

WHITE PAPER

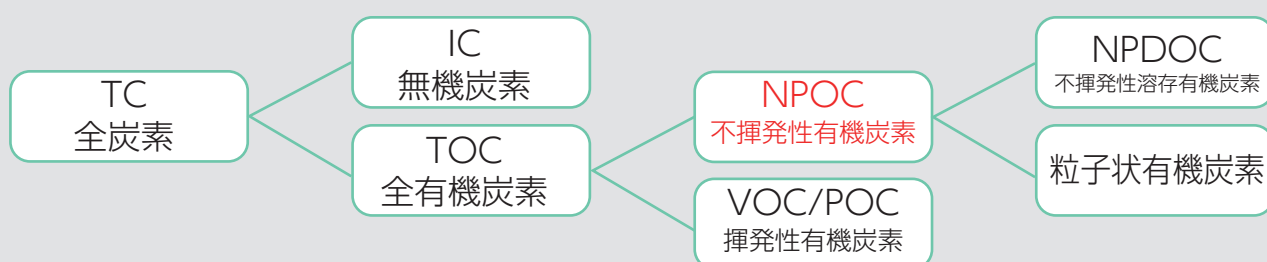
1200℃無触媒酸化方式の TOC 計について



TOC の分析方法

水中に含まれる有機物の総量を表す指標として全有機炭素体 (TOC) がある。TOC は水中に含まれる炭素分のうち、無機炭素である炭酸塩や炭酸イオンを除く有機物由来の炭素量のことであり、水質汚濁や製造用水の清浄度の指標となる。全有機炭素の分類を以下の図 1 に示す。

図 1 ¹⁾



揮発性有機炭素は沸点が 50 ～ 250℃程度の有機化合物であり、アルコール類、低分子の炭化水素類が含まれる。不揮発性有機炭素は、溶存している沸点が 250℃を超える有機物（多糖類、油など）と、粒子状有機炭素（沸点 380℃を超える物質や固形状の有機物）に分類される。TOC の測定では、前処理にて無機炭素を除去し、不揮発性有機炭素 (NPOC) を測る手法が短時間かつ高濃度の TOC の測定が可能であるため、工業用の計測に広く用いられている。

TOC を測定するための分析手法として、代表的なものを表 1 に記す。

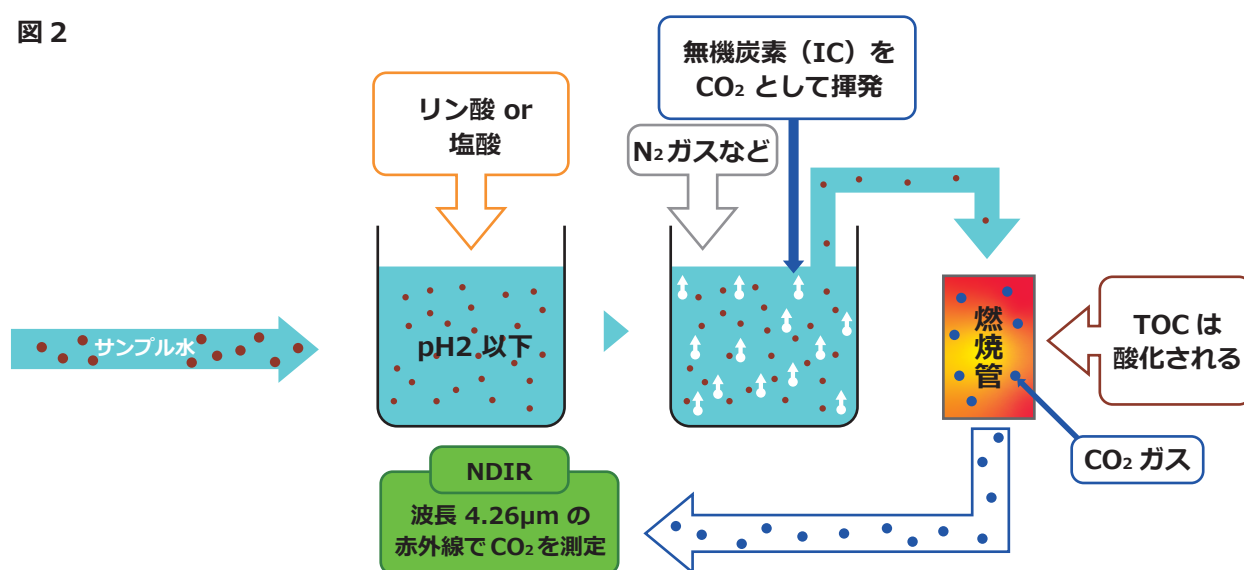
TOC 測定原理の比較²⁾

測定原理	測定原理の詳細
燃焼酸化方式	650℃～ 1200℃に加熱された燃焼炉に液体材料を注入し、試料中の有機物を燃焼させる事により、二酸化炭素に変換し、二酸化炭素濃度を計測する。酸化力を高めるために白金や酸化セリウムのような酸化触媒を用いる場合がある。
湿式酸化方式	試料にペルオキシ二硫酸ナトリウムなどの酸化剤を添加し、試料中の有機物を化学的に酸化させる事によって二酸化炭素に変換し、二酸化炭素濃度を計測する。酸化力を高めるために加熱する場合や紫外線 (UV) 酸化を併用する場合がある。
紫外線酸化導電率方式	試料に 185 nm～ 254 nmの紫外線を照射することによって試料中の有機物を酸化させて二酸化炭素に変換し、紫外線照射前後での導電率を計測する。
二酸化湿式酸化方式	最初に試料にアルカリ試薬を添加した後にオゾンを追加し、生成したヒドロキシルラジカルを有機物と反応させ炭酸塩やシュウ酸塩を発生させる。その後、酸試薬を添加する事によって二酸化炭素に変換し、二酸化炭素濃度を計測する。
超臨界水酸化方式	試料を 375℃/22.1MPa の超臨界状態にし、酸化剤を追加する事により二酸化炭素に変換し、二酸化炭素濃度を計測する。

中でも燃焼酸化方式は高温によって有機物を酸化させるため酸化分解力が高く、数万 ppm といった高濃度の TOC を含む処理前の排水原水や、難分解性有機物を含む試料の分析に適している。燃焼酸化方式を用いて NPOC を測定するための手順を図 2 に示す。

採取した試料にリン酸または塩酸を添加して pH を 2 以下に下げること、試料中の無機炭素を二酸化炭素に変換する。無機炭素由来の二酸化炭素は試料に溶存したまま存在しているが、窒素ガス等でバブリングすることで溶存した二酸化炭素が窒素ガスに溶けて揮発していく（ヘンリーの法則による）ので、有機炭素のみが液体試料中に残留する。これらの処理後、数 10～数 100μL の試料を燃焼管に注入することで、有機炭素が酸化分解されて二酸化炭素ガスが発生する。試料の水分も燃焼管で気化するが二酸化炭素ガスの測定時の障害になるため、除湿器で水分を除去する。発生した二酸化炭素はキャリアガス（窒素のような二酸化炭素を含まないガス）によって二酸化炭素ガス濃度計に運ばれ、濃度を計測し、TOC 濃度に換算する。なお、二酸化炭素ガス濃度計としては、低濃度を安定して測定できる非分散赤外吸収法（NDIR）が用いられることが多い。

図 2



次項では生物化学的酸素要求量 (BOD) や化学的酸素要求量 (COD)³⁾ の測定と比較し、燃焼酸化方式を用いた TOC 測定の利点について述べる。

燃焼酸化方式を用いた TOC 測定の利点

BOD や COD の測定と比較し、燃焼酸化方式を用いた TOC 測定の利点として、測定時間が短いこと、重金属を含む廃液量が少ないことが挙げられる。工業用連続測定装置での COD の測定時間は約 1 時間であり、BOD の場合は 20℃で 5 日間の処理⁴⁾が必要となる。対して TOC 測定では NPOC の測定時間は 5 分であり、1 回の測定時間が短い。また、TOC 測定では酸化分解のための重金属を含む試薬を使用しない。例えば、日本産業規格 JIS K 0400-20-10 : 1999 に基づいた COD の測定では、二クロム酸塩を使用する。よって、重金属を含む廃液が 1 試料、1 時間あたり 75 mL 排出されるので、環境中に流出しないよう適切な廃液処理を行う必要がある。一方で、TOC 測定では重金属を含む試薬を用いないので、TOC 計を使うことは廃液中の重金属による環境負荷の削減にも貢献できる。

次項では燃焼酸化方式を用いた TOC 測定の中でも、1200℃無触媒酸化方式に焦点を当て、その利点について述べる。

1200℃無触媒酸化方式の利点

1200℃無触媒酸化方式では、燃焼温度を 1200℃という高温に設定することで、触媒を使用することなく、難分解性試料を含む有機物や高濃度の有機物を含む試料を酸化分解することができる。触媒を使用していないので、触媒に由来する酸化効率の低下も発生しにくい。

また燃焼酸化方式の課題の一つとして、塩が燃焼管内に堆積することで生じる詰まり挙げられるが、1200℃無触媒酸化方式であれば海水に含まれる塩化ナトリウムや塩化マグネシウムといった塩類は溶融するため(表2)、燃焼炉の充填部の閉塞が発生しにくい。

表 2 海水成分の融点

	割合(%)	融点(℃)
塩化マグネシウム	9.6	714
塩化カリウム	2.1	776
塩化ナトリウム	77.9	800.4
硫酸マグネシウム	6.1	1124
硫酸カルシウム	4	1460

オンライン TOC 計 TOCADERO ONE

弊社では 1200℃無触媒酸化方式を採用した TOCADERO ONE をラインアップしている。TOCADERO ONE は上記で述べた 1200℃無触媒酸化方式の特徴である、無触媒で難分解性試料や高濃度の有機物を含む試料を測定できるオンライン測定用の TOC 計であり、NPOC 法で最短 3 分での測定が可能である（TC 法では最短 1 分）。また、装置状態を常時モニタリングし、機器の状態変化を即座に捉えることができるだけでなく、メンテナンス作業時間の低減や Modbus RTU・Ethernet といった通信規格にも対応しており、様々な測定環境で運用するのに適した装置である。

装置状態のモニタリング画面



オンライン TOC 計 TOCADERO ONE



結論

TOC は水中の有機物の総量を把握するための有用な指標である。中でも、1200℃無触媒燃焼酸化方式は、触媒の劣化や塩類による燃焼炉の閉塞といった課題も少なく、継続的に測定できる手法である。同時に、有害物質を含む廃液量も減らすことができるため、様々な環境でのオンライン TOC 測定に適した手法である。

参考文献

- 1) 橋本貴之, 2022, 「水質のリアルタイムモニタリング『オンライン TOC 計 T1』」『化学装置』2022 年 4 月号, pp69-77.
- 2) 橋本・前掲注 (1)
- 3) 渡辺紀子, 1973, 「全有機炭素測定とその水質汚濁防止への応用」『日本衛生学雑誌』27 巻, pp551-565.
- 4) 日本産業規格 JIS K0102 工場排水試験法.

●このホワイトペーパーの記載内容については、改良のために仕様・外觀等、予告なく変更することがあります。●このホワイトペーパーの製品詳細については別途ご相談ください。
●このホワイトペーパーと実際の商品の色とは、印刷の関係で多少異なる場合があります。●このホワイトペーパーに記載されている内容の一部または全部を無断転載することは禁止されています。
●このホワイトペーパーに記載されている製品は日本国内仕様です。海外仕様については別途ご相談ください。●このホワイトペーパーで使用されている製品画面は、はめ込み合成です。
●このホワイトペーパーに記載されている各社の社名、製品名およびサービス名は、各社の商標または登録商標です。

〈製造・販売元〉

株式会社堀場アドバンスドテクノ

〒601-8551 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 075-321-7184

<http://www.horiba-adt.jp>