

# TOC・TOD の連続測定について

柴田 富美雄 矢部 禎昭 梶山 正三  
長谷川 猛 渡辺 善行  
(日本大学大学院)

## 1 はじめに

東京都では、昭和51年度を目標に排水規制に総量規制を導入するべく検討中であるが、有機性汚濁物質の総量規制のためには、従来のBOD・CODのほか、TOC・TOD等の迅速・簡易、かつ連続測定のできる指標の採用も考慮する必要がある。

しかしTOC・TODは、各地で測定が開始されてから3～4年しか経過しておらず、機器本体も各メーカーにより方式の異なる製品が盛んに開発されている状況にあるので、測定値の意味、機器自体の連続運転性、信頼性等に多くの問題が残されている。

このため当研究室においても、従来よりTOC・TODに関する基礎研究を行なってきたが、ここでは、連続自動測定機の現状と問題点を中心に報告する。

## 2 連続自動測定機の現状と問題点

現在、市販または試作されているTOC・TODの自動連続測定機の概要を表1、2に示した。これらの測定機の問題点を、水質モニターとしての実用性という観点でまとめると次のようである。

- 1) 試作注入方式は、パッチ注入の場合は滴下不良や試料計量部の事故が起りやすく、その点連続注入のほうがすぐれている。
- 2) 試料の酸化率を維持し、触媒の能力を長時間保つためには、パッチ注入のほうが連続注入に比べはるかに有利である。したがって連続注入の場合、測定感度に影響のないかぎり、できるだけ注入量を少なくすべきである。
- 3) 燃焼管は、石英管の場合は破損などの事故が起りやすく、その点では合金製のほうが良い。しかし合金製の場合には、触媒の充填状態、劣化の程度、無機物等による燃焼管内の汚れなどを観察できない欠点がある。
- 4) 触媒は、白金などの再生可能な触媒を使用するか、または燃焼管ごと交換できるような安価な燃焼

管や触媒を使用することが望ましい。

- 5) 試料を加熱気化し同時に一部分解した後に燃焼する方式(TOCのG、H社)は、酸化率の上昇、触媒のライフという点からみて、比較的少量の試料を注入する方式として一考に値する方法である。
- 6) TOC測定の場合の除湿は水冷のみでは不十分であり、少なくとも電子クーラーを使用するべきである。
- 7) TOD測定の場合は溶存酸素の自動除去を行うべきであり、条件によっては硝酸イオンの同時測定も必要になる。
- 8) TOC・TOD測定に共通した問題として、検水中の浮遊物や、配管内に生じる生物被膜とその脱落によるデータの乱れ、配管のつまり、検水の燃焼管への滴下不良という現象がみられる。このため、これらを解決できるような検水処理部を考慮すべきである。

## 3 連続運転結果

TOC・TODの自動連続測定機を用いて行った連続運転試験における保守、トラブルの回数・内容を表3に示す。

表3の結果、およびその他の問題点をまとめると次のようである。

### [実験条件]

TOC計は連続注入方式、TOD計はパッチ注入方式を使用した。TOC計の測定は、下水処理水を凝集沈殿・滅菌処理をした工業用水、TOD計は食品工場の活性汚泥処理水で行った。いずれも水質は良好でBOD20ppm以下であり、TOCは10～20ppm、TODは50ppm前後の測定値であった。

- 1) TOC計は、機器仕様から通常の保守作業は少ないはずであるが、触媒再生、赤外線計の調整が1ヵ月に1回あった。トラブルは試料採取、注入、酸バ

表1 T O C自動連続測定器

メーカー	注入方式	注入量	燃焼管	ヒーター電力	触媒	IC除去法	除塵方法	測定レンジ (標準)	検知器	キャリアガス	その他
A	連続	2.6ml/min	合金製	1.5KW	なし (熱媒体のみ)	塩酸添加 曝気	水 冷	0~100ppm	非分散型 赤外線計	酸素または 空気(ボンベ)	燃焼管容量 約6l
B	バッチ	50 $\mu$ l	石英管	1.3KW	白金	塩酸添加 曝気	電子クーラー	0~100ppm	非分散型 赤外線計	空気(ボンベ) 燃焼およびソーダ ライムで精製	IC除去まで 連続処理
C	連続	0.25~0.50 ml/min	石英管	0.3KW	アルミナ	塩酸添加 曝気	水冷および 電子クーラー	0~100ppm	非分散型 赤外線計	酸素	TC, IC を別々に測定
D	バッチ	25 $\mu$ l または50 $\mu$ l	石英管	1.2KW	酸化コハルト	塩酸添加 曝気	電子クーラー	0~50ppm 0~200ppm	非分散型 赤外線計	空気(ボンベ) 燃焼およびソーダ ライムで精製	試料滴下直後 に洗浄水滴下
E	バッチ	20 $\mu$ l	石英管	1.5KW	白金		電子クーラー	0~50ppm 0~200ppm	非分散型 赤外線計	窒素+空気	TC測定器 (TOD同時測定)
F	連続	2.0ml/min	合金製	3.0KW	アルミナ ポ ー ルに金属の コ ー テ ィ ン グ	塩酸添加 曝気	水冷および 電子クーラー	0~100ppm	非分散型 赤外線計	空気(ボンベ)	
G	連続	0.4ml/min	石英管	1.2KW 80W(気化器)	特殊金属 酸化物	塩酸添加 曝気	ラジエーターお よ び 電 子 ク ー ラ ー	0~50ppm 0~200ppm	非分散型 赤外線計	空気(ボンベ) 燃焼およびソーダ ライムで精製	白金ファイラメント による気化器使用
H	バッチ	1ml	ハステロイ およびステンレス	1.5KW および0.5KW	白金	塩酸添加 曝気	水冷および 電子クーラー	0~100ppm	非分散型 赤外線計	酸素	最初の燃焼管で気 化し次に燃焼する

表2 T O D自動連続測定器

メーカー	注入方式	注入量	燃焼管	ヒーター電力	触媒	測定レンジ (標準)	検知器	キャリアガス	その他
A	バッチ	20 $\mu$ l	石英管	1.2KW	白金	0~100ppm	液体燃料 電池	窒素+酸素 (空气中酸素吸引)	
A	バッチ	30 $\mu$ l	合金製	1.2KW	白金	0~100ppm	固体酸素計	窒素+酸素 (空气中酸素吸引)	A社の新型
B	バッチ	20 $\mu$ l	石英管	1KW	白金	0~100ppm	固体酸素計	窒素+空気	
C	バッチ	20 $\mu$ l	石英管	1.5KW	白金	0~500ppm	固体酸素計	窒素+空気	TOD, TC 同時測定器
D	連続	2.6ml/min	合金製	1.5KW	なし (熱媒体のみ)	0~100ppm	固体酸素計	窒素+空気	燃焼管容量 約6l
E	連続	2.0ml/min	合金製	3.0KW	アルミナ ポ ー ルに金属の コ ー テ ィ ン グ	0~100ppm	固体酸素計	空気(ボンベ)	
F	連続	20~30 ml/min	ステンレス	2.0KW	アルミナ	0~500ppm	固体酸素計	空気(ボンベ)	超音波による 試料前処理

表3 TOC, TOD自動連続測定器の保守トラブル回数

保守トラブル内容	TOC	TOD	保守トラブル内容	TOC	TOD
触媒再生	2回	8回	電気系統の故障	3回	4回
検出器調整, 沈浄	*1 2	*2 6	温度低下	8	3
電池液交換	—	5	焼焼管の交換	1	3
滴下不良	不明	7	リーク等 (検量線作成不能)	5	5
チューブのつまり	7	2	調整不能 (原因不明)	2	3
チューブのはずれ	4	0	電球切れ (恒温室)	—	4
キャリアーガス停止 (フロート故障)	2	2			

注 1) 運転期間 TOD: 昭和48年10月24日~49年3月30日, TOC: 昭和48年5月15日~49年8月30日

2) 実動日数 TOD: 122日, TOC: 59日

\*1 赤外線計調整 \*2 燃料電池洗浄

ブリッジ等の定量ポンプのチューブの事故が最も多く、焼焼管の温度低下、配管の継目などからのリークがそれに次いだ。

2) TOD計は、触媒、検出器の再生、電池液の交換という通常の保守作業が合計19回あったが、多くは同時に行うので、実際には2週間に1回程度の保守でよかった。トラブルは、水中の浮遊物等に起因する滴下不良、配管の継目、試料注入機構等のリークによる測定値のバラツキが最も多かった。

3) 検量線は、1~2日の間隔で少なくとも1点チェックをすることが必要であった。なおTOC計の検量線は、酢酸・エチレングリコールでは良くとれるが、フタル酸水素カリでは安定しない場合が多かった。またTODの検水は、溶存酸素は2~3ppm以下であったが硝酸イオンが200ppm前後も含まれているので、その取扱いが問題となった。

4) 現在この実験の継続として、TOC計を燃焼方式の異なる検水量の少ない連続注入機器に変えて、TOD計との同時測定を下水処理場で行っている。現在までのところ、燃焼性・保守・トラブル回数はTOD計と同程度であるが、測定値が水中の浮遊物により著しく影響を受けるという特徴がある。この原因については検討中であるが、検水の採取方法、採

取速度、採取量なども一因と思われる。このことから、将来、検水採取方法、前処理方法等になんらかの統一基準をつくるが必要になってくると思われる。

#### 4 TOD測定についての一考察

TOD自動連続測定機(パッチ注入、固体酸素計方式)を用いて行ったTOD測定における妨害物質、酸化率、工場排水の測定結果を次に示す。

##### 1) TOD測定に及ぼす硝酸イオンの影響

硝酸イオンは燃焼すると酸素を放出しTOD値を減少させるが、この実測結果を表4に示す。

[実験条件]

検水の作成: フタル酸水素カリ (KHP), 硝酸, 硝酸ソーダの各1,000ppm溶液をつくり, KHP 5ml, 硝酸, 硝酸ソーダ適量を取り, それを100mlにうすめて KHP50ppmに対する硝酸イオンの妨害を調べた。

反応式

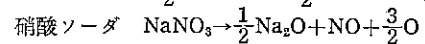
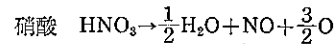


表4の結果より、TOD値はほぼ理論どおり減少する。なおNの燃焼は必ずしもNOにならないと考え

表4 TOD50ppm のKHP 溶液に対する硝酸イオンの影響

硝 酸			硝 酸 ソ ー ダ		
硝酸の量	測定値	理論値	硝酸ソーダの量	測定値	理論値
0 ppm	50 ppm	50 ppm	0 ppm	50 ppm	50 ppm
50	31	31	20	42	44
80	23	20	50	33	36
100	18	12	80	24	27
150	0	(-)	100	20	22
200	0	(-)	150	0	(-)
			200	0	(-)

表5 アミノ酸の酸化率 (TOD50ppm 溶液, 標準物質 KHP)

アミノ酸	分子式	酸化率	アミノ酸	分子式	酸化率
グリシン	$C_2H_5O_2N$	102%	アスパラギン酸	$C_4H_7O_4N$	94.2%
バリン	$C_5H_{11}O_2N$	98.4	グルタミン酸	$C_5H_9O_4N$	89.4
イソロイシン	$C_6H_{13}O_2N$	97.5	ヒスチジン塩酸塩	$C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$	118.1
スレオニン	$C_4H_9O_3N$	98.2	アルギニン塩酸塩	$C_6H_{14}O_2N_4 \cdot HCl$	90.8
フェニールアラニン	$C_9H_9O_2N$	97.2	リジン塩酸塩	$C_6H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$	90.8
トリプトファン	$C_{11}H_{12}O_2N_2$	94.5	メチオニン	$C_5H_{11}O_2NS$	97.4
チロシン	$C_9H_9O_3N$	92.7	シスチン	$C_6H_{12}O_4N_2S_2$	84.7
プロリン	$C_5H_9O_2N$	97.0			

表6 高分子有機物の酸化率 (TOD50ppm 溶液, 標準物質 KHP)

名 称	分子式	酸化率	名 称	分子式	酸化率
ラウリルベンゼン スルホン酸ソーダ	$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot C_6H_4SO_3Na$	55.0%	ポリビニル アルコール	$H-(CH_2 \cdot CH)_{1500}-H$ OH	81.8%
PEO. 750	$HO-(CH_2 \cdot CH_2O)_{170}-H$	93.4	クリスタル バイオレット	$C_{25}H_{30}N_6Cl \cdot 9H_2O$	98.7
PEO. 2000	$HO \cdot (CH_2 \cdot CH_2O)_{454}-H$	98.6	メチルオレンジ	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	80.8

表7 工場排水測定結果 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の多い例)

	BOD	COD	TOC	TOD	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	DO
処理前	1400 ppm	850 ppm	930 ppm	2400 ppm	25 ppm	0 ppm
処理後	15 ppm	22 ppm	23 ppm	45 ppm	220 ppm	2 ppm
処理効率	99%	97%	97%	98%		

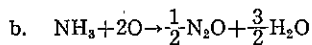
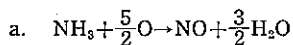
- 注 1) 工場：食品工場  
 2) 処理法活：性汚泥（2段曝気）  
 3) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> はイオンセンサーにより測定

表8 工場排水測定結果

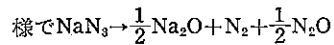
	業種	処理施設	検水採取場所	BOD	COD	TOC	T C	TOD
							I C	
A	化学工業	活性汚泥法	処理前	556 ppm	258 ppm	120 ppm	130 ppm	830 ppm
						10		
			処理後	14	32	50	155	76.5
		処理効率	97%	88%	58%		91%	
B	食品工業	活性汚泥法 (酸化池)	処理前	313 ppm	96 ppm	129.5 ppm	150 ppm	410 ppm
						20.5		
			処理後	6	2	5.5	37.5	15.5
		処理効率	98%	98%	96%		96%	
C	製紙工業	凝集沈殿法	処理前	69 ppm	53 ppm	94.5 ppm	100 ppm	175 ppm
						5.5		
			処理後	16	10	9.5	15.5	26
		処理効率	77%	81%	90%		85%	

られ、その一例を示す。

NH<sub>3</sub> の燃焼式



NH<sub>3</sub>50ppmのTODはaでは118ppm, b)では94ppmであり、実測値は88ppmであるので、bのようにN<sub>2</sub>Oと考えられる。これは窒化ナトリウムでも同



になると考えられる。

またHNO<sub>3</sub>のHはH<sub>2</sub>Oとなるが、HClでは1,000 ppmの濃度でもTODはほとんどないのでH<sup>+</sup>のままと考えられる。

2) アミノ酸の酸化率

有機汚濁物質の基本単位の一つであるアミノ酸の酸化率を表5に示す。表5の結果よりアミノ酸の酸

化率は良い。

### 3) 高分子有機物の酸化率

有機汚濁物質は高分子有機物が多いと思われるので、合成高分子有機物の酸化率を表6に示す。表6の結果より、高分子物質の酸化率は一般的に良いことがわかるが、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような低分子化合物でも劣ることもある。

### 4) 工場排水の測定結果

表7、8の結果から、工場排水においては硝酸イオンがTOD値に50%以上の妨害を及ぼすことがあり各指標ごとに処理効率が大幅に異なる場合もあることがわかる。また各指標間の相関も業種により大幅に異なり、相関性は乏しいと思われる。

## 5 おわりに

TOC・TOD計は、現在の状況ではメーカーにより機器の仕様が異なり、性能面でも差があるようなので、その統一化が必要と思われる。使用した範囲内では、TOD計のほうが連続自動測定機としては信頼性があるが、最近の研究・開発状況からみると、この差はすぐになくなると思われる。

TOC・TODの測定値の意味という点から考えると、TODは燃焼反応生成物が複雑で、その測定値の取扱いがむずかしく、一般河川では溶存酸素、工場排水では硝酸イオンという妨害物質の除去、または測定が必要となることがある。この点、TOCは測定値の意味がはっきりしており、妨害もTODに比較すれば少ないので、基礎研究さえ進めば興味深い指標となる可能性がある。