



### 農業土壌、乾燥肥料および底質中のTOC測定

#### はじめに

土壌に含まれる炭素には様々な起源があり、土壌の質に影響を与えます。全有機体炭素 (TIC) は主に炭酸塩および炭酸水素塩で、土壌の自然の成分ですが、肥料のような人工添加物由来のものもあります。全有機体炭素 (TOC) は自然源 (植物、動物、微生物、分解プロセス) によって生成された有機物から生じるもので、土壌形成とその肥沃度の維持のための必須条件です。一方で、工業や農産加工などの人間によって引き起こされた汚染 (油の残留物、廃棄物、過剰の施肥など) も TOCレベルの上昇の原因となる可能性があります。

土壌中のTOC濃度は主に浸食、生物学的分解、農業の影響も受け、土壌の特性 (例えば色、肥沃度だけでなく毒性も) にも影響を及ぼします。例えば、腐植に富む表土は特別保護の対象になります。このような土壌の腐植含有量は通常 1-8 %で、TOC範囲としては 0.5-4 %に相当します。つまり腐食含有量は通常TOC濃度の2倍です。

これによりTOCは農業土壌の分類や環境保全の重要なパラメーターとなり、定期的に監視する必要があります。この目的のために全てのサンプル成分の高温燃焼に基づく元素分析技術は最も適していることが証明されており、燃焼により形成したCO<sub>2</sub>はNDIRで検出します。(例、EN 13137、DIN EN 15936、ISO 10694) これらの基準によるとTOC差し引き法または直接法は固体中のTOC濃度測定に適用することができます。直接法は特にサンプル中のTIC濃度が高く、TOC濃度が低い場合に有効です。なぜなら、2つの大きな数値の差し引き (TC-TIC=TOC) の影響による誤差を回避することができ、差し引き法では2回の測定を行うのに対し、直接法では1つのパラメータについて1回測定を行うだけなので、より高いサンプルスループットを達成できるためです。

#### キーワード

自動化された直接法により農業土壌、乾燥肥料および底質中の低濃度および高濃度のTOC測定は可能ですか？

#### 概要

multi N/C duoシステムによる完全自動の迅速で高精度な土壌中のTOCの直接測定

### サンプルおよび測定方法

TOC (全有機体炭素) の測定は直接法により行いました。この方法では、干渉するTICをサンプルを燃焼させる前に非酸化性酸の処理により除去する必要があります。

サンプルはセラミックのサンプルポートに直接秤量し、10 % HCl 500  $\mu$ Lにより手動で酸性化しました。炭酸塩や炭酸水素塩の完全な反応は、ガスが発生しなくなるまで25 % HCl 50  $\mu$ Lを注意深く追加してテストしました。その後、サンプルポートを40  $^{\circ}$ Cの加熱板に置き、最低12時間以上 (一晚) 乾燥させました。それから、前処理したサンプルを純酸素雰囲気、1200  $^{\circ}$ Cでセラミック燃焼管内で触媒を使用せずに直接法で燃焼させることによりTOC測定を行いました。

### サンプルと試薬

#### サンプル前処理

上記に示したように全ての乾燥、粉碎した土壌、肥料、底質サンプル (粒径 < 2 mm以下を推奨) は酸 (HCl 10 %, HCl 25 %) で前処理し、サンプルポート内で直接乾燥させました。

#### 検量線

固体TOC計は単一の標準物質 ( $\text{CaCO}_3$ ) を使用し、段階的に重量を変えて検量線を作成します。この方法により、幅広い濃度範囲をカバーする検量線を非常に簡単に作成することができます。高純度の炭酸カルシウム (TC=12 %) をセラミックのサンプルポートに約20 mgからそれぞれ直接量り取りました。これらのポートを固体TOC計の炉に導入しました。検量線は図1に示します。

表1: 検量線

パラメーター	検量線標準	炭素含有量 [%]	重量 [mg]	検量線範囲 [mg C]
TC	$\text{CaCO}_3$	12	21 – 230	2.5 – 28

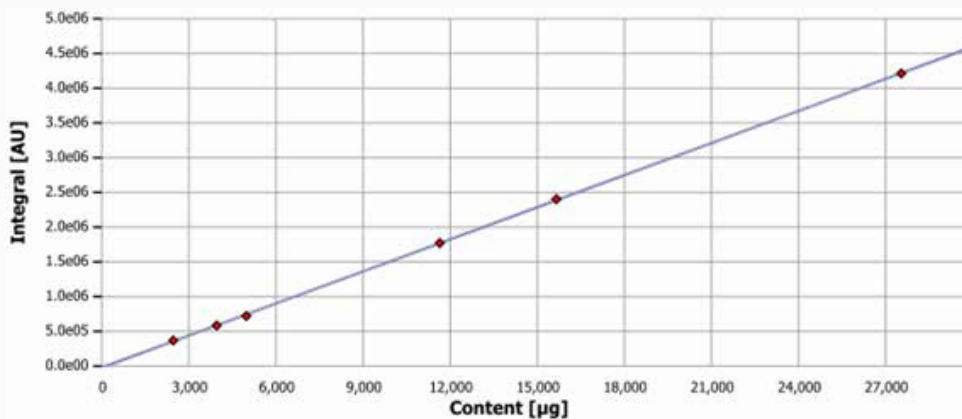


図1: 検量線

## 装置

### 装置設定

測定はAS60を接続したmulti N/C 2100Sに固体モジュールHT1300と固体サンプラーFPG48からなるmulti N/C 2100S duoで行いました。

表2に示したその他の装置構成も直接法および差し引き法による土壌中のTOCの測定に使用できます：

表2: その他の装置構成

装置構成	操作モード	追加のパラメーター/利点
multi N/C 3100 duo (multi N/C 3100 + AS vario ER + HT1300 + FPG 48)	自動TOC測定, 直接法	水系サンプル中のNPOC/TOC/TIC/TC測定、水系サンプル中のTNオプション (CLD, ChD) でアップグレード可能
multi N/C 2100S + HT 1300 multi N/C 3100 + HT 1300	マニュアルTOC測定、直接法	水系サンプル中のNPOC/TOC/TIC/TC測定、水系サンプル中のTNオプション (CLD, ChD) でアップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48	自動TOC測定、直接法	固体サンプル中のTS (全硫黄) やTCl (全塩素) の測定のアップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48 + TIC auto	自動TOCおよび/あるいはTIC測定、差し引き あるいは直接法、自動酸性化	固体サンプル中のTS (全硫黄) やTCl (全塩素) の測定のアップグレード可能

上記に挙げた全ての装置は、高濃度のアルカリあるいはアルカリ土類金属の影響を受けない堅牢なセラミック燃焼管を使用しています。それぞれ1300 °C (multi N/Cシステム)、1500 °C (multi EA 4000システム) までの燃焼温度により、全ての炭素化合物を定量的に分解します。

### メソッド設定

土壌サンプルはそれほど反応性はなく、サンプル導入速度や保持位置に関する高度なメソッド設定は必要ありません。特別な燃焼助剤の添加も必要ありません。燃焼やサンプル導入に関するパラメーター設定を表3にまとめます。

表3: multi N/C 2100S duoのメソッド設定

パラメーター	燃焼温度 [°C]	サンプル導入速度 [mm/min]	オートサンプラー保持位置 [mm]	保持位置での待機時間 [s]
TC	1200	500	-	-

## 結果と考察

認証標準物質を含むすべての土壌サンプルの分析結果を表3に示しました。測定は3回繰り返しを行い、得られた標準偏差 (SD) は非常に小さくなりました。代表的な測定ピークを図2に示します。

表4: 結果

サンプルID	サンプル重量 [mg]	TOC 平均 ± SD [%]	RSD [%]
乾燥肥料	約 100	33.1 ± 0.40	1.1
土壌 A	約 200	2.35 ± 0.03	1.3
土壌 B	約 300	1.62 ± 0.03	1.8
底質	約 300	1.32 ± 0.02	1.5
CRM (土壌) 1.8 % TOC (NCS DC 73319)	約 200	1.85 ± 0.03	1.6

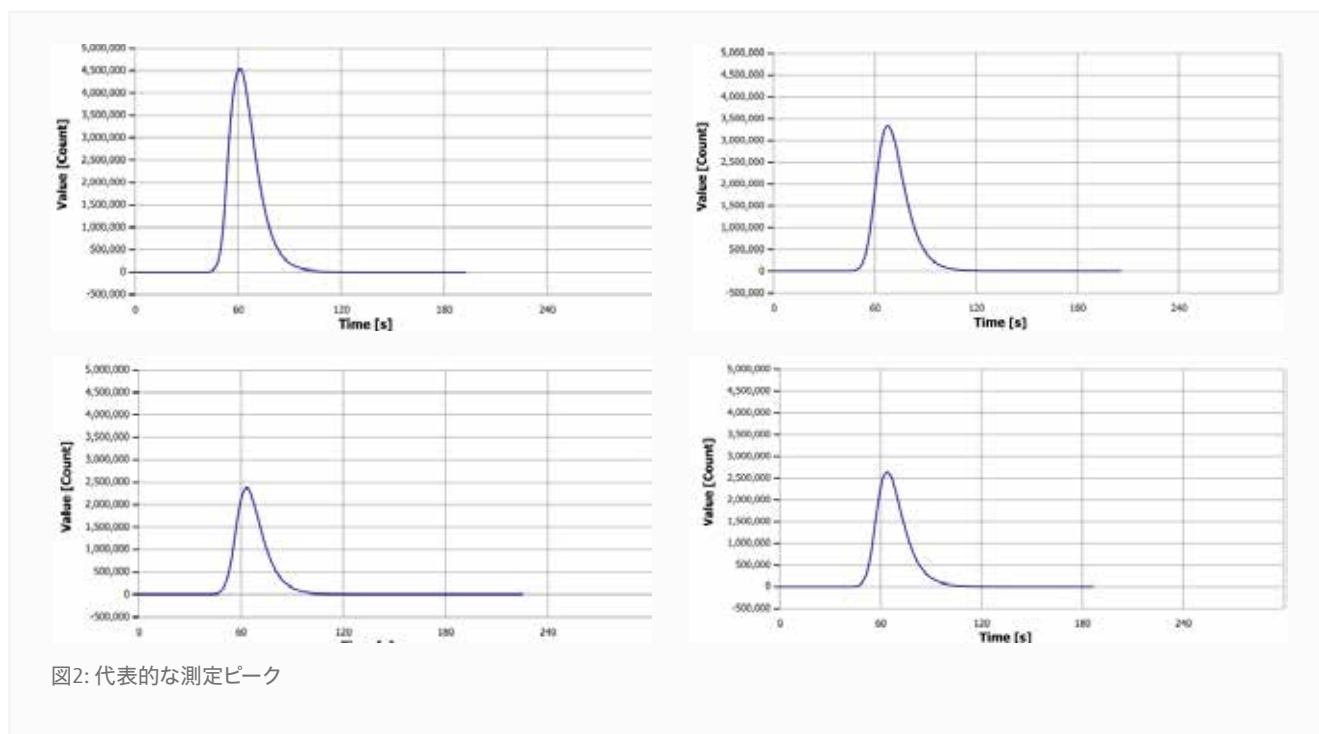


図2: 代表的な測定ピーク

## 結論

multi N/C duoシステムはEN 15936に記載されているTOC測定の直接法に従って、農業土壌、底質や乾燥肥料/汚泥サンプルのような関連するマトリックスを分析するのにとても適しています。

土壌や底質は主に均質なサンプルマトリックスなので、100 mgから300 mgの範囲のサンプル量で精確で再現性のある結果を得ることができます。不均一なサンプルや炭素含有量が非常に少ない場合には、3 gまでのより多いサンプル重量を適用することが可能です。

手動でのサンプル前処理 (酸性化や乾燥) は一度に行うことを推奨しており、これにより前処理時間は最小に抑えることができます。サンプル分析は完全に自動化されており、乾燥したサンプルをサンプラーFPG48に設置するだけで48サンプルまでのシーケンスを開始することができます。

シンプルな検量線作成と内蔵のワイドレンジNDIR検出器により全てのmulti N/C duoシステムで500 mg Cまでの広範囲の測定が可能です。これにより予期しない高濃度サンプルを繰り返し分析する必要がなくなります。

multi N/C duoシリーズシステムは、装置のハードウェアの変換/変更をせずに水系サンプルのTOC (TIC, TC) の測定も行うことができます。ソフトウェアの構成設定を変更しマウスを数クリックして目的のメソッドを読み込むだけで、固体分析装置を完全自動の液体TOC計に変更することができます。

Reference: AppNote\_TOC\_Agricultural\_soil\_en.docx

この資料に記載している内容は、発行時点の内容であり、情報は変更される場合があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書に優先する場合があります。