



BiTector

高レベル塩濃度のアプリケーションにおける
二段階湿式酸化方式を用いたオンライン TOC 分析

Martin Horan, Ali Do.an Demir,
Seamus O'Mahony,
David Horan & Sabu Kurian Kandathil,
BioTector Analytical Systems Ltd.,
Raffeen House, Ringaskiddy, Co. Cork, Ireland.
mhoran@biotector.com

日本語訳
株式会社ハック・ウルトラ
〒105-0014 東京都港区芝 2-2-14 一星芝ビル 4F
[Tel:03-5232-1621](tel:03-5232-1621)
sales@hachultra.com

キーワード:
二段階湿式酸化、ヒドロキシル・ラジカル、TOC 分析、塩分

要約

特許:二段階湿式酸化方式(Two Stage Advanced Oxidation: TSAO)を用いた画期的なオンライン TOC 分析計 HACH-BioTector B7000 の登場により、従来の酸化方式では困難と思われていた高濃度の塩分を含んだサンプルの測定が可能となりました。

従来の酸化方法と異なり、二段階湿式酸化方式では希釈や、濾過、脱塩などの一切の前処理を必要としません。そして、サンプルラインの目詰まりや内部パーツの腐食にも悩まされません。

二段階湿式酸化方式ではサンプルの中の塩分に影響されない「ヒドロキシル・ラジカル」と呼ばれる非常に強力な酸化剤を使用します。

この研究発表では、塩分を 26%の重量比で含むサンプルの TOC 測定が、二段階湿式酸化方式により正確に行われている事が示されます。

序文

近年、実験室における BOD (Biochemical Oxygen Demand) 及び COD (Chemical Oxygen Demand) 分析に代わる手法として TOC 分析が受け入れられるようになりました。

TOC 測定はリアルタイムに工場のプロセスを制御し排水を抑制することで、近隣水域の汚染を最小化する為の唯一の信頼できるオンライン測定法です。

過去の経験からも、既存の TOC 測定原理である燃焼式や湿式 (過硫酸塩) UV 酸化方式では塩分を含むサンプルの測定は非常に困難でした。たった 0.05%の塩分を含むサンプルでさえ、問題を引き起こします。[1]

多くの産業での水処理において、塩分を含んだアプリケーションは極めて一般的です。

化学プラントや製油所、污水处理施設などの、様々な工業プロセスにおいて、塩分は水処理にかかる時間を増大させます。

また海水(塩濃度 約 3%)も様々なプロセスにおいて冷却水として使用されます。

従来の酸化方式では、高濃度の塩分を含んだサンプル水の TOC 分析は、実験室レベルでもオンライン測定でも、とても困難で信頼性の低いものでした。

実験室レベルでは前処理を行うことで、克服できる場合もありますが、オンライン測定ではそのような前処理を実施する時間的余裕はありません。

既存の TOC 技術の限界

TOC を含んだサンプル測定において広く一般的に使用されているにもかかわらず、標準的な燃焼式や湿式 UV 酸化方式の TOC 測定原理では多くの技術的なウィークポイントがあります。

それは以下のような内容です:

- i) 不完全な酸化と塩分の干渉によるTOCの再現性の低下
- ii) リアクターチャンバー内の塩結晶の蓄積と目詰まり
- iii) サンプルをろ過することによるTOC測定値の不確かさ
- iv) 頻繁な内部清掃とメンテナンスが必要

燃焼式と湿式 UV 酸化方式は、オンライン型 TOC 分析計に従来から採用されてきました。これらはラボ用のオフライン測定用をベースに、オンライン用へ転用する方法で開発されました。この方法では、多くのアプリケーションでは適していないことが判明しました。理由は、オフラインがベースで微量分析を原則としている為、工業用として使用できる耐久性がない事が判明しました。

燃焼式では、測定開始当初、塩分は TOC 測定にさして影響を与えません。しかし、燃焼炉内部に塩分が蓄積していくことで、頻繁な内部清掃と再校正が必要になります。この煩わしさは、燃焼式 TOC 計の性能のウィークポイントです。したがって、燃焼式 TOC 計は長期間の連続運転を目的としたオンライン測定には不適切です。

一方で湿式 UV 酸化方式では、0.05% w/v 以上の塩分を含んだサンプルで、酸化能力の低下や酸化不能のレベルにまで影響を受けます。〔1〕

塩化物イオンはリアクター内で過硫酸塩試薬と反応し、硫酸塩イオンに変換されます。その結果、過硫酸塩試薬の能力を妨げます。酸化過程において、その能力は不適切です。

高濃度の塩分を含んだアプリケーションに対応する二段階湿式酸化方式

二段階湿式酸化方式は、従来の TOC 測定原理が抱えていたウィークポイントと塩分に起因する問題を解決します。それは、ハードな産業用の仕様環境における連続的な TOC 測定を、明確なターゲットとして開発されました。26%以上の高濃度の塩分を含むような、最もハードなアプリケーションにおいても運用を保証します。

二段階湿式酸化方式の成功の鍵の一つは、酸化後の廃液を用いたセルフクリーニング機能です。この特許を取得した、ヒドロキシル・ラジカルを用いる化学酸化の方式は、多くのサンプルの完全酸化を行います。サンプルが高濃度の塩分を含んでいても同様です。

二段階湿式酸化方式は塩分によってリアクター内の塩結晶の蓄積も、酸化力の低下もありません。〔2〕

オンライン TOC 分析のための画期的な二段階湿式酸化方式の原理と反応過程

二段階湿式酸化は強力な酸化分解方式です。その反応には、ヒドロキシル・ラジカルを利用します。

他の酸化剤とは異なり、ヒドロキシル・ラジカルには、サンプル水の組成と反応し、有機・無機を問わず全ての成分を酸化させる能力があります。塩分を含んだサンプルであっても、一般的な酸化剤と比較して、ヒドロキシル・ラジカルの酸化過程は、高濃度の塩分に全く影響されません。表 1 は二段階湿式酸化方式で使用されるヒドロキシル・ラジカルの酸化能力を示します。ここに示されているように、実験室レベルで使用される他の酸化剤よりも大きな酸化起電力があります。〔3〕

表 1: 代表的な酸化起電力

酸化剤	電位 (V)
Fluorine	2.87
Hydroxyl Radical	2.80
Oxygen Radical	2.42
Ozone	2.07
Persulfate Radical	2.01
Hydrogen Peroxide	1.78
Permanganate	1.49
Chlorine	1.36
Dichromate	1.33
Oxygen	1.23
Hypochlorite	0.90
Hydrogen	0.00

二段階湿式酸化方式による TOC 測定の過程:

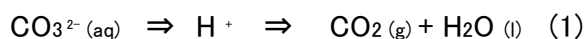
1. 塩分、粒子状物質、繊維状物質、コロイド状物質を含んだ、非ろ過のサンプルはチューブポンプにより測定器内部へ吸引され、二段階湿式酸化が行われるリアクターへ定量管理されて送られます。
2. サンプル内に含まれる無機炭素は、酸性の試薬(通常は硫酸)の添加によりパージされます。排出された二酸化炭素(CO₂)ガスは、NDIR 式 CO₂ 分析器へ酸素(O₂)をキャリアガスとして送り、全無機炭素: Total Inorganic Carbon(TIC)として測定されます。このステージを「TIC フェーズ」と呼びます。
3. 高い pH の試薬(通常は水酸化ナトリウム溶液)がリアクター内に添加されます。そしてオゾン発生器が作動し、酸素から測定器内で生成されたオゾンも同時に添加されます。高い pH の試薬とオゾンの接触により、ヒドロキシル・ラジカル(OH)がリアクター内で生成されます。このヒドロキシル・ラジカルによって、サンプル内の有機物は完全酸化されます。この「ベース酸化フェーズ」と呼ばれるステージは、二段階湿式酸化方式の第一段階となります。このベース酸化フェーズの間に、サンプル内のすべての有機物が炭酸塩(主要な反応)とシ

シュウ酸塩(二次的な反応)にまで酸化されます。

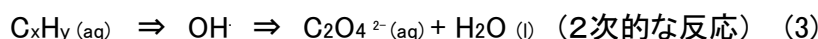
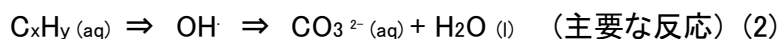
4. 触媒を含んだ酸性の試薬が再びリアクター内に添加されます。そしてオゾン発生器を作動させます。酸性の環境下で、オゾンと触媒によりシュウ酸塩は酸化され、CO₂ ガスとしてパージされます。また、炭酸塩も CO₂ ガスの形でパージされます。このステージは「TOC 酸化フェーズ」と呼ばれます。これは二段階湿式酸化方式の 2 番目の過程で、反応過程の最終段階となります。パージされた CO₂ ガスは NDIR 方式の CO₂ 分析器によって測定されます。最終的な TOC 測定結果は、別途計測しておいた Non-Purgeable Organic Carbon(NPOC)を加算して表示されます。

二段階湿式酸化方式の主な化学反応：

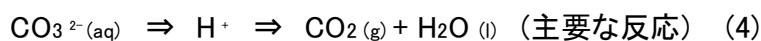
TICフェーズにおいて、硫酸と炭酸塩が反応し炭酸ガス(CO₂)と水(H₂O)に分解されます。



ベース酸化フェーズにおいて、ヒドロキシル・ラジカルによって有機物は酸化されます。



TOC酸化フェーズにおいて、有機物の酸化は完了します。



二段階湿式酸化方式においては、リアクター内で塩結晶の生成や目詰まりといった問題は発生しません。更に、ヒドロキシル・ラジカルを使用した強力な酸化過程により、リアクター内の接液部は常に汚染物質からクリーニングされます。酸化過程の最終段階で、酸化されたサンプル液(たとえ高濃度の塩分を含んでいても)は、残留物を一切残さずにリアクター内から排出されます。

二段階湿式酸化方式による高い塩濃度の標準液の分析：

二段階湿式酸化方式に与える塩分の影響度は、塩化ナトリウム水溶液(NaCl)を用いて調査されました。二段階湿式酸化方式を用いる TOC 分析計は、まずフタル酸水素カリウム(KHP)を使用して校正されました。そして、酢酸、KHP、メタノール、およびエチレンジアミンをそれぞれ 100mgC/L 含有した標準液が2セット用意されました。最初の1セットには、0, 1, 3, 5, 10, 15, 20 そして 26% w/v の濃度になるよう塩化ナトリウムが添加されました。

26% w/v は、用意された標準液における飽和塩分濃度です。2 セット目の標準液には一切の塩分

を含まないようにしました。そして、用意された全ての標準液の TOC 値を測定しました。全て最低 10 回の測定を行いました。

結果と考察:

二段階酸化方式における塩分の影響について、塩化ナトリウムを含んだものと含まないものとの各々の条件での TOC 測定を行うことで検証しました。表 2 で示された測定結果からもわかるように、NaCl の各濃度においても安定して TOC 値が計測されています。この結果は、読み値の±3% 以内の許容誤差範囲内の再現性のスペックよりも良い結果でした。

表2: 様々な化合物の測定における塩分の影響

塩化ナトリウム (NaCl)濃度 (% w/v)	TOC測定値 (%)			
	酢酸	KHP	メタノール	エチレンジ アミン
0	100.4	101.4	100.9	101.4
1	100.3	101.1	100.8	100.9
3	100.5	101.6	100.6	100.8
5	99.8	101.5	100.4	100.5
10	99.7	100.4	100.3	101.4
15	99.5	99.5	100.6	100.9
20	100.0	99.9	100.8	100.8
26	100.2	100.0	100.9	100.7

図 1 は二段階湿式酸化方式における様々な化合物の塩濃度と TOC 測定値関係を示します。

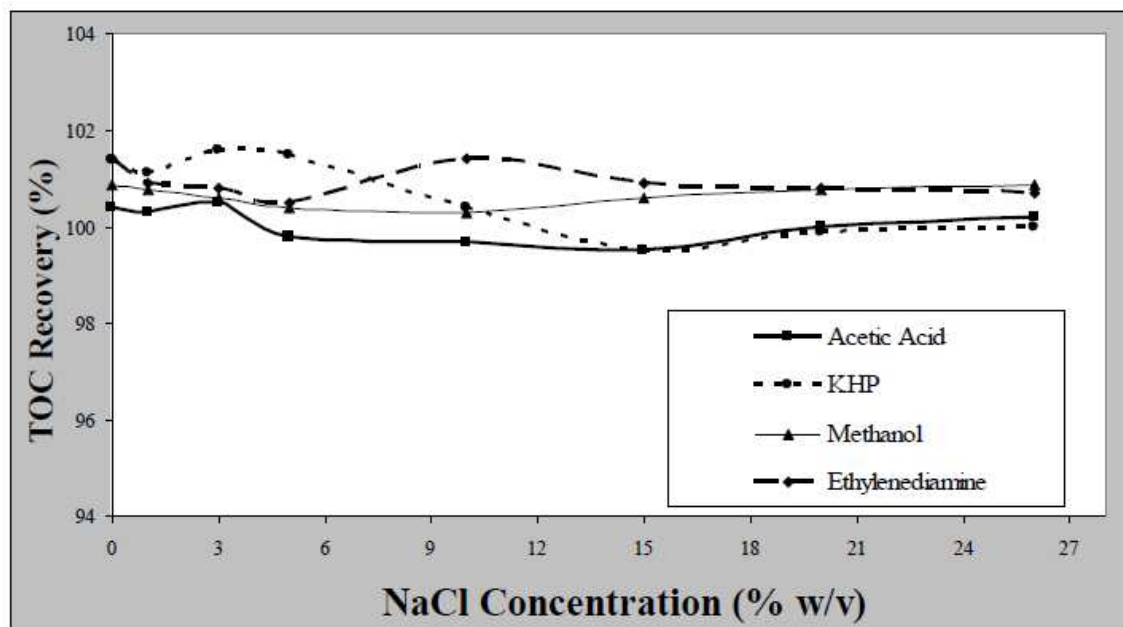


図1: 二段階湿式酸化方式における塩化ナトリウム濃度 vs TOC 値

様々な塩分濃度における TOC 測定結果は、再現性及び精度の許容誤差範囲内です。図1の検証結果に示されるように、TOC 測定は塩分濃度の影響をほとんど受けることはありませんでした。このことから、二段階湿式酸化方式への塩化ナトリウム(NaCl)の影響は全く無いと言えます。非常に高い塩分濃度(例:26% w/v)でさえ TOC 値には影響を与えませんでした。

二段階湿式酸化方式が塩分の影響を受けない2つの主な理由:

1. 二段階湿式酸化方式の強力な酸化剤:ヒドロキシル・ラジカルは塩分による影響を受けません。
2. 酸性化したサンプル液の廃液は、毎回の分析サイクル毎にリアクター内を逆洗浄し、全て排出されます。

結論:

二段階湿式酸化方式は塩分の影響を全く受けない事が立証されました。二段階湿式酸化方式を用いれば、26% w/v.といった非常に高濃度の塩分を含んだサンプルの分析も可能です。また、二段階湿式酸化方式が様々な産業における化学物質や廃水プラントなどのアプリケーションにおいて、良い結果が出ていることに注目すべきです。それらのプラントは ppb レベルの低濃度(200 μ g/C/L)から ppm レベルの高濃度(100,000mg/L)まで存在し、塩分も含まれているでしょう。二段階湿式酸化方式は高濃度の塩分を扱えると共に、高いレベルの脂肪分やグリシ、固形粒子を含んだものも扱えるといった事実により、オンライン TOC 分析計の為の非常に信頼できる測

定方式として知名度が高まりました。

また、二段階湿式酸化方式は全窒素 TN (Total Nitrogen) と全リン TP (Total Phosphorous) の分析にも利用可能で、比較的綺麗なものから汚染度の高いアプリケーションまで高濃度の塩分を含む様々なプラントや污水处理施設において高い信頼性を供給しています。

参考文献:

1. Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E., “5310 Total Organic Carbon (TOC), A, B, C & D.” Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 21st Centennial Ed., American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), Washington, D.C., 2005, pp. 4-130.
2. Demir, A.D., Horan, M., O’ Mahony, S., “Two-Stage Advanced Oxidation Process as an Alternative to the Thermal and UV-Persulfate Oxidation for TOC Analysis”, S08-1-P017-Horan, The Instrumentation, Systems and Automation Society, 51st Analysis Division Symposium, April, 2006, Anaheim, CA.
3. Von Gunten, U. “Ozonation of drinking water: Part II, Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine”, Water Research, Vol. 37, 2003, pp. 1469-1487.
4. Horan, M., Demir, A.D., O’ Mahony, S., Horan, D., Brennan, E., Ruzicka, D., “Development of BioTector Multi-Component Analyzer for TOC, TN and TP Analysis Incorporated with Two-Stage Advanced Oxidation Process”, The Instrumentation, Systems and Automation Society, ISA Calgary 2007 Show & Conference, April 11 & 12, 2007, Stampede Park, Calgary, Alberta, Canada.