

TOC

TALK LETTER

Vol. 1
September 2015



水道水質管理における精度管理機能の紹介 …… P. 2

アプリケーション 微細藻類の測定 …… P. 4

TOC測定のいろは IC測定とIC除去のお話 …… P. 6

水道水質管理における精度管理機能の紹介

平成24年2月28日に厚生労働省告示第66号が発行され、『水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）』の一部が改正されました。この内容は試料の取り扱いから信頼性確保のための手順まで多岐に渡っています。この改正・告示された検査方法に合わせてオートサンプラで連続測定するときに、TOC計に求められる水道水質検査に役立つ便利なTOC-Control Lソフトウェア“精度管理”について紹介します。

改正された検査方法の告示内容（平成15年厚生労働省告示第261号）

- (1) おおむね10の試料ごとの試験終了後及び全ての試料の試験終了後に、検量線作成に用いた溶液の濃度のうち最も高いものから最も低いものまでの間の一定の濃度（以下「調製濃度」という。）に調製した溶液について、検量線作成の項に示す操作により試験を行い、算定された濃度と調製濃度との差を求める。
- (2) 上記(1)により求められた差が調製濃度の±20%の範囲を超えた場合には、是正処置を講じた上で上記(1)で行った試験の前に試験を行ったおおむね10の試料及びそれらの後に試験を行った全ての試料について再び分析を行う。その結果、上記(1)により求められた差が再び調製濃度の±20%の範囲を超えた場合には、試験操作及び検量線作成により試験し直す。

4点以上の検量線を設定可能

『標準液を用いて4段階以上に調製した濃度既知の溶液を用いること』が要求されている検量線の自動作成に対応します。（最大10点の検量線が作成可能）

検量線ウィザード(Page.5) プロットリスト

プロット(C)					
No	濃度	注入回数	SD 上値	CV 上値	
1	0.00 mg/L	2/3	0.10	2.00	
2	0.50 mg/L	2/3	0.10	2.00	
3	1.00 mg/L	2/3	0.10	2.00	
4	2.00 mg/L	2/3	0.10	2.00	
5	3.00 mg/L	2/3	0.10	2.00	
(6)					

測定精度の管理と是正処置

設定した上下限值（測定精度）に対して、測定結果がその範囲を超えた場合、再校正および直前の未知試料の再測定を自動的に実行することができます。

測定精度管理濃度の設定（精度管理用試料濃度が2.00 mg/Lとした場合）

下限：1.60 mg/L 上限：2.40 mg/L
→ 精度管理をより厳しく設定することも可能

上記で設定した上下限値の範囲を超えた場合

管理基準に不適合時（一度目）の処理

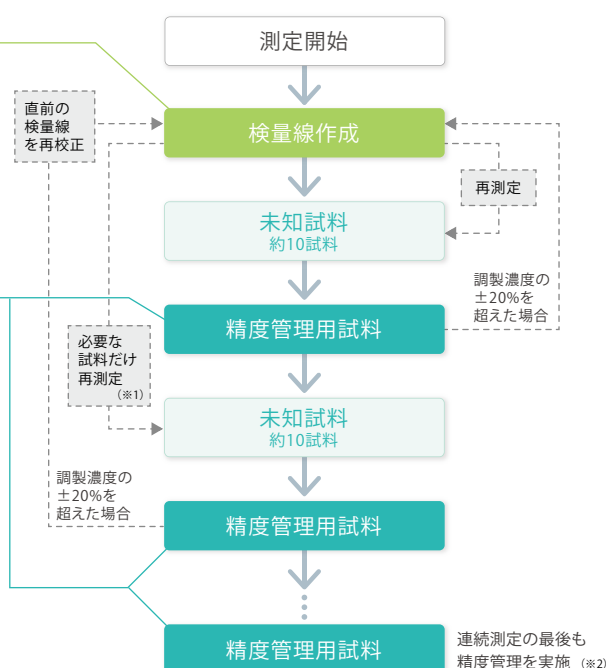
再測定（検量線を再校正の上、直前のコントロール試料より）

管理基準に不適合時（二度目）の処理

停止（試料測定終了）

※ このページと同じ条件設定で、測定精度管理を満たす条件設定が作成できます。

登録済のスケジュールファイルを用いて、
バイアル設定後、測定ボタンを押すだけで開始



※1 管理基準に不適合となった場合、その直前の精度管理用試料以降の未知試料のみ再測定を行う。

※2 精度管理用試料を最終測定に設定することで、連続測定の最終試料まで精度管理を行う。

スケジュールファイルの登録

測定条件やバイアル番号を設定した複数試料の測定を、スケジュールファイルとして登録できます。ルーチン測定をサポートします。

※ 各試料タイプは、
標準液 = 検量線作成、試料 = 未知試料、コントロール試料 = 精度管理用試料を示す。

水道水検査 tsc [スケジュールファイル - TOC+AS1]					
	試料タイプ	測定タイプ	試料名	試料ID	パラメータ
1	標準液	NPOC	名称未設定	名称未設定	NPOC標準液 cal
2	試料	NPOC	名称未設定	1-1	水道水 met
3	試料	NPOC	名称未設定	1-2	水道水 met
4	試料	NPOC	名称未設定	1-3	水道水 met
5	試料	NPOC	名称未設定	1-4	水道水 met
6	試料	NPOC	名称未設定	1-5	水道水 met
7	試料	NPOC	名称未設定	1-6	水道水 met
8	コントロール試料	NPOC	名称未設定	名称未設定	NPOC精度管理 tpi

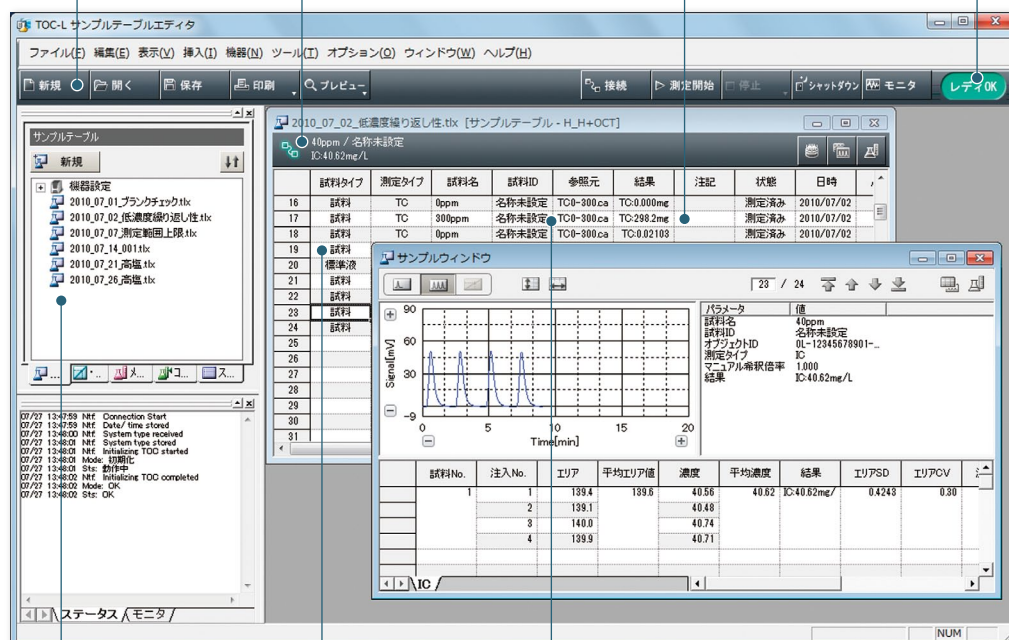
■ TOC-Control Lソフトウェアは分かりやすい表示で、精度管理の測定条件を簡単に設定できます。

大きいボタンに
アイコンと機能名を表示

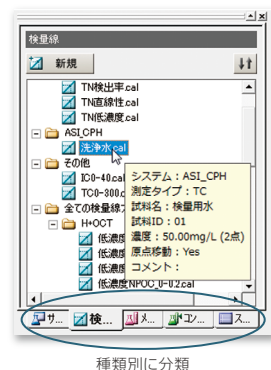
選択された試料の試料名、
試料ID測定結果を
専用欄に分かりやすく表示

テーブル上の
右クリックで
操作が可能

装置の状態を
色と文字で
分かりやすく表示



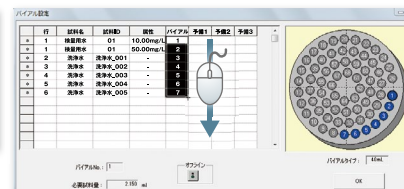
- ・使用するファイルを種類別に一覧表示
- ・ファイル名や作成日順にソート可能
- ・ツールチップでファイルの内容を表示



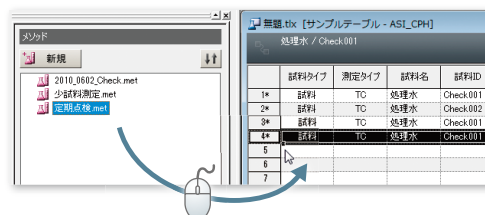
種類別に分類

同じ文字列や連番のID、バイアル番号などをマウスドラッグで一括入力

測定タイプ	試料名	試料ID	参照元
NPOC	実験水01	NPOC_01	低濃度NPO
NPOC	実験水02	NPOC_02	低濃度NPO
NPOC	実験水03	NPOC_03	低濃度NPO
NPOC	実験水04	NPOC_04	低濃度NPO
NPOC	実験水05	NPOC_05	低濃度NPO



測定条件ファイルをドラッグアンドドロップして試料を挿入



微細藻類の測定

化石燃料の利用による地球温暖化が問題視されるようになり、バイオマス燃料が注目されています。その中でも微細藻類は食料と競合することなく油脂を生産し、他のバイオ燃料よりも、単位時間・単位面積あたりの生産性が高く、しかも耕作可能地の選択肢が多いという優れた特長を持っています。微細藻類バイオマスの実用化に向け、株選別や品種改良、培養、収穫、油分抽出、精製などの各段階において様々な研究が行われています。

島津燃焼式全有機体炭素計TOC-Lシリーズは強力な有機物酸化力を持っていますので、微細藻細胞の懸濁した培養液のような試料も完全に酸化して測定することが可能です。

今回は、全有機体炭素計TOC-L_{CPH}を使用して、微細藻細胞の懸濁した培養液を前処理なしで直接にTOC測定したユニークな活用例を紹介します。

1. 微細藻類の増殖過程の追跡

1-1. 分析方法

微細藻を8日間培養し、開始日から1日につき1回、微細藻細胞を含む懸濁態培養液である試料1と、試料1を遠心沈降して微細藻細胞を取り除いた培養液である試料2のTOC測定を行いました。そして試料1と試料2の有機体炭素(TOC)値の差から、微細藻細胞が持つ有機物のTOCを求めました。また試料1について濁度を測定し、その値を細胞量の指標としました。

試料1の微細藻細胞の顕微鏡観察図をFig. 1に示します。

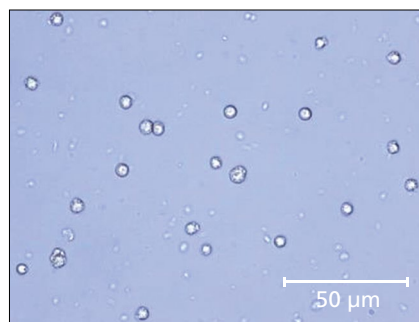


Fig. 1 微細藻細胞

1-2. 測定結果

培養期間中の細胞量あたりの全炭素(TC)、有機体炭素(TOC)、無機体炭素(IC)の測定結果をFig. 2に示します。また、微細藻細胞内のTOCとICの割合をFig. 3に示します。これらの結果から培養過程における経時的な微細藻細胞のTC、IC、TOC値の増減の情報を得ることができました。

微細藻類バイオマスの実用化には培養条件の確立が不可欠な要素のひとつですが、その研究にTOC計を用いることで炭素収支に関する情報を得られることがわかります。

測定条件

分析計	島津全有機体炭素計TOC-L _{CPH}
触媒	標準触媒
測定項目	TOC (=TC-ICによるTOC)
検量線	1000 mgC/Lフタル酸水素カリウム水溶液による1点検量線
試料1	微細藻細胞を含む懸濁態培養液
試料2	遠心沈降により微細藻細胞を取り除いた培養液
採水方法	試料1はマグネティックスターにより攪拌しながら採水

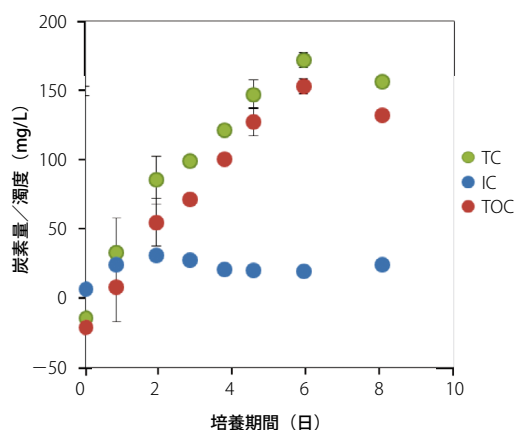


Fig. 2 微細藻細胞のTC、IC、TOC量の変化(単位濁度あたりの換算値)

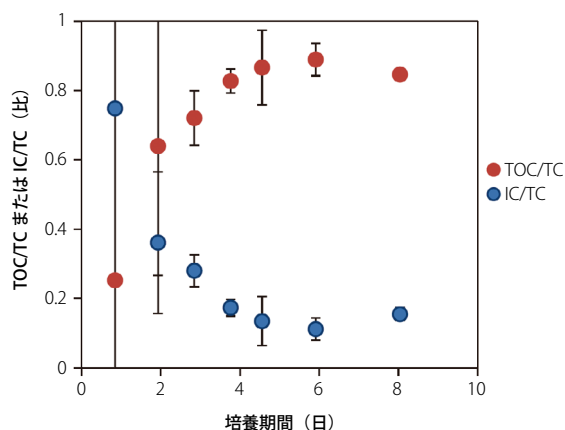


Fig. 3 微細藻細胞のTCに対するTOCとICの割合の変化

2. 微細藻類のキャラクタリゼーション

2-1. 分析方法

5種類の微細藻A～Eを3日～14日間培養し、開始時、数日後、終了時に、各微細藻細胞を含む懸濁態培養液である試料1と、試料1をフィルターろ過して微細藻細胞を取り除いた培養液である試料2のTOC測定を行いました。そして試料1と試料2の有機体炭素(TOC)値の差から、各微細藻細胞が持つ有機物のTOCを求めました。また試料1について濁度を測定し、その値を細胞量の指標としました。

測定条件

分析計	島津全有機体炭素計TOC-LCPH
触媒	標準触媒
測定項目	TOC (=TC-ICによるTOC)
検量線	1000 mgC/Lフタル酸水素カリウム水溶液による1点検量線
試料1	微細藻細胞を含む懸濁態培養液
試料2	フィルターろ過により微細藻細胞を取り除いた培養液
採水方法	試料1はマグネティックスターにより攪拌しながら採水

2-2. 測定結果

5種類の微細藻の培養液および細胞の全炭素(TC)、有機体炭素(TOC)、無機体炭素(IC)の増加量をFig. 4およびFig. 5に示します。

微細藻の種類と培養日数によって、細胞の有機物取り込み量と有機物放出量が異なることが明らかになりました。また、

炭酸カルシウムの殻を形成する微細藻については、IC測定により形成情報が得られることが示唆されました。

これらの情報は微細藻類の性質や種類、成長状態を表すため、微細藻類のスクリーニングや培養条件の検討にTOC計を活用することができます。

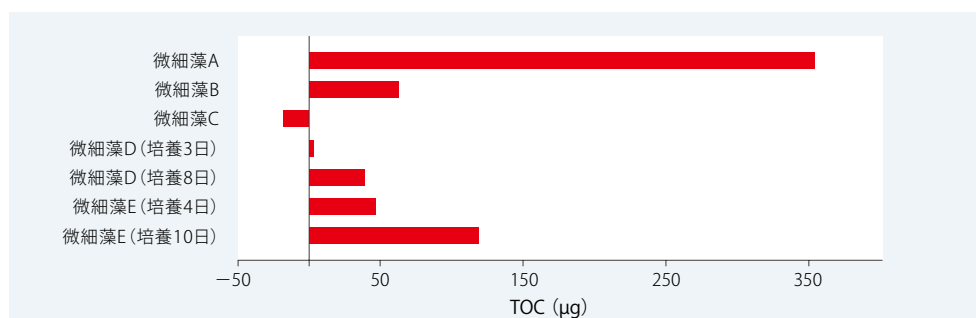


Fig. 4 培養液のTOC増加量 (単位濁度あたりの換算値)

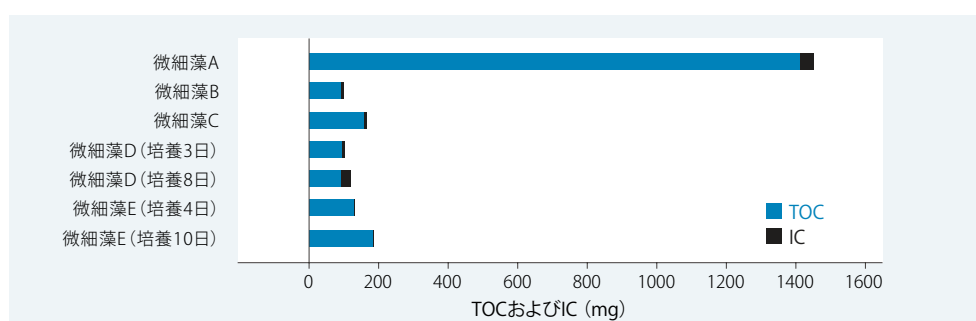


Fig. 5 細胞のTOCおよびIC増加量 (単位あたりの換算値)

3. まとめ

全有機体炭素計TOC-Lは懸濁した微細藻類の培養液を前処理なしに測定できることから、微細藻類研究において、次のような用途で活用することができます。

- 微細藻類の性質や生理状態に関わる情報を得る。
- 培養中の経時変化や明暗環境での細胞の物質変化の挙動を把握する。
- 培養系内の炭素および窒素収支を定量的に把握する。

※ 本掲載データは筑波大学白岩研究室より提供されたものです。

分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター 田中美奈子

TOC測定のは

IC測定とIC除去のお話

全炭素 (TC)、全有機体炭素 (TOC) および無機体炭素 (IC) の間には、次の関係があります。

$$TC = TOC + IC$$

このうち直接測定できるのはTCとICだけであることから、TOCの測定法には次のふたつの手法が知られています。

- ① TC測定値とIC測定値の差から求める。(TOC = TC - IC)
- ② 前処理によってICを除去したのち、TC測定によって求める。(TOC = TC)

①ではICを測定し、②ではICを除去しますが、今回はこれらがどのような原理に基づいているのかをご説明しましょう。

TOC測定におけるICとは、水中の全二酸化炭素、つまり溶存二酸化炭素、重炭酸イオンおよび炭酸イオンに含まれる炭素(下式の赤字)の含量を指します※1。下式に示したようにこれらは水中で平衡状態にあり、試料のpHに応じて平衡が移動します。



pHが下がると平衡は上式の左へ移動し、pH=3以下ではほとんどすべてのICが溶存二酸化炭素となります。これは二酸化炭素が単に水に溶けているだけの状態ですから、CO₂を含まないガスで通気すれば容易に試料から追い出すことができます。つまり、酸添加によりpHを3以下とした試料にCO₂を含まないガスを通気すれば、試料中のICを抽出することができるわけです (Fig. 1)。

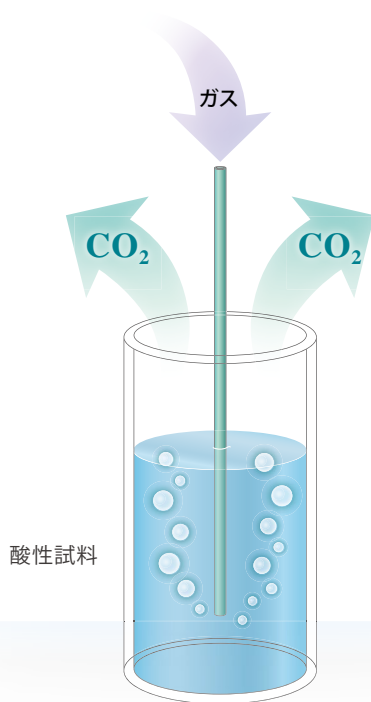


Fig. 1 ICの抽出

こうして抽出されたCO₂を測定するのがIC測定、捨ててしまうのがIC除去です。つまり、IC測定とIC除去は同じ原理に基づく操作なのです。

なお、IC抽出の効率を左右するのは通気処理時の気液接触の良し悪しです。pHは3以下であればよく、必要以上に酸を大量に添加することには効果はありません。

ところで、②の手法をNPOC法、その測定値をNPOC値と呼ぶことがあります。NPOCとは、Non-Purgeable Organic Carbon（不揮発性有機体炭素）を意味します。②の手法がなぜNPOC法と呼ばれるのでしょうか。それは、IC除去の通気操作中にPOC（Purgeable Organic Carbon：揮発性有機体炭素）の一部またはすべてが試料から揮散することで、TOC測定値が真値より低くなる場合があるからです（Fig. 2）。TOC測定の対象となる試料がPOCを有意に含むことは稀であるため、このような問題はほとんど生じませんが、原理的には生じうるという考えから②の手法によるTOC測定法はNPOC法と呼ばれるのです。

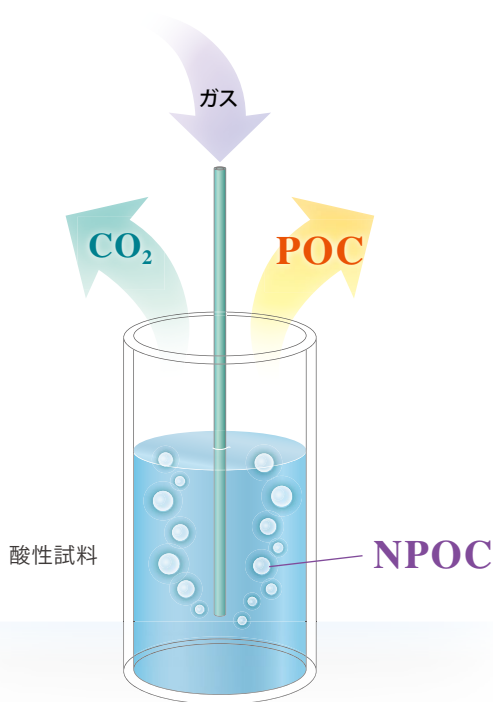


Fig. 2 通気操作中のPOC損失

※1 化学では元素状炭素粒子（すす）、炭化物、シアン化物イオン、シアン酸イオンおよびチオシアン酸イオン中の炭素もICに分類されますが、TOC測定においてこれらはICではなくTOCとして測定されます。

分析計測事業部 技術部 居原田健志

全有機体炭素計
TOC-L
TOTAL ORGANIC CARBON ANALYZER



さまざまな分野で活用

プロセス管理

排水処理工程管理
各種工程
超純水回収・再精製工程

品質管理

水道資機材
電子部品
アルミ箔
各種原材料

調査・試験研究

地球環境、富栄養化、河川水、
湖沼水、地下水、海洋水
土壌、汚泥、堆積物
生分解性プラスチック、
セメント二次製品

水質管理

水道水
超純水
排水、排水原水
プール水、温泉水
ボイラー水、各種工程水

医薬品製造

製薬用水管理
洗浄効果の確認
(洗浄バリデーション)

TOC
TALK LETTER

Vol. 1
September 2015

発行日 ● 2015年9月10日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp