

超臨界水酸化方式による水試料中全有機炭素の分析

中村 心一、濱野 敏一

Analysis of Total Organic Carbon in Water Samples

Based on Supercritical Water Oxidation

Shinichi NAKAMURA and Toshikazu HAMANO

Key words: TOC, Sievers InnovOx, TOC-VC_{PN}

キーワード: 全有機炭素、超臨界水酸化

はじめに

水中に含まれる有機物量の指標として、炭素の総量で表す全有機炭素(TOC)がある。この指標は、有機物を分析装置内で高温燃焼酸化または湿式酸化により分解し、発生する二酸化炭素を定量することによって得られる。他の有機物量の指標として用いられている COD 及び BOD が酸化剤や生物の影響を受けるのに対して、TOC は有機物量を直接表現できることから量的指標として有用であるとも言われている。

これまで当センターでは、燃焼酸化方式の島津製作所製 TOC-VC_{PN} を所有し、調査研究に利用してきた¹⁾。そして、平成 21 年度には新たに湿式酸化方式(超臨界水酸化方式)の General Electric 社製 Sievers InnovOx を導入している。

今回、新たに導入した Sievers InnovOx の調査研究等への利用を考え、バリデーション及び TOC-VC_{PN} を用いた実試料測定値との比較を行った。

方法

1 試薬

TOC 標準試薬は、和光純薬工業製の容量分析用フタル酸水素カリウムを用いた。検出率試験用標準試薬は、和光純薬工業製の試薬特級 L(+)-酒石酸、1,10-フェナントロリン-水和物、L-グルタミン酸及び 2-プロパノールを用いた。なお各標準溶液は、JIS K0102 に準じて調製した。ペルオキソ二硫酸ナトリウム、塩酸及び標準溶液等の調整に用いた蒸留水は、関東化学社製のそれぞれ 1 級、有害金属測定用及

び LC-MS 用を用いた。

2 装置

TOC 計

TOC 分析装置は、General Electric 社製 Sievers InnovOx 及び島津製作所製 TOC-VC_{PN} を用いた。

3 測定条件

TOC 測定モードとして、2 機種とも不揮発性有機炭素(NPOC)モードによる測定を行った。なお、装置への試料導入はオートサンブラを用いた。

1) Sievers InnovOx

試料、3 M 塩酸及び 30%ペルオキソ二硫酸ナトリウムを自動吸引、添加し、高純度空気で通気処理後、超臨界状態にして酸化分解を行った。その後、発生した二酸化炭素を非分散型赤外線吸光度法により測定した。

2) TOC-VC_{PN}

試料に 2 M 塩酸を自動添加後、高純度空気に通気処理し、白金触媒を充填した燃焼管に注入した。その後、発生した二酸化炭素を非分散型赤外線吸光度法により測定した。

4 検討

1) 検出下限及び再現性

検量線は、フタル酸水素カリウム標準溶液を用い、炭素濃度として 0.5-5.0 mg/L の範囲で作成した。検出下限(LOD)は、蒸留水を 10 回測定し、その平均値に標準偏差の 3 倍を足した値とした。

日内及び日間における繰り返し測定精度は、5 種

類の実試料(海水及び河川水)に炭素濃度として 1.0 及び 3.0 mg/L となるようにフタル酸水素カリウム標準溶液を添加し、それぞれ 5 回測定における相対標準偏差(RSD)で評価した。

2) 検出率試験

検出率試験に用いた標準溶液は、炭素濃度として L(+)-酒石酸、1,10-フェナントロリン一水和物及び L-グルタミン酸それぞれ 1.0 及び 3.0 mg/L、2-プロパノール 0.9 及び 2.9 mg/L を用いた。検出率は、各標準溶液の計算上の TOC 濃度に対する応答の比を求め、算出した。

3) Sievers InnovOx と TOC-VCPN による実試料測定値の比較

海水試料 23 検体及び河川水試料 2 検体の生試料について、Sievers InnovOx 及び TOC-VCPN による TOC 測定を行った。また、装置間の相関性を調べ、新規に導入した Sievers InnovOx の海水及び河川水を対象とした調査研究への適用性を検討した。

調査結果

1 検出下限及び再現性

検量線及び LOD を表 1 に示す。

両装置とも 0.5-5.0 mg/L の検量線範囲で、相関係数 0.998 以上と良好な直線性が得られた。また、LOD は、Sievers InnovOx 及び TOC-VCPN それぞれ 0.11 及び 0.03 mg/L であった。既往研究¹⁾で測定した海水、河川水及び工場・事業場排水中の全有機炭素濃度はそれぞれ 0.9-1.5、0.2-1.7 及び 0.4-29.3 mg/L であり、一部の検体について定量下限値以下とはなるが、大部分の検体については測定可能であると言える。

既知濃度のフタル酸水素カリウム標準溶液を添加した実試料を用いて、Sievers InnovOx による日内及び日間における繰り返し測定精度(n=5)の結果を表 2 に示す。日内精度は 0.5-3.0%、日間精度は 1.5-7.3% と良好な結果が得られた。

2 検出率試験

Sievers InnovOx を用いた検出率試験の結果を表 3 に示す。検出率試験は、種々の有機物を対象とする実際の TOC の測定において、その計測器が有効に機能することを保証するための試験であり、環境用

の計測機では 95%以上が求められている²⁾。

4 種類の標準物質について検出率試験を行った結果、95-103%の範囲の検出率が得られた。このことから、超臨界水酸化方式である Sievers InnovOx は十分な酸化分解能力を有していることが示された。

表 1 検量線及び LOD

Apparatus	Calibration range, mg/L	Equation	r ^{*1}	LOD ^{*2} , mg/L
Sievers InnovOx	0.5-5.0	y=622x-0.14	0.999	0.11
TOC-VCPN		y=3.64x+0.07	0.998	0.03

*1; Correlation coefficient

*2; Limit of detection, LOD=C_{Blank}+3σ

表 2 日内及び日間精度

Sample	Spiked Conc. ^{*1} , mg/L	RSD ^{*2} , % (n=5)	
		Intra-day	Inter-day
海水	1.0	2.7	3.7
	3.0	0.5	1.5
海水	1.0	2.2	5.2
	3.0	0.5	3.2
海水	1.0	1.8	4.0
	3.0	1.2	1.7
河川	1.0	2.0	7.3
	3.0	3.0	3.8
河川	1.0	2.3	7.0
	3.0	1.6	3.8

*1; Spiked with potassium hydrogen phthalate.

*2; Relative standard deviation

表 3 検出率試験

Compound	Concentration, mg/L	Measurement, mg/L (n=5)	Detection rate, %
L(+)-酒石酸	1.0	1.03 ± 0.02	103
	3.0	3.03 ± 0.01	101
1,10-フェナントロリン一水和物	1.0	0.96 ± 0.01	96
	3.0	3.00 ± 0.01	100
L-グルタミン酸	1.0	0.95 ± 0.01	95
	3.0	2.98 ± 0.02	99
2-プロパノール	0.9	0.94 ± 0.02	95
	2.9	2.82 ± 0.05	95

3 Sievers InnovOx 及び TOC-VC_{PN} の比較

海水試料 23 検体及び河川水試料 2 検体について、Sievers InnovOx 及び TOC-VC_{PN} で測定した結果、それぞれの定量範囲は 0.74-1.44 及び 0.83-1.45 mg/L であった。図 1 に測定値の相関を示す。両装置で測定した TOC 濃度間の相関係数 r は、0.982 ($p < 0.001$) であった。この結果から、TOC-VC_{PN} に代えて新たに導入した Sievers InnovOx は海水及び河川水を対象とした調査研究に適用できると考える。

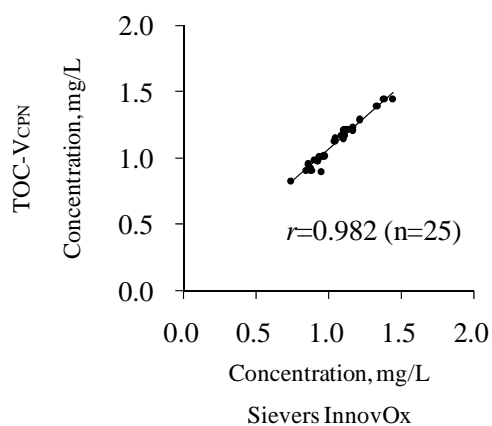


図 1 Sievers InnovOx と TOC-VC_{PN} の相関

参考文献

- 1) 中村心一, 他; 大村湾における溶存有機物実態調査, 長崎県環境保健研究センター所報, 53, 62-70, (2007)
- 2) 「環境測定と分析機器 信頼性のある測定・分析のために」第 2 版, 415