

E-learning Program

全有機炭素計 (TOC)

早稲田大学 環境保全センター



WASEDA University



TOCとは

- TOC=Total Organic Carbon(全有機炭素)、
又はそれを測定する機械の略称。

飲用水、環境水などに含まれる有機炭素量を
測定する測定機、及び得られる数値。

TOC =

水道法(厚生労働省管轄)における飲料水の水質基準の一つ
= 飲用水としては **TOC=3mg/L** が基準値(平成21年時点)



従来の水質測定値(炭素系)

- **COD** = Chemical Oxygen Demand : 化学的酸素要求量
1886年から水道水中の有機物濃度の指標として使われてきた方法。
水試料に酸化剤(日本では過マンガン酸カリウム)を添加し、
消費された酸化剤の量から水中に含まれる有機物の量を計算する方法。
数値再現性にやや問題があり、さらに、水中有機物の濃度が濃いほど感度が鈍るという欠点あり。
- **BOD** = Biochemical Oxygen Demand : 生物化学的酸素要求量
水試料に酸素(空気)を飽和させた後、好気性菌を一定量添加・培養して、消費された酸素量を測定することによって得られる値。
水試料の「雑菌の増えやすさ」の指標。
- **TOD** = Total Oxygen Demand : 全酸素要求量
酸素濃度が既知の乾燥空気が流れている高温に熱した炉内に一定量の水試料を投入して含有物を燃焼させ、
炉の出口で酸素濃度を測定して酸素消費量を測定して得られる値。
炭素・有機物だけでなく、固形粒子・無機物による酸素消費量も含む。

TODの測定は現在ではほとんど行われていない。



TOC(測定機)で測定できる数値

- **TOC** = Total Organic Carbon : 全有機炭素(mg/L)
- **TC** = Total Carbon : 全炭素(mg/L)
- **IC** = Inorganic Carbon : 無機炭素(mg/L) = 溶存二酸化炭素

なお、**TOC=TC-IC**(後で説明します)

- **NPOC** = Non-Purgeable Organic Carbon : 不揮発性有機炭素(mg/L)
- **POC** = Purgeable Organic Carbon : 揮発性有機炭素(mg/L)
(POCの例 : メタンなどの有機ガス)

ちなみに、**TOC=NPOC+POC** ですが、
POCの値を正確に測定することは難しく、
通常はPOC成分を除去してからTOCの測定を行います。



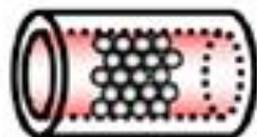
TOCの原理

1. TC(試料に含まれる全溶存炭素量)の測定

決められた量の試料液を
燃焼管に導入→乾燥空気下で燃焼



燃焼管(触媒:白金)



680°Cで燃焼(CO₂化)

CO₂
(TC)

冷却・除湿

NDIR
検出器

TC量を定量

CO₂の赤外域吸収波長
(4.26μm)で吸光度を測定
→CO₂濃度を定量

「680°C」が重要。

温度が低い場合は触媒の機能が発揮できない。

温度が高い場合は触媒の劣化が早い。

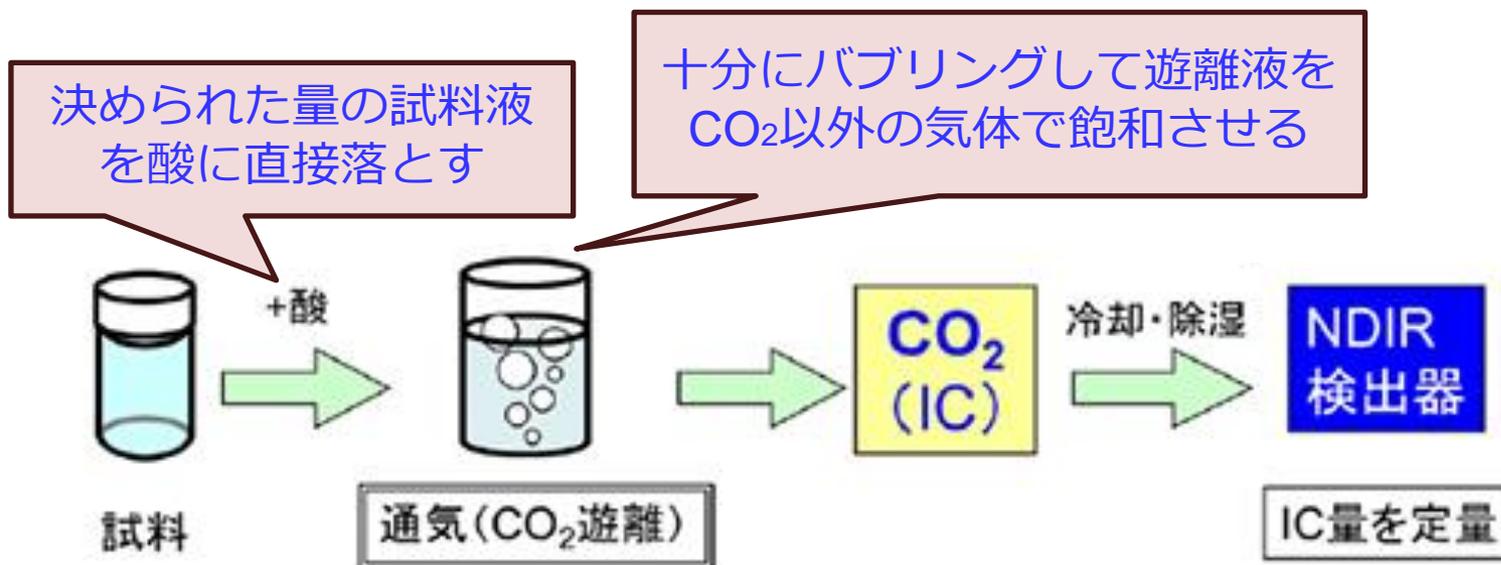
除湿は大事
→H₂Oは赤外域に強い吸収
=バックグラウンドが上
がって感度が落ちる

材料科学技術振興財団HP(<https://www.mst.or.jp/method/tabid/170/Default.aspx>)より転載



TOCの原理

2. IC(試料に含まれるCO₂量)の測定



材料科学技術振興財団HP(<https://www.mst.or.jp/method/tabid/170/Default.aspx>)より転載

「pH3」が重要。
pHが高い場合はCO₂が100%遊離しない。
pHが低い場合は他の酸性ガスが発生して測定系を腐食する。



TOCの原理

3. TOCの算出

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

濃度は基本的にmg/L。 厳密にはppmは正確な表示ではない。

- TOCの従来の水質測定値と比較した**利点**
 - a. **自動化が容易。**
 - b. **検量線の直線性が高く、再現性も良い。**
 - c. CODでは溶存有機物分子に含まれる炭素以外の原子の種類・量によって数値がぶれる。(例えば、分子内に酸素原子が含まれるとCOD値は下がる。) **TOCでは試料を破壊して出てきた炭素原子量を測定するので溶存分子の種類に影響を受けない。**
 - d. **廃液の産業廃棄物としての処理に環境負荷が少ない。**(CODの廃液はMn,Ag等の重金属、硫酸などを含むが、TOCは希薄なリン酸のみ)



NPOCの原理

1. TOCとNPOCの関係

$$\text{TOC} = \text{NPOC} + \text{POC} = \text{TC} - \text{IC}$$

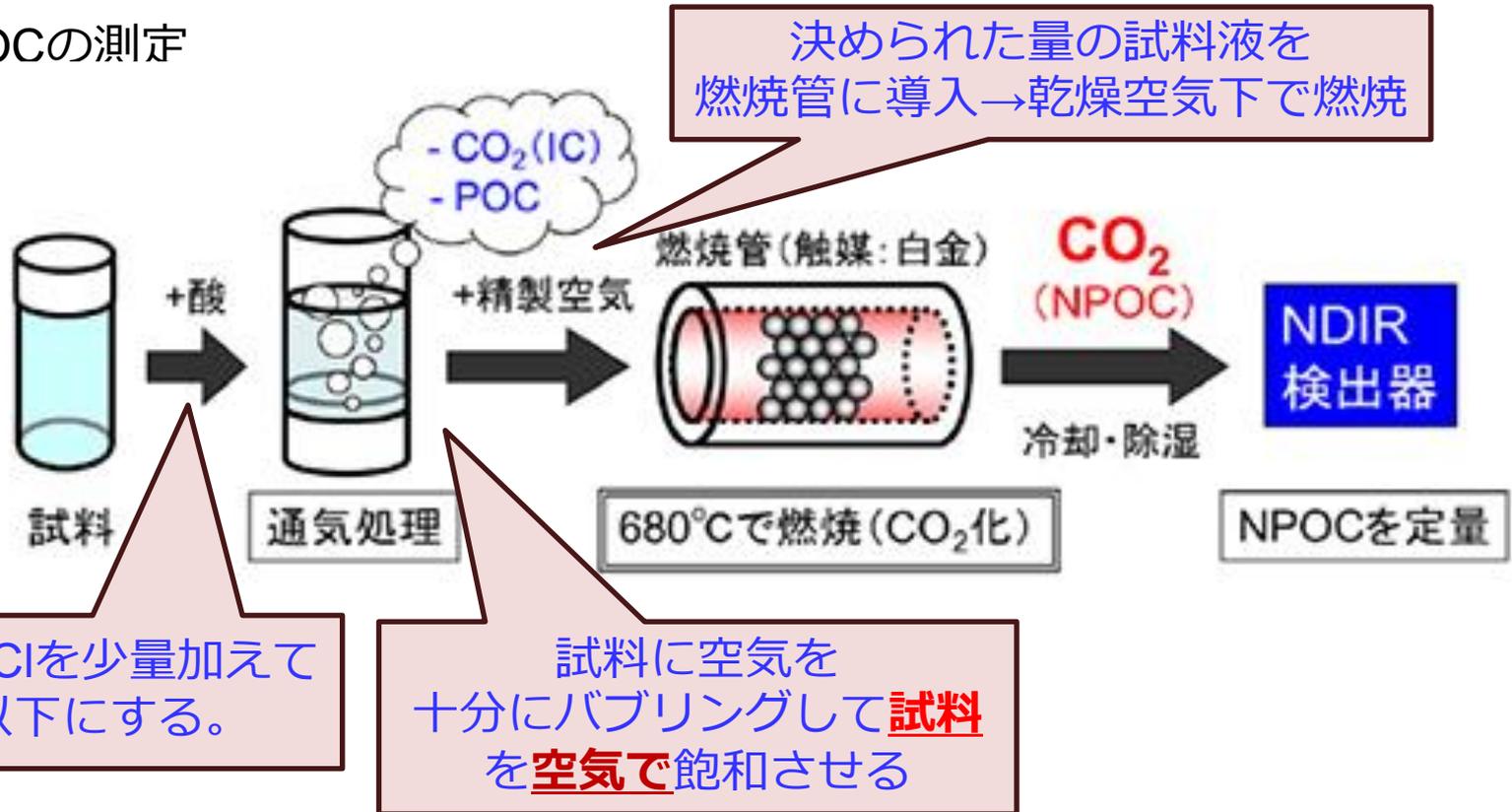
- 通常、POCは数値として十分小さいが、NPOC値が小さい場合は無視できなくなる。
- また、ICの数値は
 - 1) 空気中のCO₂の影響を受ける。(数mg/L程度)
 - 2) 水道水の基準値はTOC=3mg/L
 - 統計処理の都合上、定量下限は0.3mg/Lを確保する必要あり。
 - ⇒ TOCの値よりICの誤差の方が大きい場合がある。

= 水道水より清澄な水のTOCを測定するためには
事前に試料のPOCとICの値をキャンセルする必要がある。



NPOCの原理

2. NPOCの測定



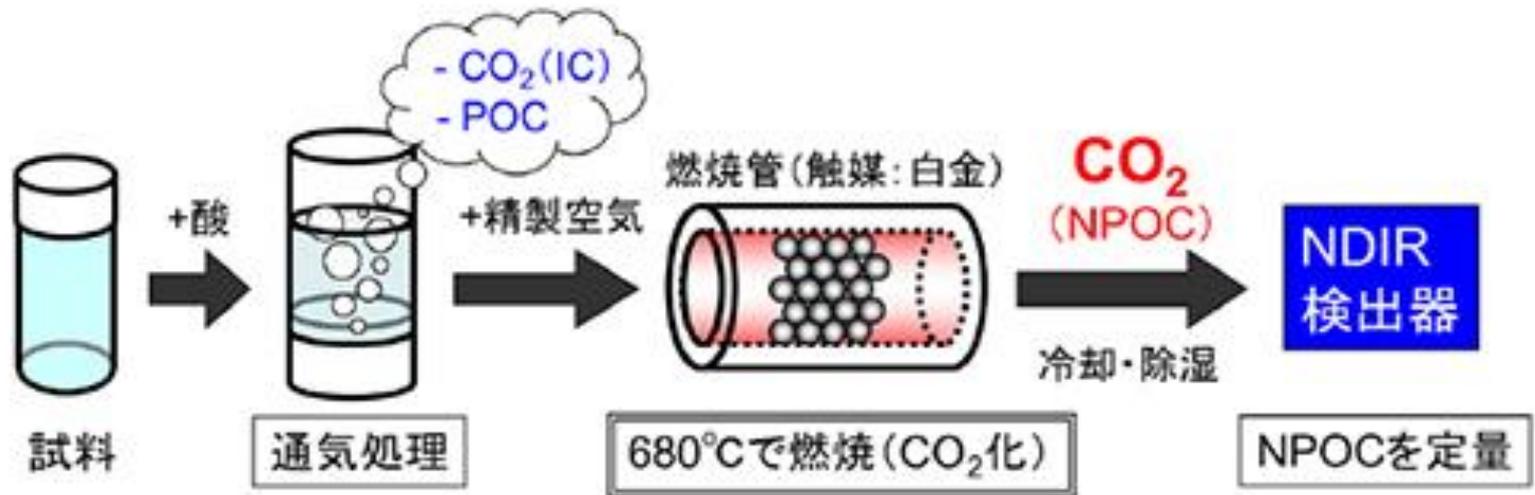
上図のような方法で小さいTOC値を測定する場合は
専用の高感度触媒を使用して、試料量も多めに投入する。

材料科学技術振興財団HP(<https://www.mst.or.jp/method/tabid/170/Default.aspx>)より転載



NPOCの原理

2. NPOCの測定



環境保全センター所有のTOC測定機には
NPOC用の試料前処理オプションがついていない
ので、
事前に測定者側で通気処理した試料を準備する必要あり。

材料科学技術振興財団HP(<https://www.mst.or.jp/method/tabid/170/Default.aspx>)より転載



[確認]TOCの値で表現できること

- 水溶液中の溶存炭素の量 = 環境基準をクリアしているかどうか。
⇒ 液体・固体問わず、前述燃焼条件下で

重要

CO₂に酸化されうる炭素の量

気体について...管状炉に試料が注入された時点で溶存気体は蒸散し、酸化に至る可能性は低い。→気体の炭素の測定は不可

液体について...沸点が高く、酸化される前に蒸発しなければTOCに含まれる。
蒸発する場合はPOCとしてカウント。(=やや不正確)

固体について...均一に溶解・分散して、チンダル現象を起こさないほど透明な試料であれば測定可能。
ただし、680°Cで全炭素成分がCO₂になり得る事が必要。



環境保全センターで管理している TOC装置

島津製作所社製 TOC-V CSH



環境保全センターで管理している TOC装置

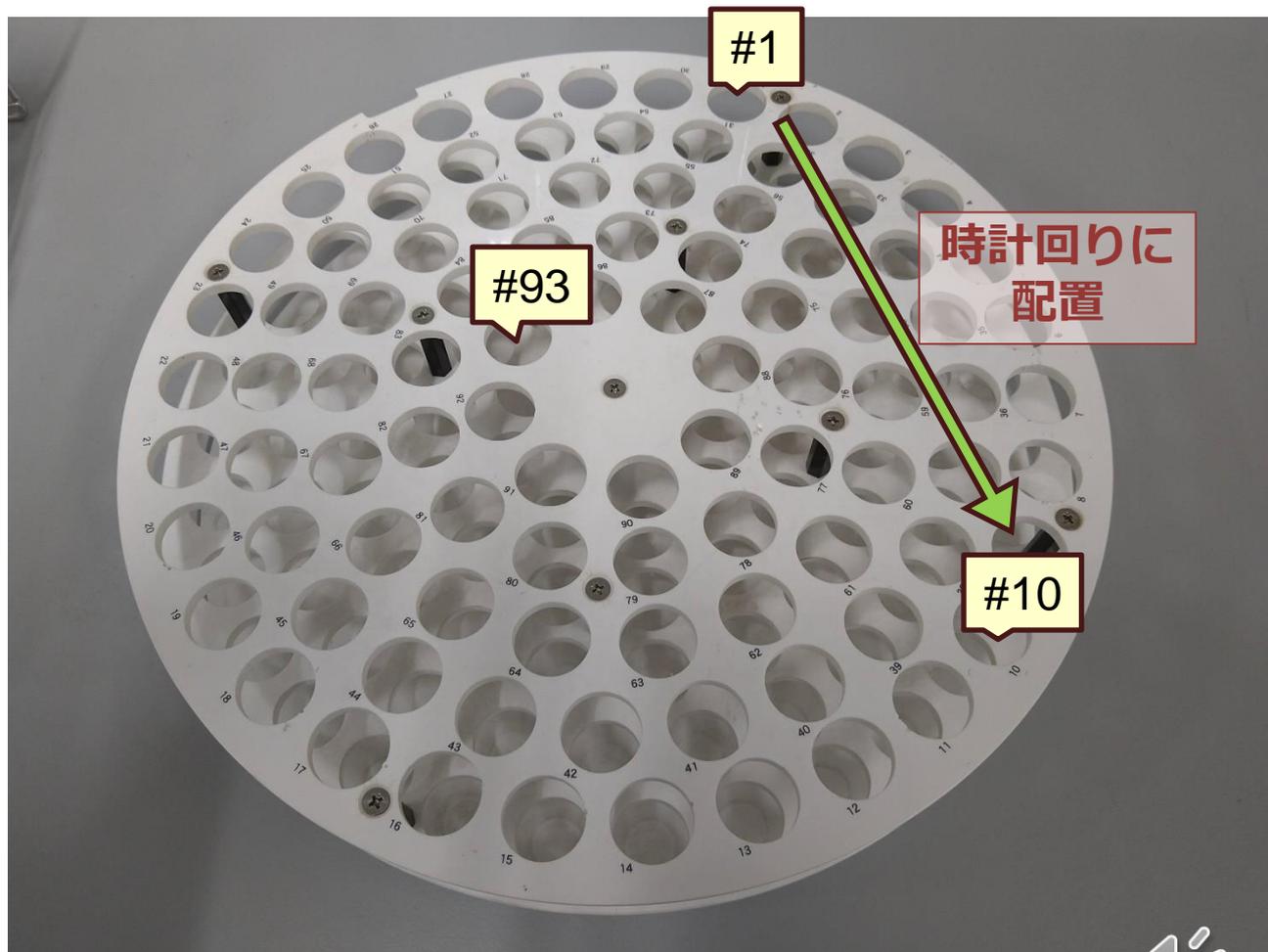
島津製作所社製 TOC-V CSH
専用サンプルチェンジャー

最大サンプル数=93

しかし、

- ・ベースライン補正
- ・経路洗浄用

などでも使用するため、
実質は90spl.前後まで
使用可能



環境保全センターで管理している TOC装置用のサンプルバイアル

島津製作所社製 TOC-V CSH用
サンプルバイアル

Cat. No. : 638-41462 100本入り/箱

ただし、スクリューキャップなし。
= NPOC測定時には要注意

- 大きさがあっていればバイアル管の持ち込みOK。
- NPOCを測定するときは、
研究室で試料作成 & キャップで封入
→ 環境保全センターで持ち込み測定
を強く推奨。



TOCのサンプル注意点

- 機械の故障(主に”詰まり”)を防止する必要上、TOCの試料はセッティング～分析終了の間、濁りや沈殿がないことが必要です。少しでも濁りや沈殿が認められる試料は事前ろ過必須。
- TOCで分析できる試料は「**希薄水溶液**」のみです。具体的には、酸・アルカリ、金属塩類、有機物を全て含めて溶質濃度が1000mg/L未満であることが必要です。
- 機械の故障(主に”腐食”)を防止する必要上、TOCにかける試料のpHは4～10に収めて下さい。



環境保全センターで管理している TOCの測定前に関する注意点

- 環境保全センターで管理しているTOCは、
 - 1) 電源を入れてから管状炉内で必要な温度に達するまで30分ほどかかる。
 - 2) 測定部(NDIR)のベースラインが安定するまでさらに時間がかかる。
 - 測定を急ぐ or 数mg/L程度の数値のブレは許容される場合
= さらに60分以上安定待ち。
 - 数値の精度をなるべく上げたい。
= 数時間以上ベースラインの安定待ちが必要。
できれば、一度スリープにして翌日測定。

ご利用は計画的に。

急な使用要請には対応できない可能性あり。



環境保全センターで管理している TOCの検量線に関する注意点

- 環境保全センターで管理しているTOCの測定上限は
TC=500mg/L、IC=200mg/L。定量下限はTC=0.2~0.3mg/L、
IC=0.1~0.2mg/L
- 定量に用いる共通の検量線は半年に一度見直しています。
TC検量線= ~5mg/L、~10mg/L、~20mg/L、~50mg/L、
~100mg/L、~200mg/L、~500mg/Lの7本。
IC検量線= ~5mg/L、~10mg/L、~20mg/L、~50mg/L、
~100mg/L、~200mg/Lの6本。
- 上記検量線の原点(0mg/L)は環境保全センターの超純水を用いています。従って、実際の試料のTOCの測定の際には、試料を薄めるために用いた純水のTOCも同時に測定し、得られた数値を試料のTOC値から差し引く必要があります。
- 持ち込み標準試料による独自検量線の測定同時作成もOKです。



環境保全センターで管理している TOCの測定に関する注意点 1

- サンプルを置く順番を間違えないでください。 サンプルをチェンジャーにセットする際に必ずメモをするべきです。
- 確認できた範囲では、測定TCの値は直前測定試料の約0.3%程度数値が上乘せされる傾向があります。
(例：500mg/Lの試料測定直後に超純水のTCを測定すると約1.5mg/Lの値を示す。)影響が心配される場合は、高濃度試料の測定直後に純水を測定して経路内洗浄を行うことを推奨します。
- ICの数値に上記のような傾向は今のところ見られません。



環境保全センターで管理している TOCの測定に関する注意点 2

- バイアル管の口をサンプル注入後にアルミホイルで覆うと空気中のCO₂によるIC値のブレが緩和されます。TOCの数値が1mg/L前後の値をとる場合は特に推奨されます。
- 一試料あたりの測定時間は18～20分です。
ただし、試料濃度が検量線範囲を超えた場合、自動希釈操作によって測定時間が5分程度延長されます。
また、アクシデントがない限り全測定終了後自動で電源がOFFになります。
(=立会不要だが緊急連絡先は必要)



環境保全センターで管理している TOCの測定後に関する注意点

- 出力されるデータは感熱ロール紙に印字される数値データだけです。その場で見張っていない限りピーク形状の確認はできません。また、機械本体に一時的にデータがセーブされますが、大体一ヶ月をめぐりに消去しています。

＝データが出力された紙はくれぐれも大切に保存してください。

- 測定が終わったバイアルは試料作成者の責任で必ず純水洗浄・乾燥してください。ただし、ガラス器具専用ではない洗剤は使用しないでください。（本来は清浄なグラスウールで内部汚れを拭き取ります。）
- TCで500mg/Lを超える数値を出したサンプルが入っていたバイアルは念のために管理者の方で別に洗いますので、申告してください。



おわりに

以上のように、TOCはサンプルや測定範囲にいろいろ制限がありますが、その反面、操作が簡単、再現性・精度ともに良好な水質評価方法と言えます。厚生労働省や各自治体で水質評価方法として指定するなど、公的評価数値として重要性が増してきています。

今後も環境水の水質評価機器として、TOCは重要な位置を占め続けるものと考えます。

是非ご活用ください。

