

全有機体炭素計(TOC)の紹介

中上 英人

(株)島津製作所 分析計測事業部 マーケティング部 環境計測グループ

1. はじめに

全有機体炭素 (TOC : Total Organic Carbon) は水中に存在する有機物の総量を、有機物中に含まれる炭素量で示したもので、「水の汚れ」を示す指標の一つとして用いられる。TOC は、有機汚濁指標として従来から用いられてきた BOD (生物化学的酸素要求量)、COD (化学的酸素要求量)、過マンガン酸カリ消費試験に比べ、試料中の共存物質からの干渉に強く、有機物量を正確に測定できる。この特質を生かして、現在 TOC は半導体製造工程における製品洗浄用の超純水から、表面水、未処理の排水まで幅広い分野の有機汚濁管理に用いられている。また平成 17 年 4 月より水道水質基準項目にも採用されている。

ここでは環境測定分野で広く用いられる燃烧酸化方式全有機体炭素計 TOC 計を例にとり、その原理、機器構成例について解説する。

2. 全有機体炭素計の測定の原理

TOC の計測に際して、水中の炭素を形態別に分類すると以下のとおりになる。



図1 水中の炭素の形態別分類

全炭素 (TC : Total Carbon) は、水中に存在するすべての炭素を指し、全有機体炭素 (TOC : Total Organic Carbon) および無機体炭素 (IC : Inorganic carbon) から構成される。また、全有機体炭素は、さらに溶溶性有機体炭素 (DOC : Dissolved Organic Carbon) および粒子性有機炭素 (POC : Particulate Organic Carbon) に分類することができる。なお、「懸濁物 (SS)」と呼ばれるものは、粒子性有機炭素に分類される。

環境分野における TOC の計測においては、DOC および POC を合わせたものの計測が必要とされることが多い。

TOC 測定の原理はシンプルである。試料に含まれる有機物を酸化分解すると二酸化炭素が発生する。発生する二酸化炭素の量は酸化分解された試料中の有機物に含まれる炭素の量に比例するので、発生した二酸化炭素の量を測定することで、試料中の有機物の総量 (TOC) を定量することができる。

実際の試料中には無機体炭素も含まれており、試料の前処理等が必要になる。以下に TOC の測定の概略の流れを示す。

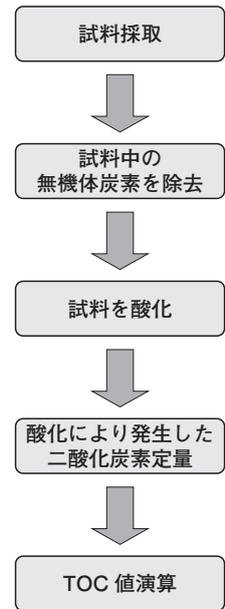


図2 TOC 測定の流れ

水中の無機体炭素は、炭酸イオン (CO_3^{2-})、炭酸水素イオン (HCO_3^-) あるいは炭酸 (H_2CO_3) として存在するが、図3 (JIS K-101 工業用水試験法より) に示されるとおり、pH が 4 以下になるとそのほとんどが炭酸となる。従って、試料を酸性化して、二酸化炭素を含まないガスで通気することで、試料中の無機体炭素を二酸化炭素として除去することができる。

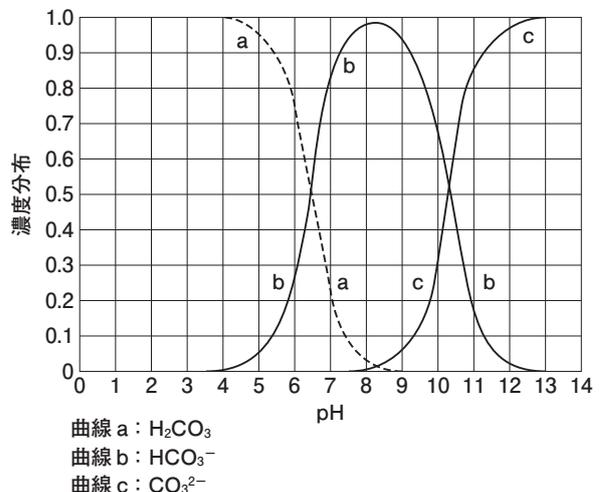


図3 無機炭素の形態と pH

TOCの測定方法としては今紹介した前処理として試料から事前に無機体炭素を除去してから測定する方法の他に、試料の前処理無しに、まず全炭素（TC）を測定し、次に無機体炭素（IC）を測定し、TCの濃度値からICの濃度値を差し引くという方法がある。環境分野での測定、河川や湖沼といった環境水においては、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムなど硬度成分由来の無機体炭素の（全炭素における）占める割合が大きく、そのような試料にこの「差し引き法」を使用すると、TCの測定誤差とICの測定誤差が相乗しあい、思わぬ大きな誤差となることがあり注意が必要である。

有機物の酸化方法には、①燃焼酸化方式、②湿式酸化方式の2種類がある。

①燃焼酸化方式

高温（650℃～1,200℃）の燃焼炉に試料を注入し、試料中の有機物を「燃焼」させて二酸化炭素を生成させる方法である。一般に高温で燃焼させるため、難分解性の有機物や懸濁物などの粒子性有機体炭素も完全に酸化分解することができる。

②湿式酸化方式

試料に酸化剤を添加し、試料中の有機物を化学的に酸化分解して二酸化炭素を生成させる方法である。加熱（100℃以下）や紫外線照射を併用して酸化反応を補強している機種もあるが、それでも酸化分解力そのものが弱く、一般に懸濁物などの粒子性有機体炭素の回収率は著しく低い。

環境測定分野の試料には懸濁物など不溶性の有機物が含まれるため、不溶性の有機物の検出に優れる、燃焼酸化法が広く使われている。

発生した二酸化炭素の定量には、非分散形赤外線ガス検出器（NDIR）が用いられることが多い。二酸化炭素が赤外線を吸収するという原理を利用したもので、二酸化炭素検出の選択性が高く、他成分の干渉影響を受けにくい。

3. 全有機体炭素計の構成例

図4に燃焼酸化方式の全有機体炭素計の構成例を示す。本図には入れていないが、無機体炭素を除去する機構を持っているのが一般的な構成である。

燃焼管には担体を入れ、燃焼酸化するに十分な時間燃焼管内に試料が留まるように配慮するのが一般的である。この例では燃焼管への試料の注入をシリンジポンプにより行っているが、試料の注入には重力による滴下、空気圧による注入、ペリスタポンプによる注入など様々な方法がある。試料の大部分は「水」であるため、燃焼管から出てくる二酸化炭素には多量の水

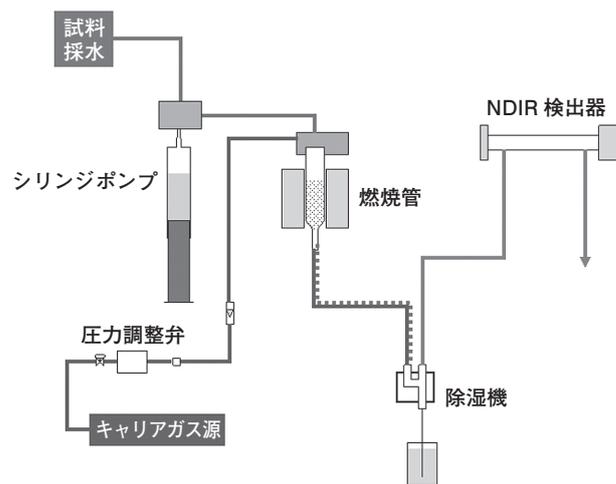


図4 全有機体炭素計の構成例

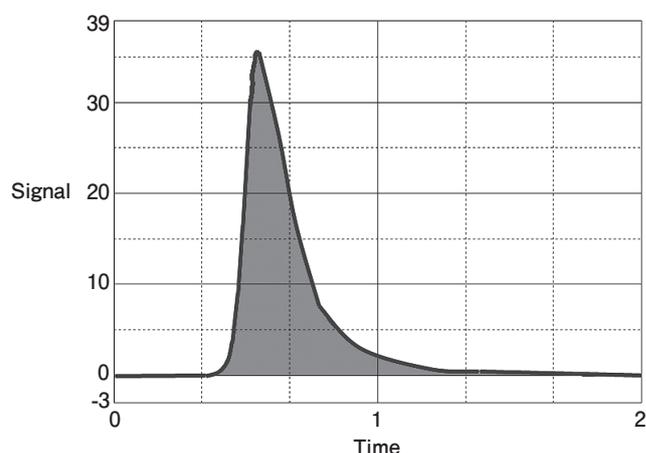


図5 NDIR検出器の出力例

／水蒸気が混入している。その水を除湿機で除去した後、二酸化炭素の量をNDIR検出器で定量する。

燃焼管での二酸化炭素の発生は一様でなく、最初は少なく、途中で増え、また減ることからNDIR検出器の出力は図5のようなピーク形状になる。

このピークの形状は、試料中に含まれる有機物の種類や測定条件により変化するが、試料中の有機物の総量はこのピークの面積（図中着色部）に比例することになる。既知濃度の溶液を測定した時の面積値と比較することで、未知の試料の有機体炭素濃度を計算することができる。

4. 最後に

全有機体炭素計、特に燃焼式のTOC計は、物質を選ばぬ高い検出能力と高い選択性から、水中の有機汚濁の管理に広く用いられるようになってきた。今後の水環境分野での適用の拡大を期待したい。