

## 高温燃焼酸化法 (NPOC 法) における添加酸による TOC 値への影響

徳島県立保健製薬環境センター

村田 武史

Total Organic Carbon (TOC) by the effect of acids in the method of Non-purgeable Organic Carbon (NPOC)

Takeshi MURATA

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

### 要 旨

全有機炭素 (以下「TOC」という。) の測定方法の 1 つである不揮発性有機炭素 (以下「NPOC」という。) を測定する高温燃焼酸化法 (以下「NPOC 法」という。) において、添加酸の種類や反応器内の pH が TOC 値に影響を与えるかどうか、標準液や河川水及び海水試料を用いて検討を行った。その結果、添加酸の違いによる影響は見られなかったが、海水試料については pH が 4 よりも 2 の条件で TOC 値が大きくなる傾向が見られた。

Key words : 全有機炭素 TOC, 不揮発性有機炭素 NPOC, pH, 酸 acid

### I はじめに

TOCは水中の有機物量を炭素量で示したもので、従来から有機汚濁の指標となっているCODに比べ、酸化率や塩濃度の影響を受けないため、有機物量を正確に測定できるといわれている。TOC計での炭素の測定原理は、試料に酸を添加して炭素を二酸化炭素に変換し、その量を炭素量に換算している。有機炭素については650℃以上で加熱分解した後、酸を添加することで測定できる<sup>1)</sup>。

平成24年度よりTOCは、環境省で環境基準項目として導入を検討している「下層DO」や「透明度」の補足測定項目として選定されている。環境省でTOCの測定に指定している高温燃焼酸化法には、全炭素から無機炭素を差し引いた方法 (TC-IC法) と前処理で無機炭素を除去する方法 (NPOC法) があり、河川や海域等の無機炭素の多い試料ではNPOC法での測定が推奨されている。NPOC法での測定方法は、河川水は上水試験方法2011年度版、海水は沿岸環境調査マニュアル (II) が選定されている。上水試験方法では試料に酸を加えpH3以下に調整、沿岸環境調査マニュアル (II) では試料に酸を加えpH2-3に調整して測定するように記載されているが、「要測定指標 (TOC) の実施について、平成23年3月、環境省」

には反応器外で酸を添加、通気して無機炭素を除去する場合には、通気の際にNPOCが消失するのを防ぐためpHを4に調節するように記載がある<sup>2),3)</sup>。しかし、反応器内で酸を添加、通気する場合には、最適pH等の条件は特に記されていない。

そこで本研究では、NPOC法において反応器内で酸を添加、通気する場合に、pH変化によるTOC値への影響があるか、さらに塩酸、硫酸、りん酸を用いて添加酸によるTOC値への影響があるかどうか検討を行った。

### II 方法

#### 1 測定方法

- (1) 測定器  
全有機炭素系 (SHIMAZU, TOC-L)
- (2) 測定条件  
高温燃焼酸化法 (NPOC法)  
注入量100  $\mu$ L  
酸添加率1.0%  
通気ガス流量80 mL  
通気時間90秒

(3) 測定内容

- ①TOC標準液のpHを2, 3, 4 にして測定
- ②海水試料のpHを2, 3, 4, 4.2 にして測定
- ③河川水試料のpHを2, 3, 4 程度にして測定
- ④添加酸を変更し試料のpHを2にして測定

※反応器内のpHは実際に測定することはできないため、ガラス電極法にて試料のpHを確認し、添加酸の濃度を決定した。

(4) 検量線

- ①TOC標準液： 0, 0.1, 0.5, 1 ppmの4点検量線
- ②河川水のみ： 0, 0.1, 1, 5 ppmの4点検量線

※原点移動を行った。

2 試薬, 試料

(1) 添加酸

特級塩酸, 特級硫酸, 特級りん酸

(2) 試料

- ①徳島県内の海水3検体 (pH 8.1-8.2)
- ②徳島県内の河川水3検体 (pH 7.7-8.1)

※海水については塩分による機器の負担を減らすため、超純水で5倍希釈して測定した。

(3) 標準液

フタル酸水素カリウム溶液

III 結果及び考察

1 標準液での比較

標準液の pH を変化させて測定した (表 1)。エリアは測定面積値, SD は標準偏差値, CV は変動計数値を示している。TOC 低濃度領域では, ブランクの影響を受けやすいために CV 値は大きくなっている。結果はどの pH においても良好な検量線が得られ, pH による影響はほとんど見られなかった。

表 1 標準液の pH 変化の検討

添加酸	pH	濃度(ppm)	エリア	SD	CV (%)
1.28 M HCl	2.0	0.1	1.28	0.05	4.23
		0.5	4.90	0.06	1.31
		1.0	9.88	0.08	0.84
0.10 M HCl	3.0	0.1	1.15	0.04	3.06
		0.5	4.96	0.02	0.36
		1.0	9.72	0.12	1.21
0.01 M HCl	4.0	0.1	1.16	0.04	3.51
		0.5	4.85	0.09	1.95
		1.0	9.65	0.02	0.23

2 海水試料での比較

海水試料の pH を変化させて測定した (表 2)。すべての試料において pH が 4 の試料よりも 2 の試料で明らかに TOC 値が高くなる傾向が見られた。また pH4.2 の試料については, 急激に TOC 値が高くなりばらつきも大きくなった。これは pH が 4 を超えたことで, 無機炭素が二酸化炭素に変化する割合が減ったため, TOC 値が高くなったと考えられる<sup>1)</sup>。

表 2 海水試料の pH 変化の検討

添加酸	pH	試料名	濃度(ppm)	SD	CV (%)
1.28 M HCl	2.0	海水①	1.50	0.05	1.58
		海水②	2.38	0.15	3.09
		海水③	1.57	0.06	2.03
0.17 M HCl	3.0	海水①	1.38	0.01	0.46
		海水②	2.26	0.08	1.89
		海水③	1.30	0.01	0.29
0.06 M HCl	4.0	海水①	1.15	0.03	1.39
		海水②	1.62	0.13	3.86
		海水③	1.26	0.08	3.02
0.05 M HCl	4.2	海水①	3.81	3.77	50.5
		海水②	3.38	0.05	0.77
		海水③	8.38	6.17	38.3

3 河川水試料での比較

河川水試料の pH を変化させて測定した (表 3)。pH が 3.8 以上の試料では TOC 値が格段に大きくなった。これは河川水の緩衝能が海水よりも低いため, pH が 4 以下であるにも関

表 3 河川水試料の pH 変化の検討

添加酸	pH	試料名	濃度(ppm)	SD	CV (%)
2.00 M HCl	2.0	河川水①	0.74	0.11	1.48
	2.0	河川水②	0.65	<0.01	0.04
	2.1	河川水③	1.33	0.11	0.82
0.17 M HCl	3.1	河川水①	0.81	0.05	0.64
	3.0	河川水②	0.67	<0.01	0.05
	3.3	河川水③	1.42	0.11	0.77
0.10 M HCl	3.9	河川水①	1.74	1.99	11.8
	3.4	河川水②	0.62	0.11	1.74
	5.4	河川水③	5.79	0.47	0.85
	3.8	河川水③*	3.46	0.43	1.29

※河川水③の pH3.8 の試料は, 酸添加率を 1.3 倍にして測定

わらず pH が不安定となり、無機炭素を完全に反応させることができなかつたと考えられる。また海水のような pH が 2 に近づくにつれて TOC 値が高くなる傾向は見られなかつたため、海水特有のマトリックス効果などが TOC 値に影響しているのだろうと考えられる。

#### 4 添加酸の種類での比較

添加酸を硫酸及びりん酸に変更し、pH を 2 に統一して測定した(表 4)。酸の種類による TOC 値への影響はほとんど見られなかつた。

表 4 添加酸の種類の見直し

添加酸	pH	試料名	濃度(ppm)	SD	CV (%)
1.28 M HCl	2.0	海水①	1.50	0.05	1.58
		海水②	2.38	0.15	3.09
		海水③	1.57	0.06	2.03
0.75 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0	海水①	1.44	< 0.01	0.12
		海水②	2.27	0.05	1.02
		海水③	1.56	0.11	3.43
0.93 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.0	海水①	1.56	0.09	2.72
		海水②	2.14	0.01	0.27
		海水③	1.45	0.05	1.76

## IV まとめ

NPOC 法において、pH を変化させて TOC を測定した結果、pH2-4 の条件では検量線への影響や酸の種類による TOC 値への影響は受けなかつた。海水については pH4 よりも 2 の試料で TOC 値が高くなる傾向が見られた。また pH4.2 以上になると無機炭素の影響を受けることも確認できた。河川水については、pH3.4 以下では TOC 値の変化はあまり見られなかつたが、pH3.8 以上の条件では残存した無機炭素の影響により TOC 値が不安定となつた。

反応器内で酸を添加、通気する条件で測定を行う際は、NPOC が消失するリスクをほとんど伴わないため、無機炭素の影響や pH 差による TOC 値への影響を防ぐために、どの試料においても反応器内の pH を 2 程度またはそれ以下として測定を行うのが好ましいといえるだろう。

### 参考文献

- 1) 中上英人：全有機炭素計 (TOC) の紹介,  
[http://www.jeta.or.jp/jeta127/pdf/kangikyou/No106\\_TOC.pdf](http://www.jeta.or.jp/jeta127/pdf/kangikyou/No106_TOC.pdf)
- 2) 環境省水・大気環境局水環境課長通知：要測定指標の測定の実施について(協力依頼)別添3「要測定指標 (TOC) の測定について」, 環水大水発第110324001号, 平成23年3月24日
- 3) Louis A. Kaplan / Stroud Water Research Center :  
"Comparison of three TOC methodologies", JOURNAL AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, Vol. 92, Issue 4, April (2000)