

塩類を含む底質の全有機体炭素測定

杜佳杰

ユーザーベネフィット

- ◆ 脱塩処理を行うことで塩類を含む底質試料でも測定可能です。
- ◆ 測定時間はTC、ICのいずれも1測定6~8分程度であり、迅速に測定することができます。
- ◆ 一つのシステムで液体試料と固体試料の両方のTOC測定が可能です。

■はじめに

湖沼や海域、河川など水域の底にたまった表層土などの堆積物を底質といいます。底質中の有機物は、水域の生態系において栄養供給や汚染物質の吸着など様々な役割を果たしています。そのため、底質の有機物量の測定は、底質性状の実態を把握でき、環境管理や生態系保護において欠かせないプロセスとなっています。底質の全有機体炭素（TOC）を測定することで、底質に含まれる有機物の量を評価することができます。

塩類を含む底質をそのまま測定すると、塩類による測定値への影響や検出器の腐食など装置に対する影響が懸念されます。そのため、脱塩処理を行い塩濃度を下げて測定する必要があります。

本稿では、塩類を含む底質試料について、脱塩処理を含む試料前処理方法を検討し、底質中のTOCを測定した例をご紹介します。

■分析装置

島津燃焼式全有機体炭素計TOC-Lと固体試料燃焼装置SSM-5000AからなるTOC固体試料測定システム（図1）は、試料の燃焼酸化または炭酸塩の酸性分解によって生成する二酸化炭素を検出することで、炭素量を定量する装置です。全炭素（TC）測定は、酸素雰囲気下で試料を900℃の高温炉で燃焼酸化させ、試料中のすべての炭素量を測定します。無機体炭素（IC）測定は、試料をリン酸で酸性化し200℃に加熱することにより二酸化炭素を抽出し、試料中の炭酸塩由来の炭素量を測定します。TC測定とIC測定の両方が可能なため、その差から固体試料のTOC含量を求めることができます。

試料ボートに固体試料を秤量し、装置に導入するだけで、迅速・簡便に分析することができます。試料の粒度が大きい場合、反応時間が長くなる、反応が不完全な箇所が生じるなどの問題が発生し、測定値に影響するため、試料は予め細かく均一に粉碎しておくことが必要です。

また、燃焼式全有機炭素計TOC-L本体（図1 左）はソフトウェアの設定を切り替えるだけで、液体試料の測定（TOC、TC、IC）にも使用できます。

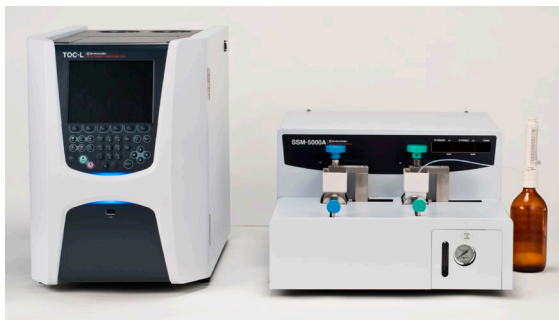


図1 TOC固体測定システム
全有機体炭素計TOC-L（左）+ 固体試料燃焼装置SSM-5000A（右）

■測定試料および前処理

塩類を含む底質は、汽水域（塩分濃度は海水の半分程度）から採取し、試料として用意しました。

採取した底質試料は、まず図2と図3に示す前処理を行いました。

1. 底質の湿試料調製（図2）

採取した底質試料を分取し、3000 rpmで20分間遠心分離を行いました。上澄み液を取り除いた後、残りの固形物を混和して底質の湿試料としました。

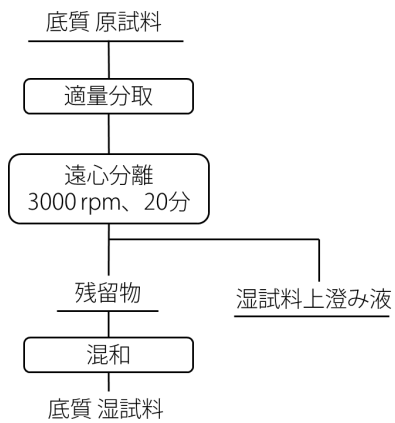


図2 底質 湿試料の調製^{*)}

2. 底質の乾燥試料調製（図3）

調製した湿試料を分取し、ガラス皿に平らに広げ、105~110℃の乾燥器中で約2時間乾燥させました。乾燥した試料を更にめのう製の乳鉢を用いて軽く砕きほぐし、底質の乾燥試料としました。

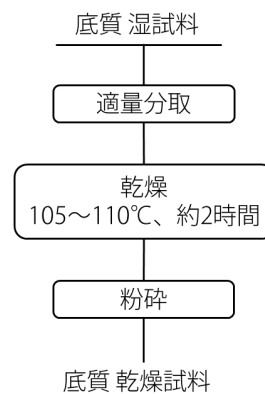


図3 底質 乾燥試料の調製^{*)}

^{*)} 環境省 水・大気環境局発行の「底質調査方法」¹⁾を参照し、一部の手順を省いた前処理

3. 底質の脱塩処理 (図4)

固体試料燃焼装置で塩類を含む試料をTC測定すると、燃焼管などの消耗品へのダメージの原因となるミストの発生により、測定そのものが不可能になるといった問題が発生します。そのため、底質試料に脱塩処理を行い、試料中の塩濃度を下げることがあります。この際、(1) 脱塩処理手法の選択、(2) 脱塩処理によるTOC成分の損失量評価とその補正計算の検討が必要となります。

底質試料中の塩濃度を下げるために、図4の手順により底質の脱塩処理を行いました。調製した乾燥試料に適量の純水を添加してから、2500 rpmで10分間遠心分離を行いました。

上澄み液を分析することで、脱塩処理による液体中の塩素濃度およびTOC濃度の変化を確認できます。固形物は105～110℃の乾燥器中で約2時間乾燥させ、固体試料測定に適用します。この中では、脱塩処理を複数回繰り返して行い、効果を確認し、適切な脱塩処理回数を検討しました。

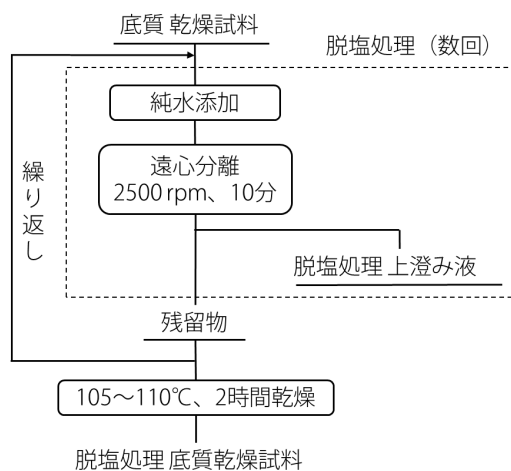


図4 底質脱塩処理

■ 分析方法

底質のような固体試料は、島津燃焼式全有機体炭素計 TOC-Lと固体試料燃焼装置 SSM-5000A からなるTOC固体試料測定システムを使用し、TCとICの両方を測定し、その差からTOC含有量を求めました。

上澄み液のような液体試料は、TOC-L本体を用いてTOC測定を行いました。TOC測定には不揮発性有機体炭素 (Non-Purgeable Organic Carbon : NPOC) 法を使用しました。NPOC法は酸添加により試料を酸性化し、通気処理でICを除去してから、TC=TOCとして測定します。なお、液体試料のTOC分析では、海水程度の塩類を含む試料でも直接測定が可能です。

脱塩処理の効果を確かめるために、上澄み液中の塩素濃度はエネルギー分散型蛍光X線分析装置 EDX-7200を用いて測定しました。

TOCの測定条件を表1と表2に示します。

表1 固体試料のTOC測定条件

分析計	全有機体炭素計TOC-L _{CPH} + 固体試料燃焼装置SSM-5000A
セル長	ショートセル
キャリアガス	500 ml/min 酸素ガス
TC酸化方式	燃焼触媒酸化 (TC炉 900℃)
IC測定方式	リン酸酸性化による二酸化炭素抽出 (IC炉200℃)
測定項目	全炭素 (TC)、無機体炭素 (IC)
検量線	TC: グルコース粉末試薬による1点検量線 IC: 炭酸ナトリウム粉末試薬による1点検量線
定量下限	絶対炭素量100 μg

表2 液体試料のTOC測定条件

分析計	全有機体炭素計TOC-L _{CPH}
触媒	TOC標準触媒
測定項目	NPOC (酸性化通気処理によるTOC)
注入量	50 μL
検量線	TC: 0-50 mgC/Lフタル酸水素カリウム水溶液による2点検量線

■ 測定結果

1. 脱塩処理回数の検討

脱塩処理を行う前の湿試料の上澄み液では1.1%程度の塩素が含まれますが、脱塩処理を行うと上澄み液中の塩素濃度は徐々に下がり、2回の脱塩処理を行った後に200 ppm以下に、3回の脱塩処理を行った後に100 ppm以下に下がったことを確認しました。

そのため、今回の分析では、図5に示すように2回脱塩処理を行い、各液体試料と固体試料を測定しました。計算に使用する試料重量および上澄み液の体積を図5に示します。純水および上澄み液は、その重量を比重1として体積に換算しました。

上澄み液①の体積 (35.7115 mL) が添加した純水量 (40.4631 mL) より少ない理由は、1回目の脱塩処理の際に乾燥試料に純水を添加し、一部の水分が吸着されたためです。

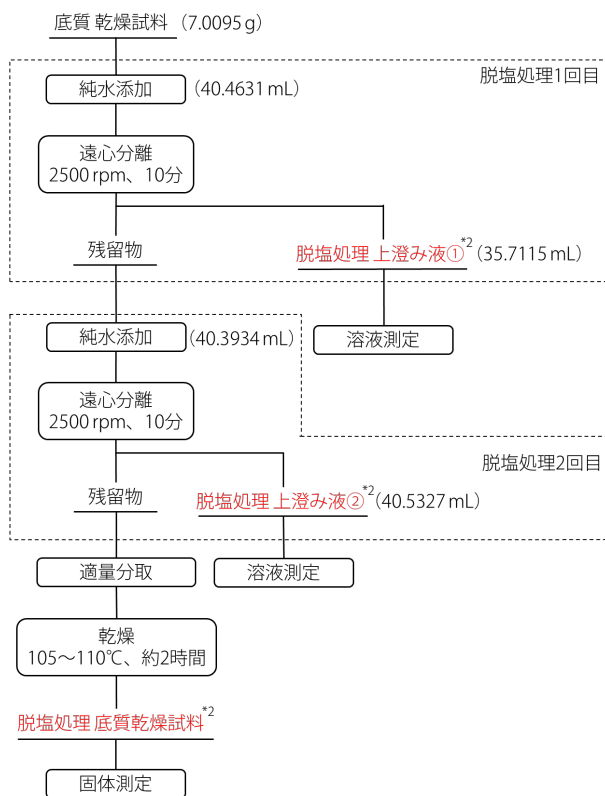


図5 底質2回の脱塩処理

*2 今回の分析に使用した試料

2. 脱塩処理によるTOC損失量

脱塩処理による上澄み液中のTOC濃度、および換算したTOC損失量を表3に示します。測定データの一例を図6に示します。

脱塩処理した上澄み液中にはTOC成分があり、脱塩処理によるTOC損失が存在すること、およびその損失の絶対量が確認されました。このTOC損失量は底質乾燥試料のTOC量の補正計算に使用します。

なお、脱塩処理の回数とともに、上澄み液中のTOC濃度は低下する傾向があります。

表3 上澄み液中のTOC濃度および絶対炭素量

試料名	液体体積[mL]	TOC濃度 [mgC/L]	TOC絶対量 [mgC] ³
脱塩処理 上澄み液①	35.71	33.37	1.192
脱塩処理 上澄み液②	40.53	8.686	0.3521

³TOC絶対量 = 液体体積 × TOC濃度

3. 脱塩処理後の底質乾燥試料のTOC量

2回脱塩処理を行った後、底質乾燥試料をTOC測定した結果を表4に示します。測定データを図7と図8に示します。

TC濃度が2.041 %Cであり、IC濃度が0.00135 %Cであることから、TOC濃度は2.040 %Cという結果が得られました。IC濃度は表2に示した定量下限（絶対炭素量100 μg）以下となっています。

底質乾燥試料中のTOC絶対量は計算より143.0 mgCになります。そのため、脱塩処理によるTOC損失量（上澄み液中のTOC量）は底質乾燥試料中の炭素量の1%程度であり、少量の損失と考えられます。

表4 脱塩処理した底質乾燥試料のTOC濃度

試料名	TC濃度 [%C]	IC濃度 [%C]	TOC濃度 [%C] ⁴	TOC絶対量 [mgC] ⁵
脱塩処理 底質乾燥試料	2.041	0.00135 ⁶	2.040	143.0

⁴TOC濃度 = TC濃度 - IC濃度

⁵TOC絶対炭素量 = TOC濃度 × 底質乾燥試料重量
= 2.040 %C × 7.0095 g
= 143.0 mgC

⁶測定値は定量下限以下（絶対炭素量 < 100 μg）

4. 底質試料中のTOC量の補正計算

底質試料中のTOC量を正確に求めるには、上澄み液中に溶出した底質試料由来のTOC量を加算する必要があります。つまり、脱塩処理後の乾燥試料中のTOC量および脱塩処理による上澄み液中のTOC量が必要です。補正計算した結果を表5に示します。

ただし、上澄み液中のTOC損失量は、底質中のTOC全量に対して微量のため、実際の運用において測定精度と測定利便性のバランスを考えると、脱塩処理した底質乾燥試料のTOC測定値を採用するのも合理的と考えられます。

表5 底質試料のTOC計算結果

試料名	底質試料由来のTOC絶対量[mgC]			底質乾燥 試料重量 [g]	TOC濃度 [%C] ⁷
	脱塩処理 底質乾燥 試料中の TOC量 [mgC]	上澄み液 ①中の TOC量 [mgC]	上澄み液 ②中の TOC量 [mgC]		
底質 乾燥試料	143.0	1.192	0.3521	7.0095	2.062

⁷TOC濃度 = 底質乾燥試料由来のTOC絶対量 / 底質乾燥試料重量
= (143.0 + 1.192 + 0.3521) mgC / 7.0095 g × 100%
= 2.062 %C

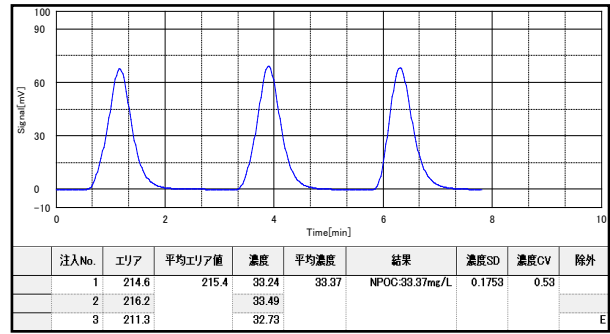


図6 脱塩処理 上澄み液① TOC測定データ

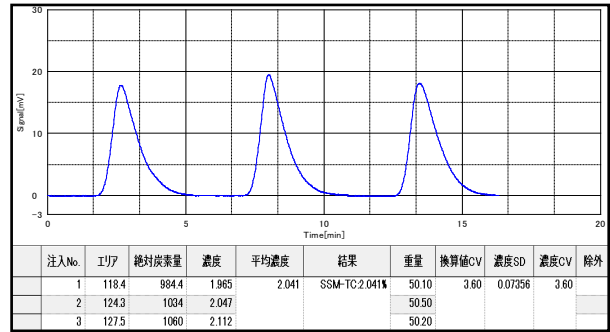


図7 脱塩処理 底質乾燥試料 TC測定データ

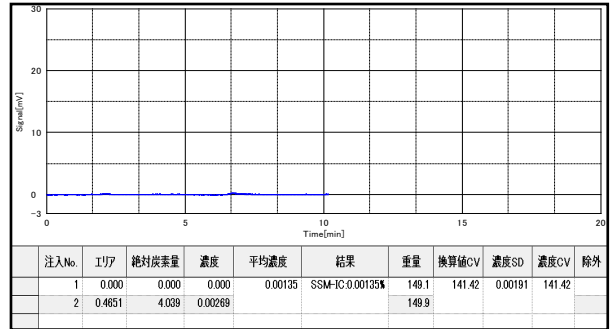


図8 脱塩処理 底質乾燥試料 IC測定データ

■まとめ

本稿では、塩類を含む底質試料のTOC測定に適切な前処理と脱塩処理を検討し、底質試料のTOC値を求めました。

脱塩処理により、底質試料中のTOC量は上澄み液とともに損失が出ることが確認されたので、正確な底質試料中のTOC量を求めるため、上澄み液中のTOC量と脱塩処理後の底質乾燥試料中のTOC量を加算し、補正計算を行いました。

今回の底質試料に対しては、純水を添加して遠心分離する脱塩処理が効果的でした。分析例で示した脱塩処理を実施することで、塩による消耗品や検出器へのダメージや、干渉を受けずに測定することができましたが、試料の性状や塩濃度によっては脱塩条件の検討が必要です。（塩類を含む試料では、検出器やセルの交換時期は通常のサンプル測定の場合より、早くなる可能性があります。）

このようにTOC固体試料測定システムを使用すると、底質のTOC測定に役立つことが期待できます。また、ソフトウェアの設定を切替えるだけで、液体試料でも固体試料でもTOC測定が可能となり、水域生態系の分野に有用です。

<参考文献>

- 1) 底質調査方法（平成24年8月 環境省 水・大気環境局）

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ TOC-Lシリーズ（燃
焼触媒酸化方式）
全有機体炭素計

関連分野

＞ 環境

＞ 廃棄物・その他

＞ 土壌

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ