

TOC計による揮発性化合物の回収率

課題

全有機炭素(TOC)は、有機汚染物質を簡単に検出できる水質項目です。有機物汚染によって、製造プロセスへの影響、製品汚染、ロット不良、設備劣化が発生する可能性があります。プロセス制御、品質管理、設備保護のためには低濃度のTOCを正確に定量する必要があります。

有機物汚染の主な原因は揮発性化合物です。洗浄水や冷却水由来の揮発性化合物や半揮発性化合物のほか、原水や分解生成物から揮発性化合物が発生する場合があります。浄水や工業用水処理工程における液漏れ検知のために、揮発性/半揮発性化合物を検出することが必要です。

TOC分析は、有機物をCO₂に酸化した後、そのCO₂を検出することで行われます。一般的なTOC分析方法では、サンプルに酸を添加してからスパージ処理をします。酸によってサンプルのpHが低下し、炭酸塩や重炭酸塩が溶解CO₂に変換します。スパージ処理は、ガスを液体サンプルにバブリングすることで、溶解ガスや揮発性液体を除去するプロセスです。分析方法によっては、揮発性化合物がスパージ処理により失われてしまったり、特殊な分析方法の開発が必要だったり、揮発性化合物の検出が難しい場合があります。意思決定の遅れや誤りの原因となります。このアプリケーションノートでは、以下の3つの酸化方式のTOC計において、揮発性化合物の回収率を比較しました。

- 燃焼酸化方式
- 二段階湿式酸化方式
- 湿式紫外線酸化+ガス透過膜式導電率測定方式(TOC計 Sievers* Mシリーズ)

実験

異なる酸化方式のTOC計の分析性能を評価するために、さまざまな揮発性化合物の回収率試験を実施しました。標準液のTOCは0.25、1.0、5.0ppmです。以下の理由により、今回の回収率試験では4つの化合物(アセトン、メタノール、メチルエチルケトン(ブタノン)、イソプロパノール(IPA)/ 2-プロパノール)を選択しました。

- 揮発性または半揮発性である物質
- 水システムを汚染する可能性がある物質
- 製品品質に影響を与えたり、長期的な設備損傷の原因となる物質

燃焼酸化(触媒燃焼)方式

燃焼酸化方式のTOC計は、白金触媒と高温燃焼で有機物を酸化して、非分散型赤外線(NDIR)によってCO₂を検出します。揮発性化合物を測定するためには、TOCモードまたは揮発性有機炭素(POC)モードを使用する必要があります。POCモードはオプションのため、今回の試験では評価していません。

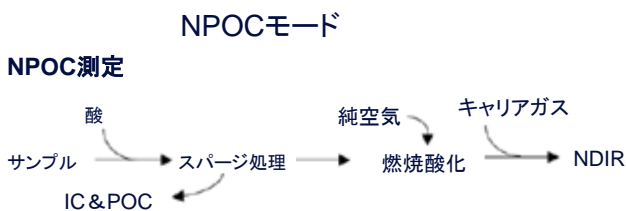


図1. 燃焼酸化方式:NPOCモード

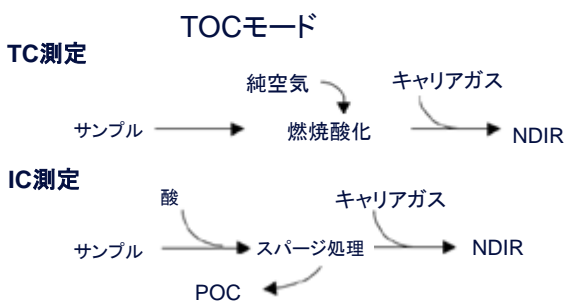


図2. 燃焼酸化方式:TOCモード

図1と図2に燃焼酸化方式の一般的な2つの測定モードを示します。図1のNPOC(非揮発性有機炭素)モードでは、スパージ処理の際に無機炭素(IC)とPOC(揮発性有機炭素)が除去されてしまうため、正確な測定ができません。図2のTOCモードでは、全炭素(TC)測定とIC測定の2つのステップがあります。TC測定では、スパージ処理を行わずに酸化を行うため、POCは除去されずにTCに含まれます。IC測定では、サンプルに酸を添加してスパージ処理を行い、発生したCO₂をキャリアガスによってNDIRへ運んで検出します。

二段階湿式酸化方式

二段階湿式酸化方式のTOC計は、NaOHとオゾン(ヒドロキシルフリーラジカルを生成)によって有機物を酸化して、NDIRによってCO₂を検出します。揮発性化合物を測定するためには、TCモードまたは揮発性有機炭素(VOC)モードを使用する必要があります。TCモードとVOCモードはどちらもオプションであり、今回の試験ではTCモードは評価していません。VOCモードは、POCモードに似ており、一般的には同じ意味で使用できます。

図3に二段階湿式酸化方式のTOC計の標準的な二段階の分析モード(全無機炭素(TIC)+ TOCモード)を示します。TIC測定では、ICとPOCをスパージ処理しますが、酸化は行わないため、POCは定量されません。その後、同じサンプルを使ってTOC(NPOC)測定を行います。POCはスパージ処理で除去されるため、ここでのTOCはNPOCを表します。

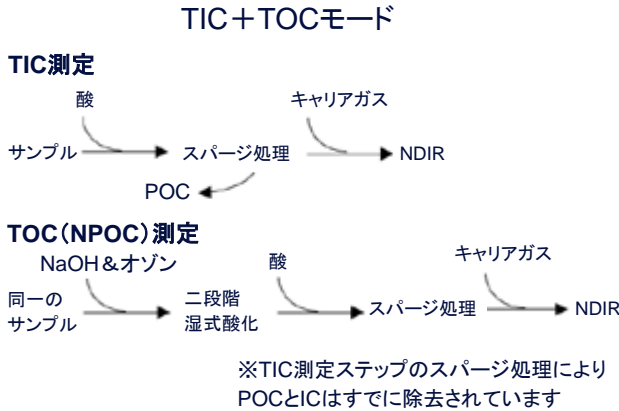


図3. 二段階湿式酸化方式: TIC + TOCモード

図4に二段階湿式酸化方式のTOC計のTCモードを示します。TCモードでは、NaOHとオゾンによってサンプルを事前に酸化するため、スパージ処理の前にPOCを酸化します。VOCモードは、TC + TIC+TOC分析の組み合わせであり、以下のように揮発性有機化合物を定量します。

$$VOC = TC - (TIC + NPOC)$$

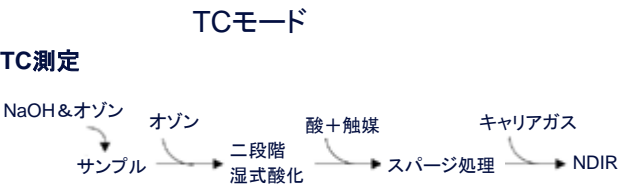


図4. 二段階湿式酸化方式: TCモード

Sievers Mシリーズ

TOC計 Sievers Mシリーズは、過硫酸塩+UVによって有機物を酸化して、ガス透過膜式導電率検出方式によってCO₂を検出します。Mシリーズは通常モードで揮発性有機化合物を検出できます。図5にMシリーズのTOC分析方法の概要を示します。

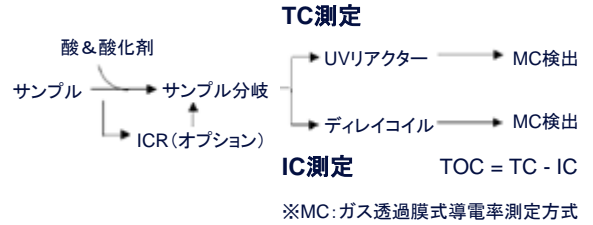


図5. Mシリーズの通常分析モード

装置内のサンプル流路はTCチャンネルとICチャンネルに分岐します。TCチャンネルではサンプルに酸化剤を添加し、UV光を照射して有機物を酸化しますが、ICチャンネルではこのプロセスをバイパスします。各チャンネルでは、サンプル流路からガス透過膜によってCO₂を分離して、TC-ICとしてTOCを計算します。

より正確な測定結果を得るためにIC除去が必要な場合(ICがTOCの10倍以上の場合に推奨)、スパージ処理を伴わない無機炭素除去装置(ICR)を使用します。ICRを使用する場合、ICチャンネル内のサンプルはCO₂透過性のチューブでできたコイル内を通過することでICを除去するため、キャリアガスを使用しません。この方法により、IC除去処理によって揮発性有機炭素を失うことなく、完全なTOCの定量が可能になります。

燃烧酸化方式や二段階湿式酸化方式とは異なり、Mシリーズ内のサンプルは空気と接触しません。そのため、制御された実験室環境で得られた揮発性有機化合物の検出結果と、オンライン測定を行う実際のプロセスサンプルの検出結果が一致します。

結果

3つの異なるTOC酸化方式による揮発性化合物の回収率結果を図6～9に示します。MシリーズはICRをオフにして通常モードで測定しました。燃烧酸化方式はTOCモードで測定し、二段階湿式酸化方式はVOCモードで測定しました。

各図の赤い線は、100%の回収率を示します。

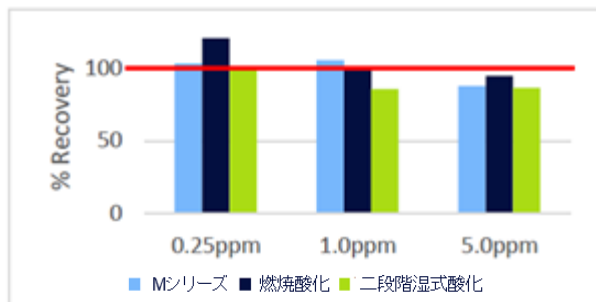


図6. アセトン回収率

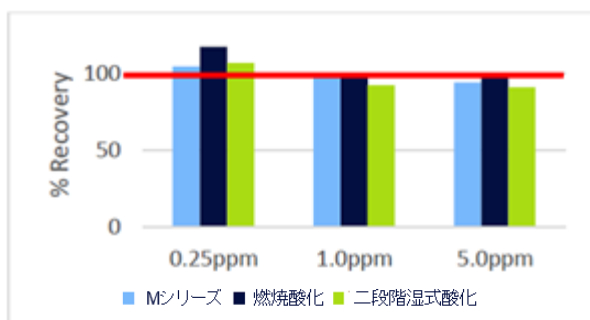


図7. メタノール回収率

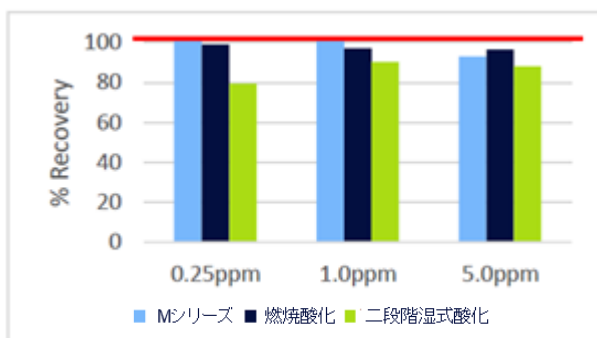


図8. メチルエチルケトン(ブタン)回収率

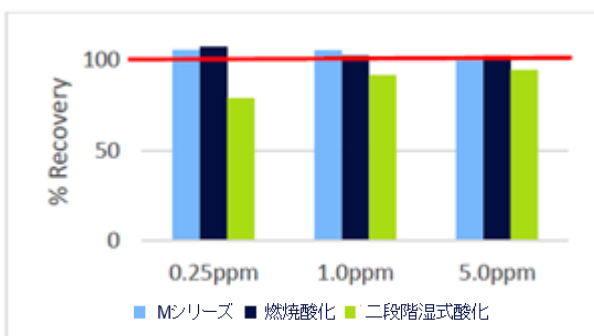


図9. イソプロパノール(IPA)回収率

結論

すべてのTOC計は、適切なモードを使用することで揮発性化合物を正常に分析できました。Sievers Mシリーズは、キャリアガスを使用せずに通常モードで揮発性有機化合物を検出できる唯一のTOC計です。各化合物の平均回収率を表1に示します。

表1. 各TOC計による各化合物の平均回収率

TOC計	平均回収率
Mシリーズ	100.04 %
燃烧酸化	103.02 %
二段階湿式酸化	90.52 %

燃烧酸化方式は、揮発性化合物を検出するためにTOCモードまたはPOCモードで測定する必要があります。ただし、多くのユーザーはNPOCモードを使用するため、揮発性化合物は検出できません。二段階湿式酸化方式は、揮発性化合物を検出するためにはTCモードまたはVOCモードで測定する必要があります。どちらのモードもオプションです。

燃烧酸化方式と二段階湿式酸化方式は、スパージ処理とNDIRによるCO₂検出のためにキャリアガスが必要です。キャリアガスをスパージすると、揮発性化合物が失われる可能性があり、またキャリアガスに含まれる水分が測定に影響を与える可能性があります。Sievers Mシリーズはガス透過膜式導電率測定によって液体中のCO₂を測定するため、キャリアガスによるリスクを避けることができます。

あらゆる液漏れに備えるためには、揮発性化合物などの汚染物質を測定できることが重要です。Sievers Mシリーズは、湿式紫外線酸化+ガス透過膜式導電率測定方式により、キャリアガスを使用したスパージ処理による揮発性化合物の損失を避けることができます。また、通常モードで低濃度の揮発性化合物を検出および定量することができます。

Sievers Mシリーズを使って、液漏れやプロセスの変化を迅速に特定することで、タイムリーに意思決定を行い、設備と製品を保護することで時間と費用を節約することができます。

(翻訳: セントラル科学株式会社)