

全酸素消費量(TOD)計

柏山 勉

東レエンジニアリング(株) 電子システム機器製造部

1. はじめに

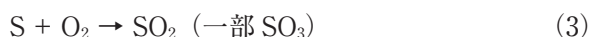
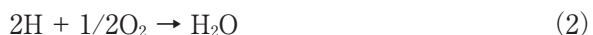
水質汚濁指標の化学的酸素要求量(COD)に対し、関連のある測定項目としてTOCやUVと共に、全酸素消費量(TOD)も挙げられているが、水質汚濁に関係する機器の講習会等でもその内容が紹介されることが少なく、今回、その内容を少し詳細に紹介させていただくことにした。

TOD計の特徴を挙げると、以下となる。

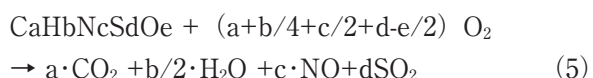
- (1) 酸素消費量の指標であり、BOD、CODと同一の概念である。
- (2) 高温燃焼による酸素消費量測定という、TOCと共にいわゆる乾式の分析装置に属している。
- (3) 測定所要時間は、5分程度であり、短時間の連続測定が可能である。

2. TODの測定原理

TOD (Total Oxygen Demand: 全酸素消費量) は、「化合物中の元素を、それらの最も安定な酸化物にするのに必要な酸素量」と定義されているが、一般には熱分解および酸化反応に必要な十分な条件であると考えられる900℃、白金触媒の存在下での次の反応によって消費される酸素量をmg/Lとして表示している。



すなわち、有機物をCaHbNcSdOeで表現すれば、次式の燃焼反応となる。



ここで、燃焼反応に必要な酸素をキャリアガス流中のガス状酸素として供給することにすれば、キャリアガスの酸素量は、燃焼反応のために消費された量だけ減少する。

したがって、キャリアガスの酸素減少量を測定すれば、注入試料の燃焼反応に必要な酸素量すなわち、TODが得られることになる。

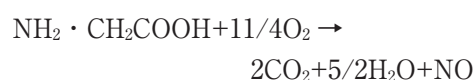
しかし、燃焼酸化のために消費された酸素量を直接測定することは困難であるため、一般には次のような測定方法がとられている。

すなわち、あらかじめ一定酸素濃度に管理された不活性ガスからなるキャリアガス流を燃焼管および連続式酸素濃度検出器に導入しておき、一定量の試料を燃焼管に注入すると試料中の可燃性物質(主として有機性汚濁物)がガス状酸素と反応するために、キャリアガス流の酸素濃度が一時的に低下する現象が発生する。したがって、キャリアガス流の酸素濃度を測定すれば、検出器出力として酸素濃度低下のピークが得られ、このピークの高さが測定試料のTODに相当する。よって、あらかじめ既知濃度の標準試料を用いて、酸素検出器の出力ピークとTODの関係を求めておけば、濃度未知の試料のTOD値は酸素検出器の出力ピークを校正曲線と比較することにより求めることができる。

例として、グリシン水溶液のTOD値の計算例を示す。

グリシン 144.4 [mg/L] 水溶液のTOD値計算例

燃焼反応式は、



グリシンの分子量は75.07であるから

$$TOD = 32 \times 11/4 \times 144.4/75.07 = 169$$

したがって、理論酸素消費量は169 [mg/L]となる。

3. TOD計の構成例

図1にTOD計の構成例を示す。

(1) ガス混合部

本構成例では、キャリアガスとして窒素を使用し、ガス混合部でキャリアガス中に酸素を取り込ませ、一定濃度に維持している。キャリアガスの酸素濃度は試

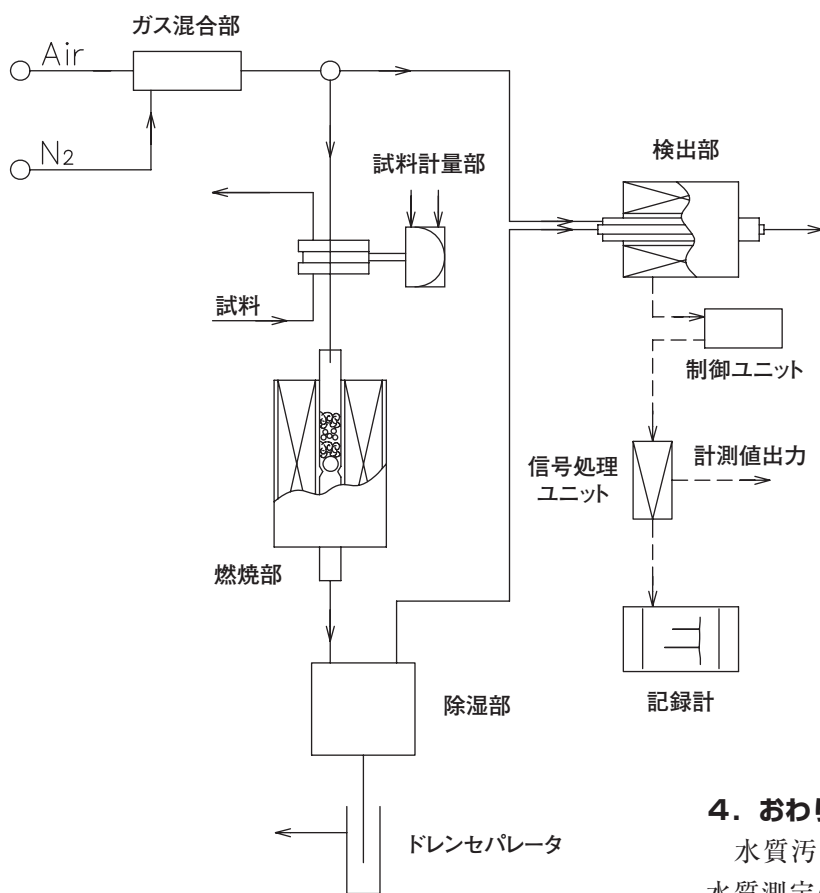


図1 TOD計の構成例

料の燃焼に必要な酸素量の数倍となっている。

(2) 試料計量部

試料計量部により、一定量の試料を計量して燃焼部に注入している。注入量の誤差は、直接、指示値の誤差となるため、温度変化の少ない、耐久性のある材質で作られている。

(3) 燃焼部

燃焼部は、垂直に置かれた石英管と、それを取り囲む環状電気炉で構成されている。石英管の中央部付近に白金触媒が均一に詰められている。電気炉は、900℃にコントロールされ、試料計量部より注入された一定量の試料を、白金触媒下で燃焼させる。

(4) 除湿部

電子除湿器を使用し、燃焼部より出た測定ガスを冷却除湿する。凝縮した水は、ドレンセパレータから自動的に排出される。

(5) 検出部

燃焼により消費されたキャリアガス中の酸素濃度低下を検出する。酸

素濃度検出は、外乱の影響を防止し長期間にわたって安定な測定を行うために、固体電解質酸素検出器を用い、2つのガス流の酸素濃度の差を測定する方式を採用している。図2に固体電解質酸素検出器の原理図を示す。ジルコニア磁器管の内外面に電極を設けておくと、ある温度において酸素イオンによる導電性が生じ、分圧 P1 と P2 の分圧差に比例した電圧が発生するもので、その電圧を測定することで酸素濃度差を測定することができる。

(6) 制御ユニット、信号処理ユニット
検出部の信号を制御ユニットと信号処理ユニットでオートゼロおよびリニアライズ等の信号処理を行い、TOD値として表示し、外部へ出力する。

4. おわりに

水質汚濁の自動監視や、水質コントロールには、水質測定迅速化が求められる。これを満足させる手法として TOD 計がある。酸素消費量指標であり、BOD、COD と同一の概念ではあるが、低濃度測定での試料中の溶存酸素量や、硝酸・亜硝酸が妨害物質となることは、JIS K 0102 排水試験法の全酸素消費量 (TOD) の備考にも記載されている。確かに、妨害物質の量に比して、汚濁物質の量が非常に小さな場合は、相関が取れないこともあるが、TOD でのみ相関関係が見られるという排水があるのも事実である。他の測定法で相関が低い場合、TOD 測定をすることによって、より高い相関関係となる場合も考えられ、TOD 計適用の拡大を期待したい。

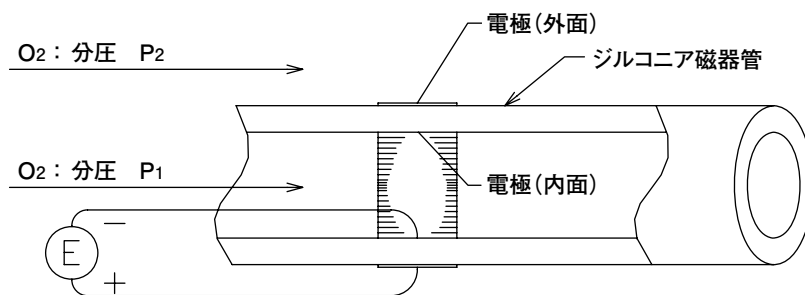


図2 固体電解質酸素検出器の原理図