



キーワード

環境分野（土壌、堆積物など）における、濃度範囲の広い全有機体炭素の迅速かつ高コスト効率の測定

概要

FPG48 固体サンプラーと TIC 固体自動モジュールを使用した multi EA 4000 による完全自動測定。サンプルごとに柔軟に選択可能な TOC 測定

EN 15936 に準拠した土壌試料中の TOC 測定法の比較

はじめに

土壌に含まれる炭素 (TC、全炭素) はさまざまな起源があり、土壌の質に影響を及ぼします。炭酸塩と炭酸水素塩を主成分とする全無機炭素 (TIC) は土壌に元々含まれていますが、人為的な添加やその他の起源に由来することもあります。全有機体炭素 (TOC) は、自然由来の有機物 (植物、動物、分解プロセス) と人間や工業、農業プロセスによる汚染物 (石油残渣、廃棄物、過剰施肥など) によって生成されます。その含有量は浸食、生物学的分解 (バクテリアなどによる)、農業の影響を受けます。TOC は土壌の性質 (色、肥沃度、毒性など) に影響します。このため、TOC は環境保護、農業、廃棄物管理、埋立地において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。このため、全サンプル成分を十分な高温燃焼に基づく元素分析技術が最適であることが証明されており、その後、形成された CO₂ を NDIR 検出器で検出します (例えば、DIN EN 15936^[1] や EN 13137^[2])。

土壌の種類や TOC/TIC 比に応じて、2 つの異なる TOC 測定法が利用できます。直接法 A は含まれている TIC と比較

して TOC が低い場合に推奨されます。この方法は、妨害となる TIC を完全に除去するために、試料の前処理を徹底的に行う必要があります (湿式化学分解と処理した試料の乾燥)。また、この方法は自動化が難しく、消耗品やメンテナンスの面で分析装置のハードウェアに悪影響を与えます。したがって、できる限り差し引き法 (間接法 B) が推奨されます (TOC 含有量が TIC と同等か高い場合)。この方法では、結果を得るのに 2 回の分析 (TC と TIC の測定) が必要です。それでも、直接法のための前処理に比べれば、追加の測定時間はわずかです。

サンプルと測定条件

サンプルと試薬

4種類の土壌サンプルを分析しました。全て固体の粉末でした。

サンプル前処理

サンプルは直接分析しました。前処理は必要ありませんでした。

検量線

multi EA 4000は分析前に検量線を作成する必要があります。全炭素(TC)の定量には高純度の炭酸カルシウム(12 % C)をそのまま使用しました。TICの定量には、炭酸カルシウムを二酸化ケイ素で希釈した標準試料(0.2 % C)を使用しました。幅広い濃度範囲をカバーするために、それぞれ標準試料の使用量を変化させました(検量線モデル:濃度一定-容量可変)。得られた検量線は土壌や堆積物などの無機あるいは主成分が無機のサンプルのさまざまな炭素パラメーター(TC、TOC、TIC)の評価に適しています。検量線の信頼性はさまざまな標準試料で確認しました。TICおよびTCの検量線測定を表1および2に示します。

表 1: さまざまな炭素種の検量線

パラメーター	標準	炭素量	重量範囲	検量線範囲
TIC	SiO ₂ 希釈のCaCO ₃	0.20 %	7-200 mg	0.02-0.40 mg C 絶対量
TC	CaCO ₃ (高純度)	12.0 %	10-70 mg	1.2-9.0 mg C 絶対量

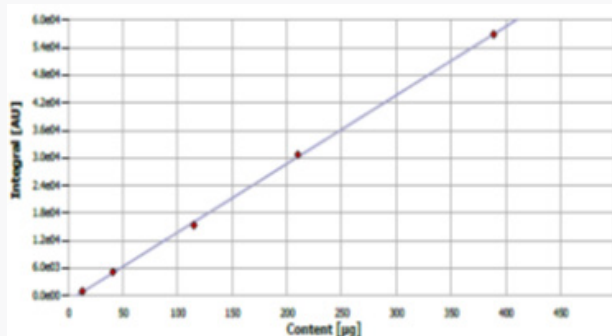


図 1: 0.2 %標準によるTIC検量線

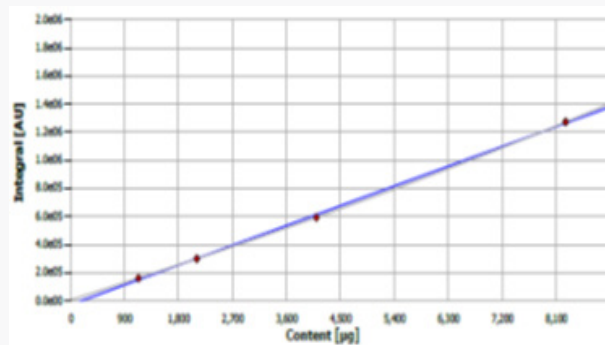


図 2: 12% C 標準によるTC検量線

装置

土壌試料は、自動 TIC 固体モジュールを取り付けた元素分析装置 multi EA 4000 で分析しました。サンプルの導入は固体オートサンプラー FPG48 で行いました。この構成により、さまざまな炭素パラメーター (TC、TIC、TOC) の完全自動測定が可能になりました。TOC 測定は 2 つの方法で行いました。

差し引き法 (間接法 A)

TOC は直接測定せず、TC および TIC のみを測定しました。TOC は TC から TIC を差し引くことにより算出します。

各試料、どちらの測定も TIC 固体モジュールを取り付けた multi EA 4000 で行いました。それぞれの分析のために、2 つのサンプルポートに同じサンプルをそれぞれ量取りました。はじめのサンプルポートは TIC モジュールのリアクター内で 40% リン酸により自動で酸性化します。炭酸塩

中の二酸化炭素が放出され、TIC を直接測定します。2 つ目のポートを直接燃焼炉に導入します。内部では、全ての炭素が純酸素雰囲気下で 1200°C で燃焼します。どちらの測定も測定ガスは乾燥、精製され、ワイドレンジ NDIR 検出器で測定しました。TOC の計算は分析装置のソフトウェア multiWin で自動で行われました。

直接法 (方法 B)

この方法では、TOC を直接測定します。分析前に妨害となる TIC を非酸化性酸 (塩酸など) により除去する必要があります。この方法では、TOC は直接測定できます。この測定のために、サンプルをセラミックポート上で直接、500 µL の 10 % 塩酸で酸性化しました。サンプルを乾燥させるために、80°C のホットプレート上に置きました。炭酸塩の完全な反応はガスが発生しなくなるまで慎重に酸性化を繰り返して確認しました。TOC の測定は、処理した試料を

1200°Cでそのまま燃焼させて行いました。形成した燃焼ガスはフィルターを通し、乾燥させ、上記のように測定しました。

メソッド設定

メソッドライブラリーの標準メソッド設定を適用しました。燃焼 (TOC,TC) と分解 (TIC) 工程とサンプル移送のパラメーター設定を表 2 にまとめました。炭素の検出に関する評価パラメーターを表 3 に示します。

表 2: TC/TOC/TIC 測定の評価パラメーター

パラメーター	仕様
温度	1200 °C
導入速度プログラム	無機物
酸素流	2.5 L/min
酸の量	2 (差し引き) 1 (直接)

表 3: CO₂ の検出パラメーター

パラメーター	仕様
最大積分時間	600 秒
安定性	3
開始	0.12
閾値	5

結果と考察

表4にまとめた4つの土壌試料と品質管理標準物質の結果は2回の繰り返し分析の平均値を示しています。再現性が高いため、信頼性の高い結果を得るのに2回測定で十分でした。これは、測定値の偏差(SD)が非常に小さいことにも現れています。代表的な測定曲線を図3-6に示します。

表 4: TC、TIC、TOC測定の測定結果 (直接法と差し引き法)

測定	TIC ± SD [%]	TC ± SD [%]	TOC ± SD [%] 差し引き法	TOC ± SD [%] 直接法
AT-1	0.07±0.03	10.33±0.09	10.26±0.06	10.35±0.02
AT-2	0.26±0.01	1.37±0.01	1.11±0.02	1.12±0.03
AT-3	0.23±0.00	3.95±0.02	3.72±0.02	3.62±0.08
AT-6	0.09±0.02	1.81±0.03	1.72±0.04	1.62±0.00
QC 標準 CaCO ₃ 1.2 %	1.16±0.003	1.23±0.009	-	-

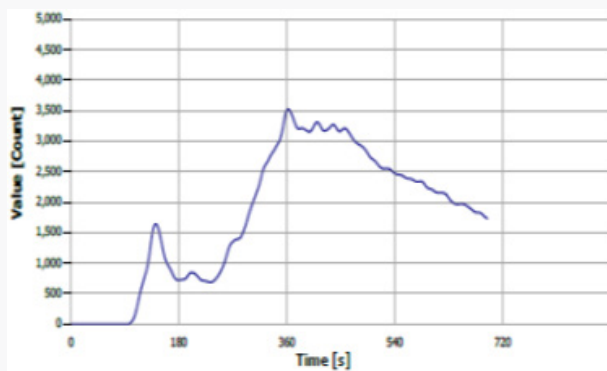


図 3: AT-1のTIC 測定曲線

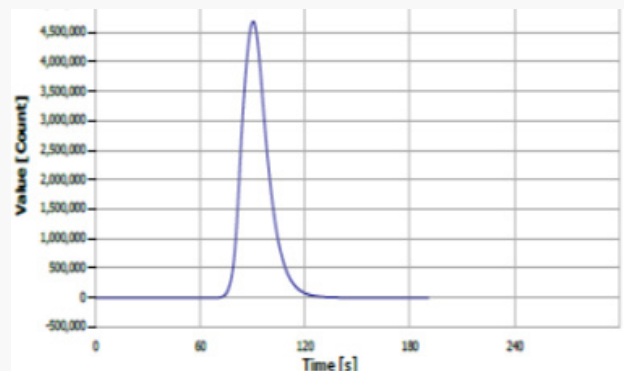
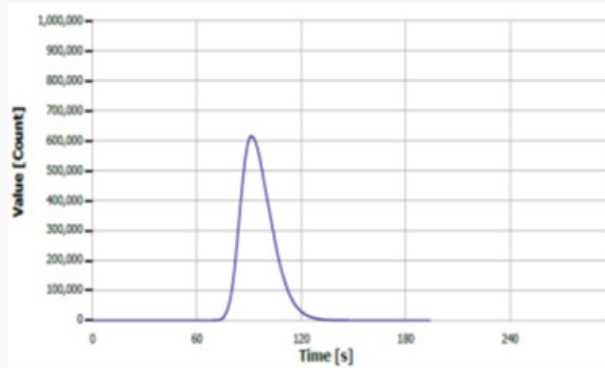
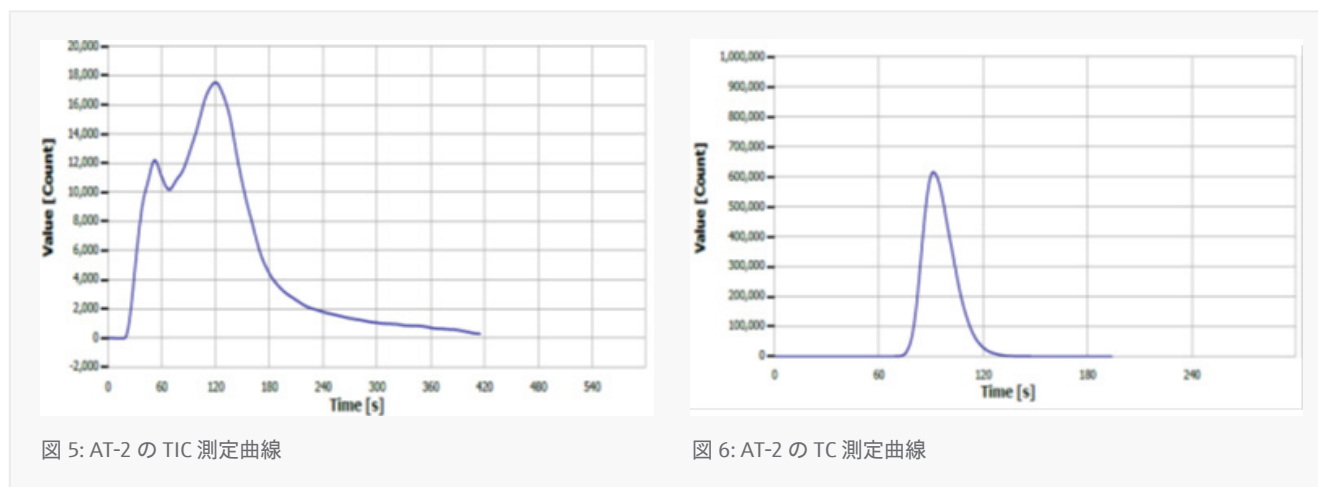


図 4: AT-1のTC 測定曲線



差し引き法と直接法のどちらの方法でも、得られた SD 値はかなり低く、良好な再現性が得られました。TIC 測定を補助するために（TOC 差し引き法の一部として）、採取したサンプルは酸性化する前に界面活性剤と混合しました。これにより、土壌試料の疎水性挙動が抑制され、迅速な分析が可能になりました。均一なスラリーを作ることにより、TIC 分解が促進され、さらに CO₂ が速やかに放出されました。TOC 差し引き法と TOC 直接法の違いは、サンプル AT-6 のみで見られるが、ごくわずかです。

結論

multi EA 4000 は、土壌や堆積物試料中のさまざまな炭素種を迅速かつ効率的に測定します。サンプルマトリックスや処理速度など要件に応じて、直接法でも差し引き法でも TOC 測定ができます。分析はマニュアルでも FPG 48 固体サンプラーを使用して完全自動プロセスでも行うことが可能です。柔軟なソフトウェアにより、必要であれば、個別のアプリケーションに応じて、差し引き法と直接法を自由に組み合わせることができます。どちらの方法でも同等の結果が得られます。しかし、消耗品（乾燥剤、フィルター、燃焼管）への影響が少ないため、差し引き法を推奨します。サンプル量は最大 3 g（比重による）で、微量分析でも最高の結果が得られます。さらに、オプションの硫黄や塩素の検出器でアップグレードすることができ、multi EA 4000 のアプリケーションの可能性が広がります。



References

- [1] EN 15936:2022 Soil, waste, treated biowaste and sludge – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion
- [2] EN 13137:2001 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste sludges and sediments

この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。