



ORIST

Technical Sheet

No. 21-09

全有機炭素(TOC)分析装置 (固体燃焼装置付き)

キーワード：有機汚濁、水質分析、固体燃焼装置

はじめに

水中に存在する有機物の全量を、有機物に含まれる炭素量で示したものを“Total Organic Carbon”の頭文字を取って TOC と呼びます。森之宮センターでは、全有機炭素分析装置 (TOC 計) として、アナリティクイエナ社製 multi N/C3100 を導入しました。

一般に TOC 計による試料の分解方式は大別して燃焼法と湿式酸化法とがありますが、本装置は JIS K0102 (工業用水・工場排水試験方法) に記述されている燃焼法によります。酸化力が強力であるため、多種多様な試料を測定することができます。さらに本装置は、水試料だけでなく固体試料も測定対象とできるよう、オプションの固体燃焼装置を備えています。

測定の流れ (水試料)

本体とオートサンプラーの外観を図 1 に、バイアル類を図 2 に示します。オートサンプラーにセットしたサンプルバイアル内の水試料は、ニードルを通じて採取されます。それぞれのバイアルポートには攪拌機能が備えられているので、懸濁物質を含む試料を均一にサンプリングすることができます。

水試料は、Pt 触媒を充填した燃焼管へ導入されます。炉は最高 900℃までの高温の状態を保っています。装置の測定ラインには、空気の組成を持つキャリアガスが常に流れており、水試料は燃焼酸化して二酸化炭素 (CO₂) が生成します。燃焼ガスはリン酸の入った IC ベッセルを通過し洗浄されます。その後、NDIR (非分散型赤外) 検出器により CO₂ が検出されます。炭素量が既知の標準物質を、同様の手順で測定してあらかじめ検量線を得ておくことにより、未知試料中の全炭素 (TC) の量を求めることができます。

元の試料に炭酸水素イオンや炭酸イオンが存在していると、TC の測定値はこれらも合算された値となります。TOC の値を知るためには、そのような無機体炭素 (TIC, Total Inorganic Carbon) の寄与を差し引く必要があります。こ

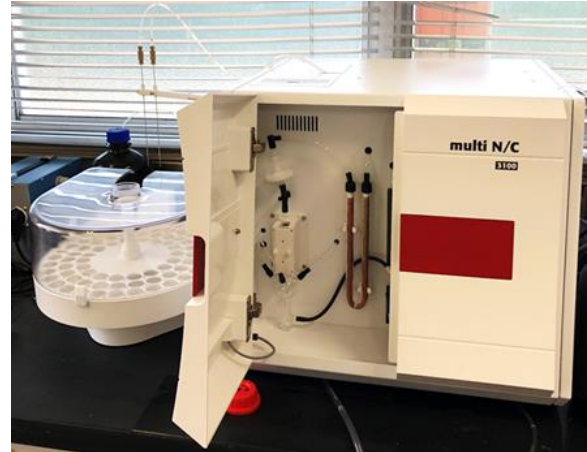


図 1 アナリティクイエナ社製 TOC 計 multi N/C3100 外観



図 2 水試料用バイアルと攪拌子 (2 種類) ・ 固体試料用燃焼ポート

れには大きく分けて二つの方法がありますが、いずれも、pH が 2~3 程度で曝気を行うと炭酸イオンや炭酸水素イオンが CO₂ ガスとなって揮発してしまう原理を利用します。

ひとつは、TC と TIC を別々に測定してその差を TOC とする、いわゆる「TC-TIC 法」です。TIC の測定は、サンプリングした試料を炉を経由しないで直接 IC ベッセルへ導入することにより行います。もうひとつは、元の試料を測定にかける前に希塩酸を添加して曝気する前処理を行う方法です。この処理を行った試料の TC 値を TOC とみなします。水試料中の揮発しない炭素を測定することから「NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) 法」ともいわれます。

「TC-TIC 法」は水試料の TC 値の絶対値が小さいときに誤差が大きくなりやすい傾向があります。「NPOC 法」は揮発しやすい有機物のロスや、泡立つ試料を正確に採取できないことなどに留意する必要があります。本装置はどちらの方法でも測定ができるようになっていますので、測定条件は試料の特性に対応して設定することになります。

水試料の応用例

水試料に含まれる成分のうち、燃焼して CO_2 となるものが測定されます。例えば、洗浄剤や消毒液などの製品を調製するための水の不純物測定が可能です。あるいは、セラミック製品を純水で洗って水試料を調製し、その TOC 測定を通じてもとの製品の純度評価に利用するケースもあります。有機合成工程や微生物による分解における物質収支の把握にも用いられます。めっき液の水質把握にも使用されます。なお、シアンイオンやチオシアンイオンは TOC として測定されます。その他、工程水の汚染の原因究明のためのスクリーニングテストとして有効な場合もあるなど、応用範囲は多岐にわたります。

測定の流れ（固体試料）

固体試料について測定の流れをご説明します。試料は石英の燃焼ボート（図 2）に載せ、質量を正確にはかっておきます。水平の燃焼管内の温度が安定すると酸素ガスが流れて、炉の入口にエアカーテンが形成されるようになります。図 3 に示すように、サンプル導入棒を使ってボートを炉内へ挿入すると固体試料は燃焼し、含まれている炭素は CO_2 ガスとなります。燃焼ガスは本体と共通組成のキャリアガスと混合され、本体に送られます。その後は水試料と同様に TC として測定されます。

元の試料に炭酸塩や炭酸水素塩が存在していると TC の測定値に合算されることも水試料と同じです。ただし本装置では固体試料の TIC だけを測定することはできない構造になっています。TOC を求めたい場合には、希塩酸をポート上の固体試料に振りかける操作を行った後に TC を測定し、その値を TOC とみなします。

固体試料の応用例

一例として、全固体電池の材料である酸化物系固体電解質に含まれる不純物としての炭素量を測定しました。この材料は、空気中の水分



図 3 固体モジュール HT1300 外観

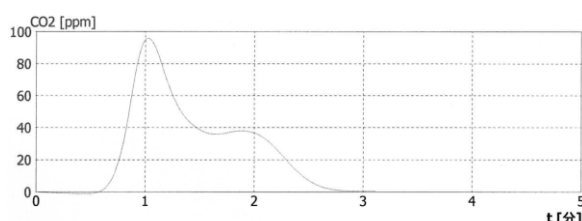


図 4 固体試料測定時の指示値出力例

と反応して分解する性質を持っているため、大気中で正しくはかり取ることができません。そのため、アルゴン雰囲気グローブボックス内において柔らかいスズカプセルに試料をはかり取り、ピンセットで密封した後に大気中に取り出し、燃焼ボートに載せて測定しました。スズカプセルは燃焼管内では酸化スズとなって穴が開き、試料に含まれていた炭素はロスすることなく CO_2 となって検出部へ運ばれ、指示値が順次出力されます（図 4）。ここでは結果として TC 3.6 g/kg との値が得られました。

土壌などについて固体燃焼装置を用いて TOC を測定する方法は ISO 10694 などに定めがありメソッドは確立されています。乾燥肥料、灰、スラグ、フィルターダストに含まれる有機分の測定はメーカーに実績があります。

おわりに

TOC 計はもともと水試料を対象とする装置ですが、付属の固体燃焼装置の普及によって応用分野がさらに広がっています。ただ、ターゲットを正しく捉えるためには、測定条件を適切に設定することが必要になります。

ここでご紹介した装置は、水試料、固体試料とも燃焼部の温度は可変となっています。引き続き、応用分野の拡大の検討を進めていきたいと考えています。

発行日 2021年7月1日

作成者 環境技術研究部 先進炭素材料研究室 福原 知子
環境技術研究部 環境材料・生物工学研究室 山中 勇人
生物・生活材料研究部 界面活性剤研究室 川野 真太郎

Phone: 06-6963-8041 E-mail: fukuhara@orist.jp