

化学的酸化法による全有機態炭素の測定

太田 洋*, 平田勇夫**

Determination of Total Organic Carbon in Sea Water by Chemical Oxidation Methode

Hiroshi OHTA*, Isao HIRATA**

排水などの汚染指標として重要視されてきた全有機態炭素の化学的酸化法による実験条件の検討ならびに海水の場合の測定条件の検討を行なった。

無機態炭素はピーク高さによる検量線が曲線となるが全有機態炭素は面積、高さとも好結果を得た。いずれも変動係数は2%であった。アンプルは500～550℃4時間以上空焼きしないとブランク値が一定しなかった。試料量は検量線に差を生じ一定にする必要があった。

海水の場合は塩素イオン量に応じて測定値の減少がみられた。又除湿剤(MgClO₄)の交換直後はピーク高さ、面積とも高くなった。

1. 緒 言

水質汚濁の中の有機性物質に関する指標として化学的酸素消費量(COD)、生物化学的酸素消費量(BOD)が用いられているが、これらの指標の測定は絶対分析法でないこと、長時間を要し、また多くの妨害物質があるため測定が不安定であるなどの欠点があげられる。これに対して最近、全有機態炭素(TOC)、全酸素消費量(TOD)は、測定時間が早い、妨害物質が少ないなどの特長をもっていること、とくに測定値の意味がはっきりしている即ち絶対分析法であることから、とくにTOCは有機性物質による汚濁を適確に表わす指標として注目されてきている。

TOCの測定法には化学的酸化法^{1)~4)}、燃焼酸化法^{5),6)}、紫外線照射法⁷⁾などがあるが、現在市販されている装置は化学的酸化法と燃焼酸化法があり、酸化により生じた炭酸ガスの検出器としては非分散形赤外線ガス分析計(NDIR⁸⁾)、ガスクロマトグラフ⁹⁾(FID, TCD検出器)、導電率計¹⁰⁾(電気伝導度計)などが使われている。

今回、河川水および海水中のTOCを測定するため、化学的酸化法の1つであるアンプル法(試料水と酸化剤

とをガラスアンプルに封入し、加熱処理した後、生成した二酸化炭素をNDIRで測定する方法)の基礎条件、ならびに共存塩類の影響について検討した。

2. 実 験

2-1 実験装置

測定部: OIC (Oceanography International Corp.)
製524型TOC測定装置

定電圧装置: 愛知電機工作所製LI-PZ-2型(500VA)

レコーダー: 日立製作所製056型卓上記録計

クロマトパック: 島津製作所製1A型

オートクレーブ: 日本分光製KJ-1高圧蒸気滅菌器
(1.35kg/cm²)

2-2 試 薬

標準海水¹¹⁾: 離合社製19.35%Cl₀標準海水

標準ガス(スパンガス): 343ppmCO₂/N₂

キャリアガス(ゼロガス): 市販の99.99%の窒素ガス

ページ用ガス: 市販の99.99%の酸素ガスをTOCアンプルシール装置内の酸化銅(440℃)で精製

* 環境工学研究所

** 日本気象協会東海支部

アンブルシール用ガス：上記酸素ガスと家庭用プロパンガス

除湿剤：過塩素酸マグネシウム

その他の試薬は市販の特級品を用いた。

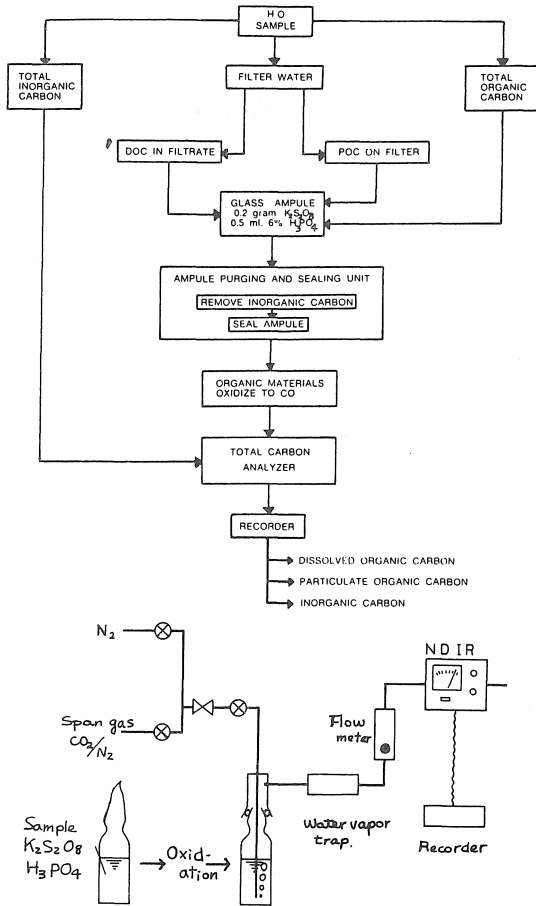


Fig 1 Analysis flow chart and block diagram

2-3 実験方法

2-3-1 無機態炭素 (IC) の測定

下部側面にゴム栓のついたガラスアンブルに、リン酸 (pH 1) を 2 ml 入れ、測定部にとりつける。次に 0.5 mg C / ml の炭酸ナトリウム溶液をマイクロシリンジによりゴム栓より注入し、生成した二酸化炭素をキャリアガスにより NDIR に送り、IC を測定、記録した。実試料の IC 測定時は、前記アンブルに試料水を入れ、ゴム栓よりリン酸 (pH 1) を注入して IC を測定する。

2-3-2 全有機態炭素 (TOC) の測定

内側を洗剤で洗浄後 500 ~ 550℃ で 15 時間加熱処理したガラスアンブル中に酸化剤 (過硫酸カリウム) を約 0.2 g、8% リン酸 0.2 ml と試料水を入れ、パージ用ガスで 5 ~ 6 分間バブリングし、IC を除去した後リングバー

ナーでアンブルを熔封する。アンブルをオートクレーブに入れ 120℃ で約 4 時間反応させた。アンブルを冷却後、測定部にとりつけて破断し、生成した二酸化炭素をキャリアガスで NDIR に送り、TOC を測定、記録した。

3. 結果と考察

3-1. 実験条件

3-1-1. アンブル空焼き温度とブランク

200 ~ 250℃, 350 ~ 400℃, 450 ~ 500℃, 500 ~ 550℃ の各温度で 15 時間空焼きしたガラスアンブルに、酸化剤とリン酸を入れた後、2 ~ 10 ml で段階的に蒸留水を入れて TOC ブランク値を測定した。試水量を 5 ml とした場合のブランク値と空焼き温度との関係を Fig. 2 に示す。ブランク値は、400℃ 以上になると低くなり 500

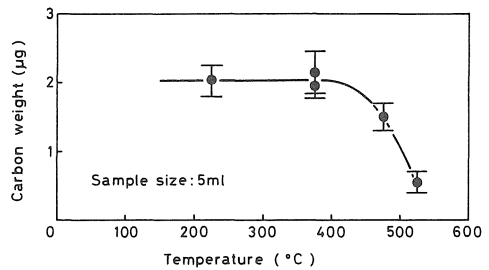


Fig 2 Relationship between blank value and preheating temperature of glass ampule

~ 550℃ では約 0.5 µg C であった。空焼き温度を 600℃ 近くにするとアンブルが変形して使用できなくなった。空焼き時間を 15 時間としたのは、アンブルを炉からとり出してからアンブルを熔封するまで時間をおかずにすますように考え、前日の夕方炉に入れたアンブルを朝取り出して使用したためである。500 ~ 550℃ では、4 時間の空焼きでもブランク値は 15 時間の場合と大差はなかった。従って、アンブルの空焼きは、500 ~ 550℃ で 4 時間以上であればよい。

3-1-2. アンブルの加熱条件 (酸化条件)

標準液 (5 µg C / ml) 5 ml を用いて、アンブルの加熱条件を検討した。

夏期 (室温が 30℃ 以上の時期) に試料 (ブドウ糖) をアンブルに封入後 3 日間放置で、90% 酸化された。オートクレーブ中 (120℃) では 3 時間でも充分酸化されたがバラツキがみられ、加熱を 4 時間行なう必要があった。従って加熱条件は 120℃ で 4 時間とした。

3-1-3. 検量線

(a) IC 検量線

Na₂CO₃ 標準溶液 (0.5 mg C / ml) を 0 ~ 300 µl で段階的にとり IC を測定した。結果を Fig. 3 ~ 4 に示す。ピ

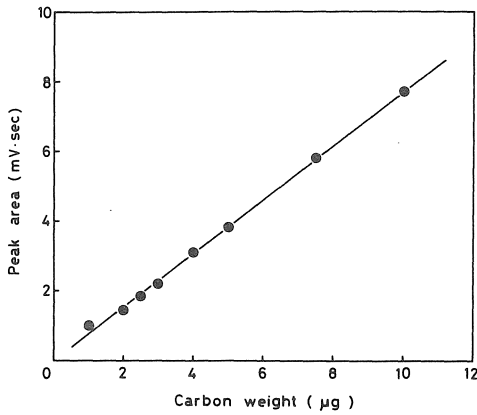


Fig 3 Calibration curve of IC (Na₂CO₃)

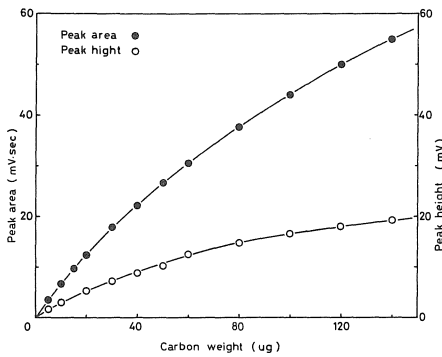


Fig. 4 Calibration curve of IC (Na₂CO₃)

ーク面積を使用した場合炭素10 μg 以下で直線であったが、それ以上では検量線は曲がった。ピーク高さでは直線性はみられず、ピーク面積よりも曲がり方が大きかった。また、Na₂CO₃溶液を注入してからコックを開いてキャリアガスを流すまで時間をおくとピークが高くなる傾向がみられた。この為Na₂CO₃溶液を注入してから一定時間内にコックを開くようにすれば、ピーク面積に影響はみられなかった。

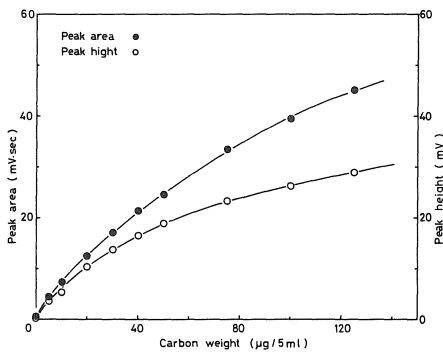


Fig. 5 Calibration curve of TOC (KHphthalate)

(b) TOC 検量線

フタル酸水素カリウム溶液 (0~25mg as C/l) 5 ml を用いてTOCを測定した。結果をFig. 5 に示す。ピーク面積、高さとも直線性はみられず、ピーク高さの方が検量線の曲がり方が大きかった。他に、ブドウ糖、尿素、サッカロース等を用いてみたが、結果は同じであった。この結果TOCの測定にあたっては、ピーク面積を用いることにした。

Fig. 6 にNa₂CO₃とブドウ糖による検量線の違いを示す。Na₂CO₃にくらべブドウ糖の場合の方が検量線の曲

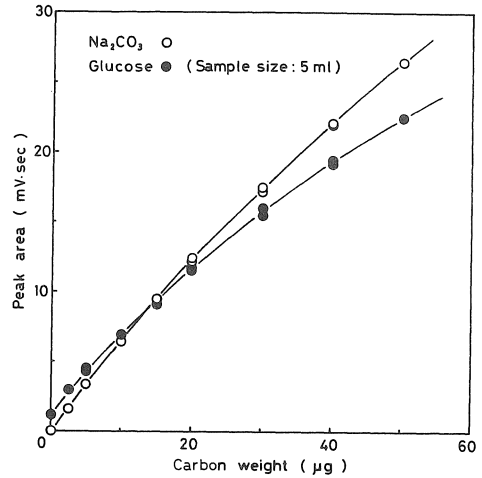


Fig. 6 Calibration curve of IC and TOC

がり方が大きく、同じ炭素量でも面積で約10%ブドウ糖の方が少なめであった。これは、Fig. 7 に示すようにアンブにつめたブドウ糖の方がピークがするどくなり、NDIRが十分に追従できなかったためであろう。この点については、測定条件(キャリアガスの流量、NDIRのGAINなど)を充分検討する必要がある。

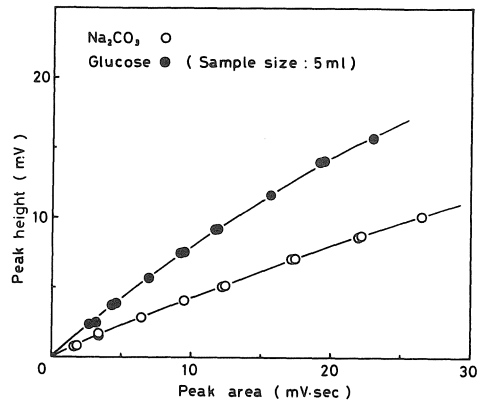


Fig. 7 Relationship between peak height and peak area

(c) 変動係数

Na_2CO_3 とKHphthalateの各炭素量におけるピーク面積とピーク高さの繰返しの標準偏差パーセント(変動係数)は2%で両者に差は認められなかった。測定回数は各々5回行なった。

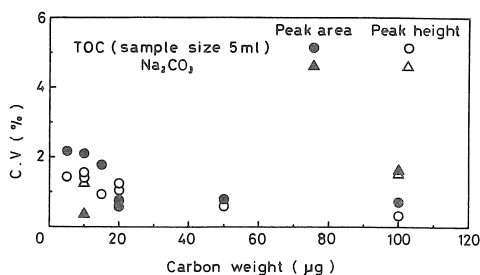


Fig. 8 Coefficient variance of determination of TOC

3-1-4. 試料量

0~4 μg C/mlを含むKHphthalate標準液の5mlと

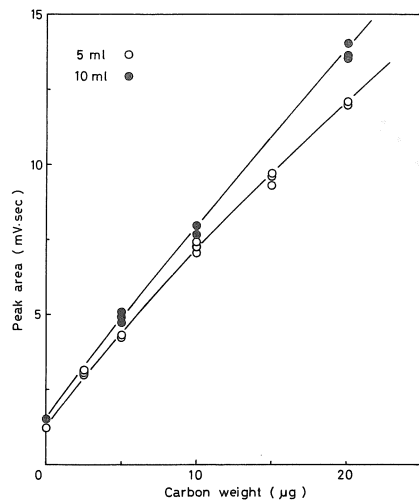


Fig. 9 Effect of sample size

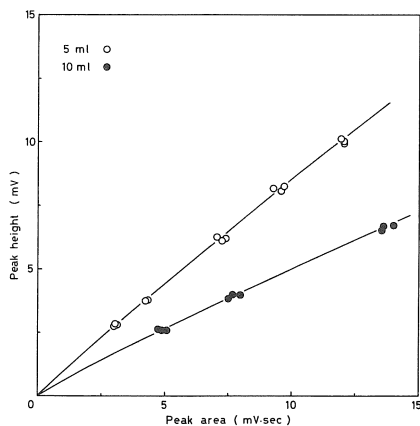


Fig. 10 Effect of sample size

10mlについて、TOCを測定した。結果をFig. 9に示す。試料量によって検量線に差がみられ、同じ炭素量で試料量10mlの方が5mlよりもピーク面積が大きかった。Fig. 10に示すように試料量が少ない方がピークはすどくなかった。このことはTOC測定にあたって試料量を一定にする必要があることを示す。本実験では、試料量10mlの方のブランク値が高かったことと実験の容易さから試料量は5mlとした。

3-2. 共存塩類の影響

海水中のTOCを測定する上で、共存塩類とくに酸化過程で生成した塩素ガスが測定値に影響を及ぼす可能性がある。本実験では、塩分測定用の標準海水およびそれと同レベルのNaCl溶液にKHphthalateを添加してTOCを測定した。

3-2-1. 炭素量の変化に対する塩素の影響

NaClが3.1w/v%の標準海水とNaCl溶液に各々5, 10, 15, 20, 25 μg C/mlとなるようにKHphthalateを添

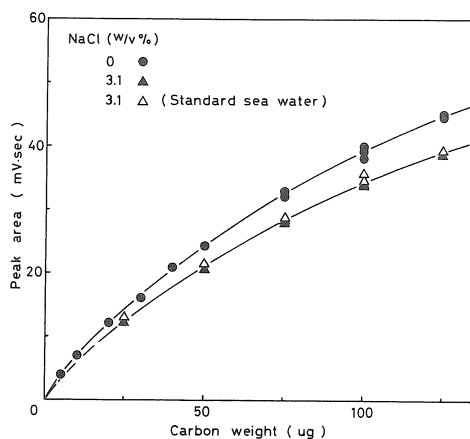


Fig. 11 Effect of NaCl on the peak area value for TOC

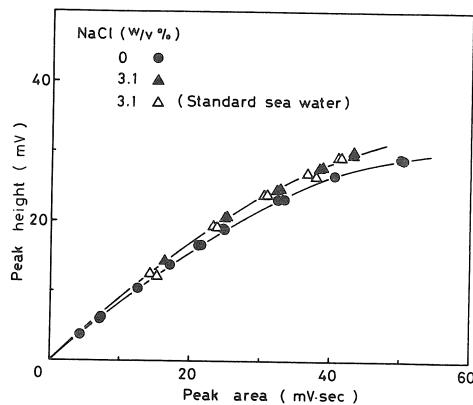


Fig. 12 Effect of NaCl on the signals for TOC

加してTOCを測定し、共存塩類の影響を調べた。結果をFig.11～12に示す。

NaClのない試料にくらべ、標準海水、NaCl溶液とも検量線の曲がり方が大きくピークも若干するどくなった。標準海水とNaCl溶液の間ではほとんど差はみられなかった。従って海水中の共存塩類の影響は、そのほとんどが塩素イオンによるものであったと言える。その影響は、酸化によって生成した塩素がNDIRに検出されることではなく、Fig.12にも示したように酸化によって生成した二酸化炭素の出かたにあった。また、Fig.13に示すように炭素量に変化してもピーク面積の減少分は約13%とほぼ一定であった。

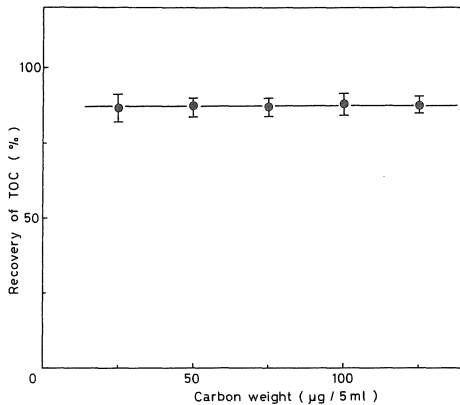


Fig. 13 Effect of Sea water (3.1w/v% NaCl) on the recovery of TOC

3-2-2. 塩素イオン量の影響

NaCl量が0～10^{w/v}%で20µg C/mlの試料を5mlとりTOCを測定した。結果をFig.14に示す。塩素イオン量が増すほど測定値は低くなり、とくにNaCl量が0～2.5

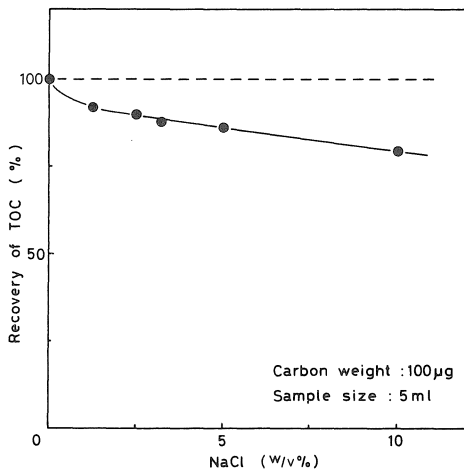


Fig. 14 Effect of NaCl concentration on the recovery of TOC

w/v%の範囲での影響が顕著であった。実試料の測定にあたっては、塩素イオン量によって補正する必要がある。TOCの低い試料の測定にあたっては更に検討が必要である。

3-2-3. 除湿剤の影響

標準海水、NaCl溶液のブランクを測定中に除湿剤の過塩素酸マグネシウムを交換したところ、直後の試料から急に炭素量(見掛けの)が多く検出された。除湿剤交換後、4試料ほど測定を行なってブランク値は一定となった。従って、除湿剤交換後には必ずNaClの入った捨て試料について4回行なう必要があった。NaClを含まない試料では、除湿剤の交換による影響がみられなかった。

3-3. その他

3-3-1. アンブル熔封までの時間について

室温が30℃以上の時期に3日間放置で試料(ブドウ糖)が90%酸化されたことから、後日、KHphthalate溶液(20µg C/ml)を5mlとり酸化剤とリン酸を入れてから一定時間経過後にアンブルを熔封してTOCを測定した。実験温度は約22℃であった。24時間後に減少した炭素量は約2%であった。本実験では、これ以上の検討を行なわなかったが、試量水中に分解されやすい有機物などが存在する場合、とくに室温等の高い時期には、試料水と酸化剤を混合してからアンブルを熔封するまでの時間はおかない方がよいであろう。

3-3-2. 反応後の試料の保存

20µg C/mlの試料(ブドウ糖, サッカロース, 尿素)をとり6ヶ月保存してTOCを測定した。減少率は、1～2%であり測定誤の範囲内であった。このことは、標準液の保存(酸化剤共存)は、6ヶ月以内は充分であることを示し、これは現在も保存期間を延長しているのでの次の機会に詳細を報告する予定である。

4. 実試料の測定

実試料(揖斐川最上流部河川水)のTOC測定時のピーク面積とピーク高さの関係をFig.15に示す。図中○印は、標準試料を示し、実試料と良く一致していた。

海水の実測例をTable. 1に示す。

Table 1 海水の実測例

採水地点	TOC mg/l
浜名湖沖(表層)	1.8
新野川沖(〃)	2.0
馬込川沖(〃)	1.9
菊川沖(〃)	3.1

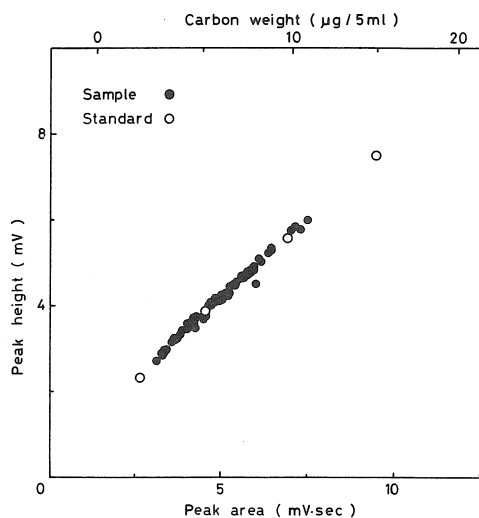


Fig. 15 Relationship between peak height and peak area in sample

5. まとめ

アンプル法による有機態炭素の測定の基礎実験を行ない、次の結果を得た。

(1)アンプルは500～550℃ 4時間以上空焼きする必要があるが、あった。

(2)IC測定に際し、ピーク面積を用いると好結果を得た。ピーク高さは検量線の曲がり方が大きかった。

TOC測定に際し、ピーク面積、ピーク高さとも好結果を得た。いずれも変動係数は2%であった。

(3)試料量の違いにより、検量線に差を生じ試料の量を一定にする必要があった。

(4)海水中の成分は炭素の測定に影響をあたえ、主に塩素イオンの影響であった。海水中の塩素イオン量が一定であれば炭素量に変化しても測定値の減少率はほぼ一定であったが、塩素イオン量に変化する場合には、塩素イオン量に応じて測定値の減少率は変化した。

(5)試料の保存は分解後アンプルのまま保存し、6ヶ月間は変化がみられなかった。(継続中)

文 献

- 1). Menzel, D. W., and Vaccard, R. F., "The Measurement of Dissolve Organic and Particulate Organic Carbon in Sea water", *Limnology and Oceanography*, 9, 138-142 (1964)
- 2). Jasco Report, 9, No.4 (1972)
- 3). 中嶋邦雄: 分化, 27, 48 (1978)
- 4). A. M. Jilka, M. J. Carter: *ibid.*, 47, 1397 (1975)
- 5). G. E. Van Hall, J. Safranko, V. A. Stenger: *Anal. Chem.*, 35, 315 (1963)
- 6). 宮城宏行, 川副重義, 加茂友一, 高田芳矩, 有川喜次郎, 酒井馨, 分化, 25, 146 (1976)
- 7). J. Beattie, C. Bricker, D. Garvin: *Anal. Chem.*, 33, 1890 (1961)
- 8). JIS K0102- (1974) 参考方法
- 9). 千貫高志: 電気化学, 44, (1976)
- 10). アストロエコロジージャパン技術資料
- 11). 気象庁: "海洋観測指針", P161 (1970)