4.11 有機炭素及び炭素窒素比

4.11.1 有機炭素

4.11.1.a 二クロム酸酸化法

(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。

分析試料に二クロム酸カリウムー硫酸溶液を加えて加熱し、有機炭素を二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二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 2000 mL ビーカーにはかりとり、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二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、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加えて二クロム酸カリウム標準液とする(1)。0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用日ごとに、二クロム酸カリウム標準液 10 mL を 100 mL 三角フラスコにとり、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。

0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター(f)

$= W_1 \times (A/100) \times (6/294.20) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3)/C$

$= (W_1 \times A/V_3) \times (30/294.20)$

W_1: 採取した二クロム酸カリウムの質量(g)

A: 二クロム酸カリウムの純度(%(質量分率))

V_1: 分取した二クロム酸カリウム溶液の容量(10 mL)

V_2: 二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) 二クロム酸カリウムー硫酸溶液(1): JIS K 8517 に規定する二クロム酸カリウム 40 g を 3000 mL ビーカーにはかりとる。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。

(**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**[(2)]: 100 mL ほうけい酸ガラス製全量フラスコ(全高 180 mm、口径 13 mm)

注(**2**) 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**) **二クロム酸酸化** 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[(3)]、試料分解フラスコに入れる。

b) 二クロム酸カリウム－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[(4)]。

d) 速やかに水浴中等で冷却した後、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**)～**d**)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(**3**) 有機炭素(O-C)として 28 mg 程度まで。

(**4**) 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。

(**4.2**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の 20 mL を 100 mL 三角フラスコにとる。

b) 二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[(5)]、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 100 mL 三角フラスコに入れ、**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))

$= (V_4 - V_5) \times C \times f \times (12.01/4) / W_2 \times (100/1000) \times (V_6 / V_7)$

$= (V_4 - V_5) \times f \times (12.01/40) / W_2$

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（5） 1 mL～2 mL 駒込ピペットで 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、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 1.5 %（質量分率）程度と推定された。

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[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(0)	20.2	0.4	2.0	0.5	2.3	0.6	3.1

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）
2） 平均値（n=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） 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。

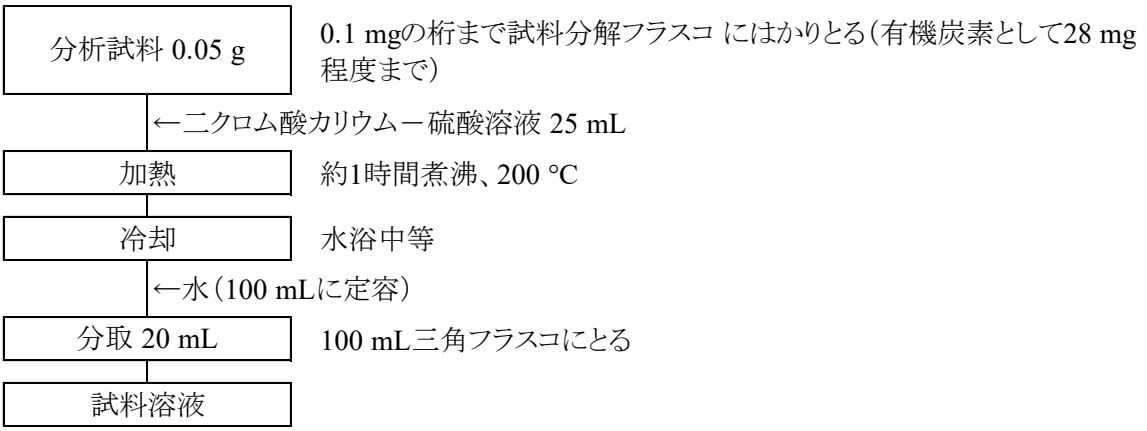


図1　汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート（二クロム酸酸化操作）

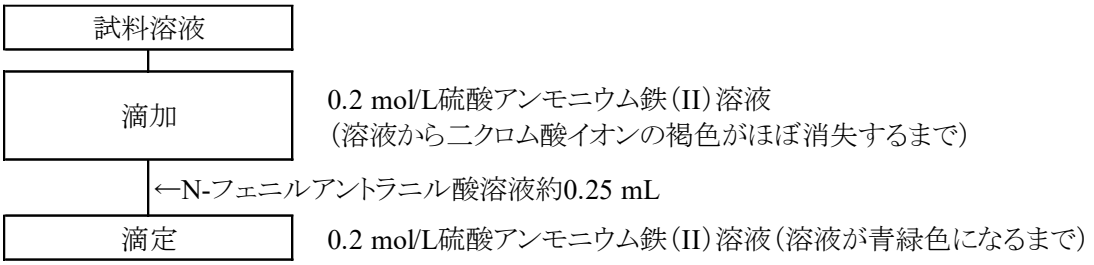


図2　汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート（測定操作）