図1 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート (二クロム酸酸化操作)

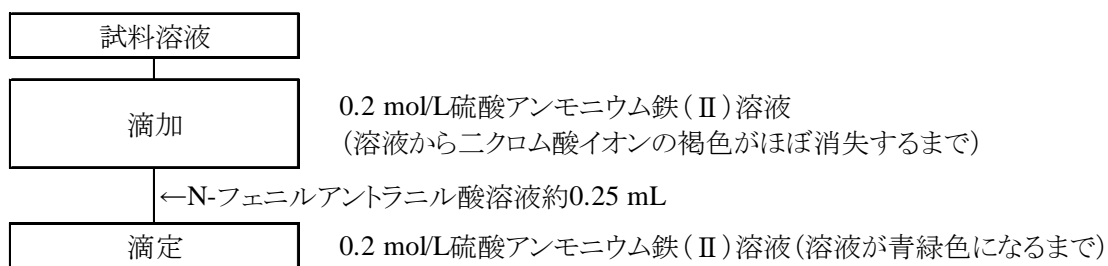


図2 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート(測定操作)

4.11.1.b 燃焼法

(1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.11.1.b-2017 又は O-C.b-1 とする。

分析試料に塩酸(1+3)を滴下し無機炭素を二酸化炭素として揮発させた後、燃焼法全窒素全炭素測定装置を用いて炭素化合物を熱分解し、発生した二酸化炭素ガスを熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 海砂： 粒径 425 μm ～850 μm のもの。
- b) 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

備考 1. 海砂(粒径 425 μm ～850 μm)は富士フイルム和光純薬及び米山薬品工業より市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **燃焼法全窒素全炭素測定装置：** 燃焼法(改良デュマ法)の原理に基づいて構成された全窒素全炭素測定装置。
 - 1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置⁽¹⁾を作動し、安定した指示値が得られるように調整する。
 - ① 燃焼ガス： 純度 99.99 % (体積分率)以上の酸素
 - ② キャリヤーガス： 純度 99.99 % (体積分率)以上のヘリウム
- b) **ホットプレート：** 表面温度 250 $^{\circ}\text{C}$ まで調節できるもの。
- c) **乾燥器：** 105 $^{\circ}\text{C}$ ±2 $^{\circ}\text{C}$ に調節できるもの。

注(1) 装置のプログラム及びパラメーターの設定は、使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置の仕様及び操作方法による。

(4) **試験操作** 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて 4.11.1.a に従って求めた有機炭素の測定値との差がないことを確認する。

(4.1) 塩酸処理

- a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、燃焼用容器に入れる。
- b) 分析試料を海砂 0.2 g 程度で覆い、数滴の水を滴下して分析試料を潤す。
- c) 塩酸(1+3)0.5 mL～0.7 mL を少しずつ滴下⁽²⁾した後、水 0.3 mL 程度を滴下する⁽³⁾⁽⁴⁾。
- d) 燃焼用容器を 100 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で 90 分間加熱し、乾固させる。
- e) 燃焼用容器を 105 $^{\circ}\text{C}$ ±2 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥器に入れ、30 分加熱乾燥する⁽⁵⁾。
- f) 加熱後、放冷して測定用試料とする。

注(2) 塩酸(1+3)添加量は目安であり、分析試料全体に塩酸を接触させればよい。発泡する場合は少時静置する。

(3) 容器の大きさにより水を加えなくてもよい場合がある。

- (4) 燃焼用容器を静かに揺すって分析試料を完全に塩酸と接触させる。
- (5) 塩酸を完全に除去する。

備考 2. 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の(3.1)の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉砕**の**備考 1**により調製した分析用試料から採取する。

備考 3. d)の操作において、試験紙等で塩化水素の揮発が認められない等の塩酸が完全に除去されたことを確認できた場合は、e)の操作を省略することができる。

(4.2) **測定** 具体的な測定操作は、測定に使用する燃焼法全窒素全炭素燃焼装置の操作方法による。

a) **燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件** 燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

燃焼温度：870 $^{\circ}\text{C}$ 以上

b) **検量線の作成**

- 1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置を作動⁽¹⁾し、安定した指示値が得られるように調整する。
- 2) 検量線用標準品⁽⁶⁾の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。
- 3) 燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 4) 別の空試験用の燃焼用容器について、3)の操作を行い、指示値を読み取る。
- 5) 検量線用標準品及び検量線用空試験の炭素量と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 測定用試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 2) 検量線から炭素量を求め、分析試料中の有機炭素量を算出する。

注(6) 検量線用標準品：使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置で推奨する純度の試薬(例：DL-アスパラギン酸(純度 99 % (質量分率)以上)、EDTA(純度 99 % (質量分率)以上)、馬尿酸(純度 98 % (質量分率)以上))

備考 4. 真度の評価のため、汚泥肥料及び堆肥(合計 25 点)を用いて燃焼法の測定値(y_i : 0.21 % (質量分率)～45.40 % (質量分率))及びニクロム酸酸化法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.004+1.009x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 % (質量分率)程度である。

表1 有機炭素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
し尿汚泥肥料	8	34.96	0.07	0.2	0.62	1.8
工業汚泥肥料	8	15.13	0.20	1.3	0.42	2.8
焼成汚泥肥料	9	9.45	0.17	1.8	0.38	4.0
汚泥発酵肥料	9	38.20	0.27	0.7	0.73	1.9
堆肥	9	20.50	0.76	3.7	0.94	4.6

- 1) 解析に用いた試験室数
2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))
3) 質量分率
4) 併行標準偏差
5) 併行相対標準偏差
6) 室間再現標準偏差
7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 矢野愛子, 秋元里乃, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定, 肥料研究報告, 6, 9~19 (2013)
2) 矢野愛子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, 7, 22~27 (2014)
- (4) **有機炭素試験法フローシート** 堆肥及び汚泥肥料中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

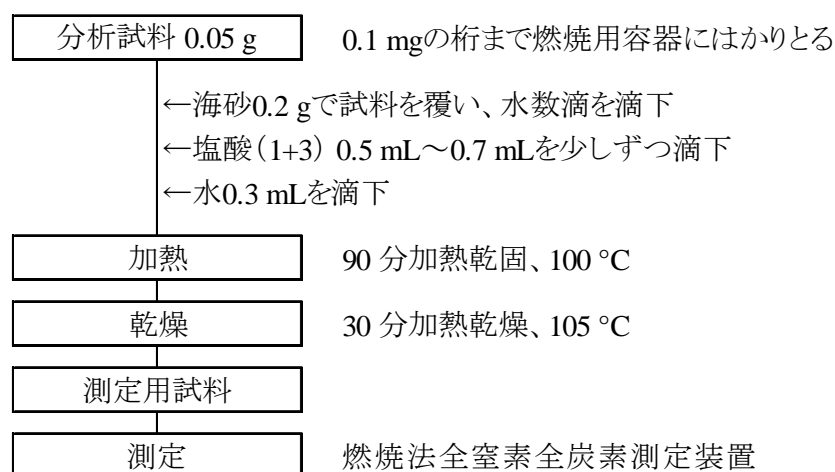
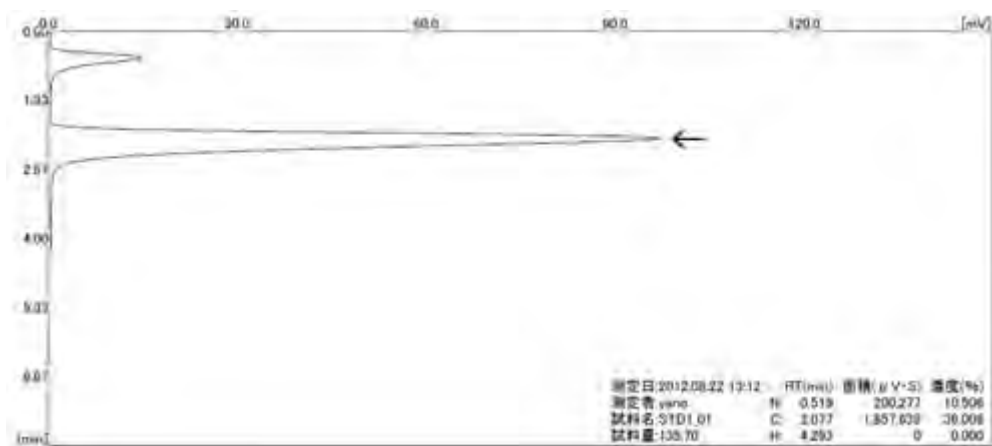


図 燃焼法による有機炭素試験法フローシート

参考 検量線用標準品及び分析試料のクロマトグラムを次に示す。



1) 検量線用標準品(DL-アスパラギン酸)中の炭素全量



2) 分析試料(汚泥肥料)中の有機炭素量

参考図 炭素量のクロマトグラム例

燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件

燃焼ガス: 高純度酸素, 純度 99.99995 % (体積分率) 以上, 流量 200 mL/min

キャリアガス: 高純度ヘリウム, 純度 99.9999 % (体積分率) 以上, 流量 80 mL/min

分離カラム: シリカゲル系ステンレスカラム(長さ 1 m)

検出部: 熱伝導度検出器(TCD)

測定サイクル: パージ時間 60 秒, 循環燃焼時間 300 秒, 計測時間 270 秒

検出器電流値: 160 mA

温度条件: 反応炉温度: 870 °C

還元炉温度: 600 °C

カラム槽温度: 70 °C

検出器温度: 100 °C

4.11.2 炭素窒素比

4.11.2.a 有機炭素及び窒素全量による算出

(1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type A (Def-C) であり、その記号は 4.11.2.a-2017 又は C/N.a-1 とする。

4.11.1 で求めた有機炭素量を 4.1.1 で求めた窒素全量で除して炭素窒素比 (CN 比) を算出する。

(2) 炭素窒素比の計算

a) 次の式によって分析用試料中の炭素窒素比 (CN 比) を算出する。

分析用試料中の炭素窒素比

$$=O-C/T-N$$

O-C: 4.11.1 で求めた分析試料中の有機炭素量(% (質量分率))⁽¹⁾

T-N: 4.1.1 で求めた分析試料中の窒素全量(% (質量分率))⁽¹⁾

注(1) O-C 及び T-N は数値の丸めを実施しない生データを用いる。