



固体廃棄物中のTOC測定

はじめに

廃棄物は発生源により組成はかなり多様です。廃棄物の利用可能性も数多くあります。廃棄物を単に埋立地に埋めるだけでなく、エネルギーの生成のために燃やしたり、材料をリサイクルしたり、使用法が多数あるため関心のあるそれぞれのパラメーターを決定するために、様々な分析技術が適用されます。家庭ごみや産業廃棄物、汚水汚泥、汚染された掘削土、道路廃棄物（汚染した瀝青やタールを含む）、建設現場の瓦礫、その他多くの材料を廃棄する際に、全有機体炭素（TOC）含有量は廃棄物を分類するために重要な指標となります。例えば、欧州埋め立て処分指令によると、廃棄物中のTOC濃度は埋立地のクラスへの割り当てを決定します。埋立地では有機廃棄物成分は微生物分解されやすい一方で埋立地ガスの形成につながり、悪臭を引き起こし、温室効果に寄与します。また、有機酸のような分解生成物は錯形成反応により重金属の可動化に大きく寄与します。これはより下層の土壌層に移動し、深刻な浸出水または地下水の汚染を引き起こします。これを防ぐためにTOC濃度が上昇した廃棄物は別に処理をする必要があります。固体中のパラメーターTOCの定量の基本はDIN EN 15936（またはEN13137）に記載されています。様々な技術を使用できますが、完璧な手順の1つの段階として、全てが無機非酸化性酸による処理に基づいています。炭酸塩は酸と反応してCO₂を形成しますが、間接法（TOC=TC-TIC）と呼ばれるアプローチを使用して定量的に測定するか、後でTOCを直接測定する目的でサンプルからCO₂を除去します。

キーワード

直接法による不均一廃棄物中のTOC測定

概要

multi N/C duoによる廃棄物サンプル中のTOC直接法による迅速、自動、費用対効果と信頼性の高い測定

サンプルおよび測定方法

全ての廃棄物サンプルのTOC測定をEN15936またはEN13137による直接法によって行いました。全てのサンプルをセラミック製のサンプルポートに秤量しました。個々のサンプルの均一性に応じてサンプル量を決定しました。外観がより不均一なサンプルほどサンプル量を多くしました。秤量の後に炭酸塩 / 炭酸水素塩 (TIC) を除去する酸性化を行い、その後乾燥させました。次に、ポートをサンプラーFPG48に設置し、分析装置の炉に自動的に導入しました。種々の廃棄物マトリックスに対し、様々なメソッド設定 (温度、サンプル導入速度、保持位置) を適用しました。燃焼は堅牢で触媒を使用しないセラミック燃焼管内で酸素雰囲気、1000 °C以上で行いました。TIC除去後に存在する全ての有機物の完全な酸化は、高温または過剰の酸素により確実に行われます。燃焼中に二酸化炭素が生成され、キャリアガスによりビームフォーカスNDIR検出器に送られます。炉から検出器に至る過程で燃焼ガスは粒子、水分除去フィルター、ハロゲントラップなどのいくつかの段階を経ることにより精製されます。

サンプルと試薬

サンプル前処理

種々の廃棄物サンプルをあらかじめ1~3 mmの粒子径になるように均質化 (破碎) しました。特に道路廃棄物と産業廃棄物は不規則で、不均一な粒子径と色を持つサンプル構造でした。全てのサンプルはそれ以上の均質化はせずにセラミックのサンプルポートに秤量しました。酸性化は酸のディスペンサーにより500 µLの10 % HClをそれぞれのサンプルに添加することにより行われます。TICの完全な除去はガス (CO₂) が出なくなるまで25 % HClを数滴添加することにより確認しました。その後、全てのサンプルポートを加熱板 (40 °C) の上に乗せ、一晚、約14時間乾燥させました。それぞれのサンプルと追加の認証標準物質に対し、3つのポートのセットを上記の方法で前処理しました。

検量線

固体TOC計の検量線は1つの標準物質 (石炭CRM) を異なるサンプル重量で分析することにより作成しました。検量線は幅広い濃度範囲をカバーしています。石炭標準 (TC=62.53 %) は約20 mgから様々な量でセラミックポートに直接秤量しました。これらのポートはFPG48オートサンプラーにより固体TOC計の炉に導入し、燃焼しました。検量線は図1に示します。

表 1: 検量線

パラメーター	検量線標準	炭素含有量 [%]	重量 [%]	検量線範囲 [mg C]
TC	石炭標準 (CRM)	62.53	24 - 200	15 - 125

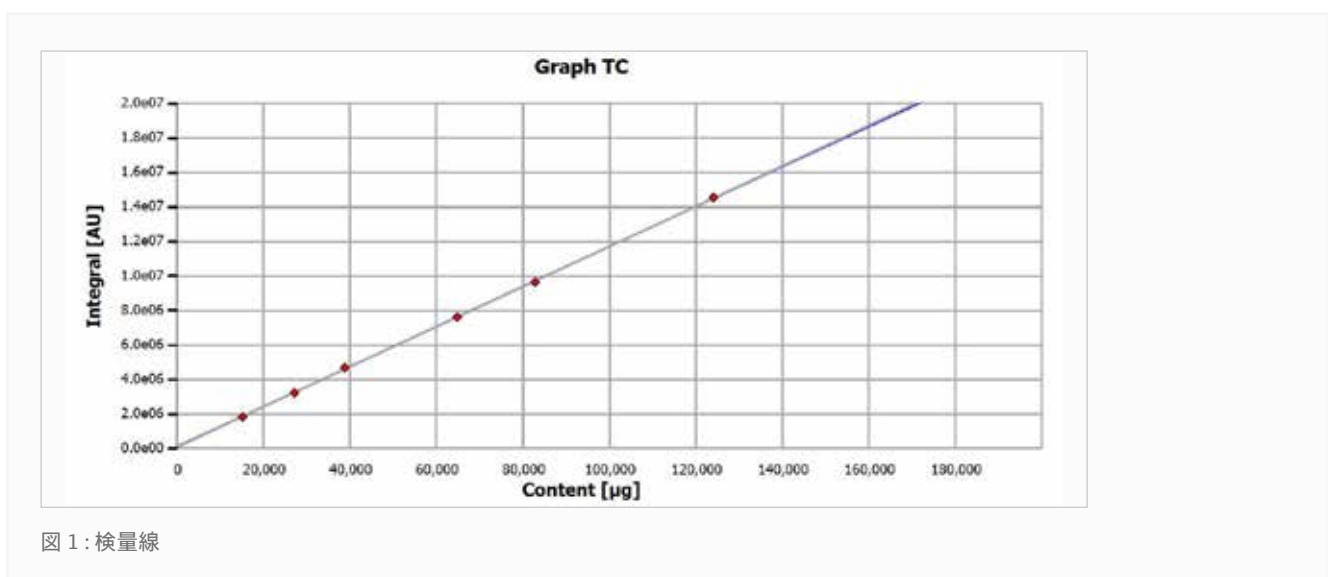


図 1: 検量線

装置

装置設定

AS60液体用サンプラーとFPG48固体サンプラーを接続した固体モジュールHT1300を搭載したmulti N/C 2100S本体により構成されるmulti N/C 2100S duoで測定を行いました。

以下の装置構成も直接法あるいは差し引き法により異なる発生源の廃棄物サンプル中のTOCの測定に使用できます：

表 2：その他の装置構成

装置構成	操作モード	追加のパラメーター/利点
multi N/C 3100 duo (multi N/C 3100 + AS vario ER + HT1300 + FPG 48)	TOC自動測定、直接法	水系サンプルのNPOC/TOC/TIC/TC測定, 水系サンプルのTN測定オプション (CLD, ChD) でアップグレード可能
multi N/C 2100S + HT 1300 multi N/C 3100 + HT 1300	TOC自動測定、直接法	水系サンプルのNPOC/TOC/TIC/TC測定, 水系サンプルのTN測定オプション (CLD, ChD) でアップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48	TOC自動測定、直接法	固体サンプルのTS (全硫黄) とTCI (全塩素) 測定のアップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48 + TIC auto	TOCおよび/またはIC自動測定、差し引きまたは直接法、自動酸性化	固体サンプルのTS (全硫黄) とTCI (全塩素) 測定のアップグレード可能

上記に挙げたすべての装置は高濃度のアルカリあるいはアルカリ土類金属や酸蒸気の影響を受けない堅牢なセラミック燃焼管を使用しています。それぞれ1300 °C (multi N/C duoシステム)、1500 °C (multi EA 4000システム) までの燃焼温度により全ての炭素化合物を定量的に分解します。

メソッド設定

発生源が様々な廃棄物サンプルはその組成がかなり異なる可能性があり、異なる燃焼挙動を示します。有機物含有量の多いサンプル (バイオ廃棄物など) の場合、間違った結果とならないように、予想される激しい燃焼を制御する必要があります。サンプルを高温の燃焼管にゆっくり導入したり、不活性の燃焼抑制物質 (例えば焼成した石英砂) でサンプルを覆ったりすることで制御します。

種々の廃棄物サンプルの燃焼とサンプル導入のパラメーター設定を表3にまとめます。

表 3：multi N/C 3100S duoのメソッド設定

マトリックス	パラメーター	燃焼温度 [°C]	サンプル導入速度 [mm/min]	オートサンプラー保持位置 [mm]	保持位置での待機時間 [s]	添加剤
バイオ廃棄物	TC	1000	300	100	60	石英砂
汚染土壌	TC	1200	500	-	0	-
道路廃棄物	TC	1200	100	100	60	石英砂
産業廃棄物	TC	1200	300	-	0	-

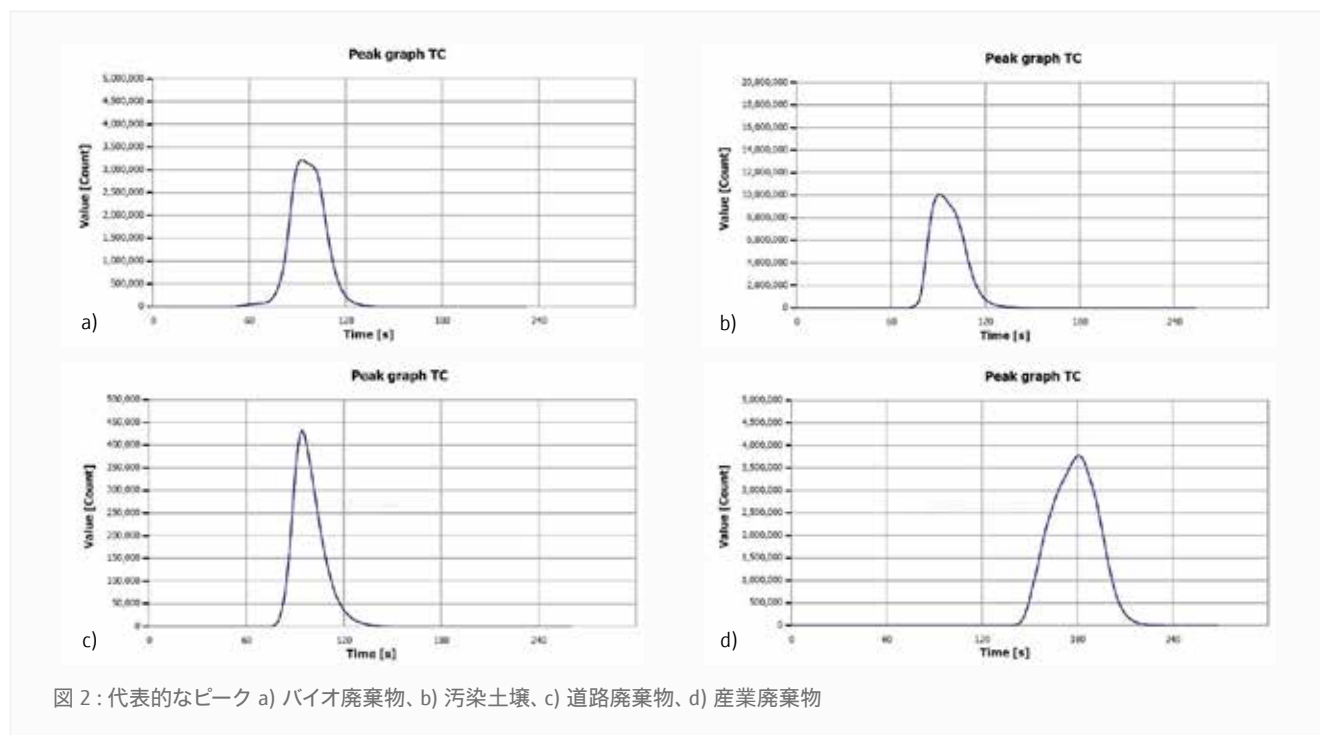
結果と考察

種々の廃棄物サンプルの分析結果を表4に示します。測定は3回繰り返して行い、得られた標準偏差 (SD) は廃棄物のように不均一なマトリックスで予想される範囲内です。再現性はサンプルの均質化により多くの手間と時間 (例えば、タールを含む道路廃棄物のようなサンプルを冷却ミルにより粉碎) をかければ改善することができます。ルーチンラボでは煩わしい均質化を行わずにRSDが5%に上がることを受け入れることがよくあります。

代表的な測定ピークを次のページの図2に示します。

表 4: 結果

サンプル ID	サンプル重量 [mg]	TOC 平均 ± SD [%]	RSD [%]
バイオ廃棄物	約 300	7.46 ± 0.21	2.8
汚染土壌	約 500	5.23 ± 0.10	1.9
道路廃棄物	約 500	27.1 ± 0.81	3.0
産業廃棄物	約 500	14.4 ± 0.49	3.4
CRM (石炭) 56.23 % TC NCS FC 28009]	約 50	55.9 ± 0.45	0.8



結論

multi N/C duoシステムは、直接法TOC測定を適用することにより、迅速で信頼性も高く、異なる発生源の廃棄物サンプルを測定するのに非常に適した方法です。

サンプル前処理はサンプルポート内で一連のサンプルに対して直接行うことができるので、前処理時間や労力を最小にすることができます。その後のサンプル測定は完全に自動化しており、サンプラーFPG48は48サンプルまでのシーケンスを実行でき、種々のサンプルマトリックスに対し様々なメソッド設定を使用することができます。

シンプルな検量線作成と内蔵のワイドレンジビームフォーカスNDIR検出器により、全てのmulti N/C duoシステムで500 mg Cまでの広範囲の測定が可能です。

前処理と測定手順はEN 15936に完全に準拠しています。

さらに、multi N/C duoシステムは面倒な装置のハードウェアを変更する必要がなく、水系サンプル中のTOC (TIC、TC)、NPOC、POC、TNの自動測定にも適しています。ソフトウェアの構成設定の変更と必要なメソッドのロードは数回のマウスのクリックにより簡単に行え、固体TOC測定装置は完全自動液体TOC測定装置に変更でき、その逆も同様です。

References:

EN 13137 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments
EN 15936: Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion

この資料に記載している内容は、発行時点の内容であり、情報は変更される場合があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書に優先する場合があります。