

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-178902

(P2019-178902A)

(43) 公開日 令和1年10月17日(2019. 10. 17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G O 1 N 31/00 (2006.01)	G O 1 N 31/00 D	2 G O 4 2
G O 1 N 31/12 (2006.01)	G O 1 N 31/12 A	
G O 1 N 33/18 (2006.01)	G O 1 N 31/00 B	
	G O 1 N 33/18 B	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2018-67105 (P2018-67105)	(71) 出願人	306010222
(22) 出願日	平成30年3月30日 (2018. 3. 30)		株式会社エコロ
			茨城県龍ヶ崎市佐貫町3634番地
		(74) 代理人	100123423
			弁理士 柿澤 紀世雄
		(72) 発明者	矢野 兼吉
			茨城県龍ヶ崎市佐貫町392-47
		Fターム(参考)	2G042 AA01 BA03 CA02 CB03 DA04 GA01

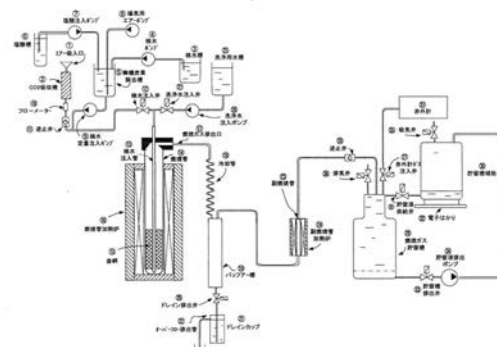
(54) 【発明の名称】 TOC計測方法及びそれに使用するTOC計測装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 検水中のTOCを正確且つ高精度に測定する方法、及びそれに適したTOC測定装置を提供する。

【解決手段】 TOC測定をするTOC測定装置の清浄化(洗浄)方法であって、TOC測定中の燃焼工程において、燃焼管内温度が650～850℃になった時点で、純水を極少量づつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して高圧水蒸気を発生させて清浄化(洗浄)することを特徴とする清浄化(洗浄)方法。前記した清浄化(「第一洗浄」ともいう。)に加えて、さらに、燃焼終了後の放冷工程において燃焼管内温度が200～600℃に低下した時点で、純水を極少量づつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して清浄化(「第二洗浄」ともいう。)することを特徴とする清浄化(洗浄)方法。さらに、該清浄化(洗浄)方法を行うに適したTOC測定装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃焼管へ検水を注入する工程、次いで燃焼ガス貯留槽又はキャリアエア貯留槽に充填された貯留水を排出することによりキャリアエアを生成する工程にしたがって、キャリアエアを流した状態で燃焼管を加熱して120～250℃に制御し、検水を乾燥させる工程、該工程で発生した蒸気は管外に排出して冷却除去する。乾燥工程終了後、燃焼管内温度を650～850℃に上昇させて乾燥した有機体炭素を加熱燃焼させる工程にしたがい、該工程で発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより燃焼ガス貯留槽に導く。次いで燃焼工程が略終了して燃焼管内温度が650～850℃に制御されている時点で、純水を極少量ずつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して高圧水蒸気を発生させて燃焼管内を清

10

浄化する工程を経て、該工程で剥離した有機体炭素を燃焼酸化させて燃焼工程を終了し、次いで燃焼管を放冷する工程、発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより燃焼ガス貯留槽に導き、次いで燃焼ガス貯留槽に貯留された全燃焼ガスを、赤外計に押し出して燃焼ガスの炭酸ガス濃度を計測する工程に従うか、又は発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより赤外計に導いて燃焼ガスの炭酸ガス濃度を計測する工程に従って実施することを特徴とする検水中のT O Cの計測方法。

【請求項 2】

燃焼管の放冷工程において燃焼管内の温度が300～600℃になった時点で、純水を極少量ずつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して更に清浄化する工程を実施することを特徴とする請求項 1 に記載された検水中のT O Cの計測方法。

20

【請求項 3】

純水の極少量とは、0.1～0.6ml／回であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された検水中のT O Cの計測方法。

【請求項 4】

複数回とは、5～80回であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された検水中のT O Cの計測方法。

【請求項 5】

一定間隔とは、5～20秒間隔であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された検水中のT O Cの計測方法。

【請求項 6】

乾燥固化・燃焼方式により検水中のT O Cを計測する方法において、T O C測定中の燃焼工程が略終了して燃焼管内温度が650～850℃に制御されている時点で、純水を極少量ずつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して高圧水蒸気を発生させることにより燃焼管内に飛散付着した有機体炭素を強制剥離させて清浄化する工程を実施することを特徴とする検水中のT O Cの計測方法。

30

【請求項 7】

燃焼管の放冷工程において燃焼管内の温度が300～500℃になった時点で、純水を極少量ずつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して更に清浄化する工程を実施することを特徴とする請求項 6 に記載された検水中のT O Cの計測方法。

【請求項 8】

検水注入管を同心円状に収納した燃焼管と、その外部には同心円状に主ヒータを敷設した構造の燃焼管加熱炉からなる燃焼部を備え、該燃焼管加熱炉によって包囲されていない突出した燃焼管部分に設けられた燃焼管入出力ブロックには、検水及び／又はキャリアエアを供給するための検水及び／又はキャリアエア供給部と、純水を供給するための純水供給部とが検水注入管へ切り替え可能に供給できるように配備されていると共に、燃焼ガス排出口が設けられており、該燃焼ガス排出口から排出した蒸気を回収するための蒸気トラップ部が連結配備されており、次いで燃焼ガス排出口から排出した蒸気以外の燃焼ガスを計測するための赤外計に連結されている構造からなるT O C計測装置において、ガス貯留槽からなるガス貯留部を蒸気トラップ部と赤外計との間に敷設するか、もしくはキャリアエアを供給するためのキャリアエア供給部の前に敷設することを特徴とする検水中のT O C

40

50

計測装置。

【請求項 9】

検水供給部には、検水中の無機体炭素を除去するための無機体炭素除去部を配備したことを特徴とする請求項 8 に記載の検水中の T O C 計測装置。

【請求項 10】

蒸気トラップ部とガス貯留部との間、もしくは蒸気トラップ部と赤外計との間に副燃焼管を備えたことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の検水中の T O C 計測装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、検水（「試料水」ともいう。）中に含有される不純物量、特に全有機体炭素（以下、「T O C」と略記する。）を計測する方法に係り、特に手を掛けず簡単に T O C 計測中に燃焼管内を効率良く清浄化して正確且つ高精度に検水中の T O C を計測する方法、及びそれに使用する T O C 計測装置に関する。

【背景技術】

【0002】

B O D（「生物化学的酸素要求量」の略。）や C O D（「化学的酸素要求量」の略。）と並び、代表的な水質指標の一つが T O C である。T O C 測定の代表的な利用／用途としては、主に製薬用水（精製水、注射用水）の管理、水道水の水質管理、および工場排水の管理があげられ、それぞれの用途に応じて T O C 測定の項目が規定されているが、これらに留まらず、環境水（雨水、河川水、地下水、湖水、池沼水、井戸水等）、洗浄水、生活排水、工業用水、下水道水、冷却水、海水等々といった種々の試料水中の T O C を、より正確に、簡便かつ安価に測定することが求められている。

【0003】

T O C 計測方法としては、燃焼酸化方式と湿式酸化方式や二段階湿式酸化方式が周知である。

U V 湿式酸化方式とは、試料水から無機体炭素（以下、「I C」と略記する。）の除去を行った後に、U V 照射によって、T O C を酸化（酸化剤の使用を含む。）させて二酸化炭素にし、その発生した二酸化炭素ガスをキャリアガスにより二酸化炭素濃度検知器へ運び、その濃度を計測するものである。（特許文献 1 参照。）

また、二段階湿式酸化方式では、有機炭素を酸化するに当たり、第一段階として、ヒドロキシラジカルを用いたベース酸化フェーズと、第二段階として、オゾン酸化による T O C 酸化フェーズという二段階からなっている。該酸化方式の特徴点は、比較的大容量の酸化が可能であり、又、反応管のダメージが無いため、塩分を含む試料水の酸化が可能となる点である。

【0004】

これに対して燃焼酸化方式は、基本的には、第一工程（全炭素量の計測工程）として、試料水を、C O₂ を除去した精製空気又は酸素と共に、酸化触媒（白金、パラジウム、酸化コバルト等々）を充填した、900～950℃に加熱した燃焼管（通常は、石英管を使用。）に送り込み、炭素含有物を二酸化炭素に酸化させて、その二酸化炭素を赤外線分光計等で測定し全炭素量を求める。次いで、第二工程（I C の除去工程）として、試料水中の I C の測定を行う、即ち、試料水に一定量の酸（塩酸、硫酸、リン酸等といった酸化触媒）を加えて、約 150℃に熱した燃焼管に送り込み、二酸化炭素に酸化させ、次にその二酸化炭素を赤外線分光計等で測定し I C 量を求める。次いで、第三工程（T O C の計測工程）として、全炭素量から I C 量を引いて全有機体炭素量とする。I C の除去工程を予め、燃焼酸化工程に先立って行うことも可能であることは無論のことである。

【0005】

この様な燃焼酸化方式を採用する T O C 測定装置としては、試料水からの I C 除去部、I C 除去後の試料水注入部、キャリアガス供給部、滴下部、触媒が充填され、600～900℃に加熱される燃焼管を備えた燃焼酸化部、C O₂ 検出器等を備えた測定部からなる

10

20

30

40

50

ものが公知である。(特許文献2参照。)

【0006】

また、特に水分量が比較的多い試料の場合に好適なT O C分析計としては、試料を燃焼酸化させる高温の燃焼酸化用筒型電気炉(酸化触媒が配備され、900℃に加熱されている筒型電気炉)の前段に、水分を気化する温度(100～150℃)に設定された水分気化用筒型電気炉を配置すると共に、同燃焼酸化用炉の後段に温度検出器を設け、水分気化用炉内で試料中の水分を水蒸気とし、温度検出器により同水蒸気の通過を検出した後、試料を燃焼酸化用炉へ送り込むようにしたT O C計が、開発されている。前記燃焼酸化用炉と水分気化用炉は、それぞれ独立した2つの炉を並べて配置しても良いし、燃焼酸化用炉だけにしてその炉内の温度を前段階においては100～150℃に設定して、水分気化用炉として利用しても良いことが記載されている。(特許文献3参照。)

10

【0007】

上記した燃焼酸化方式は、一段直接燃焼方式、乾燥・燃焼二段方式と呼べるT O C計測装置に関するものであるが、いずれのT O C計測装置にあっても、依然として酸化触媒が必要であり用いられているところから、価格的に高価にならざるを得ない。

【0008】

さらに、画期的なT O C計測装置及びT O C計測方法として、本発明者により初めて「乾燥固化・燃焼方式」と称されるものが開発された。この乾燥固化・燃焼方式のT O C計測方法は、概略的にはまず乾燥炉兼燃焼炉を120～250℃に加熱し、検水を導入して水分を蒸発させて、固化させる。その後、炉内を650～850℃まで加熱し、乾燥固化した有機物からCO₂を発生させ、赤外線分析計(N D I R)で測定するというものであるが、具体的に記載すると以下のようなT O C計測装置及びT O C計測方法である。

20

【0009】

「乾燥固化・燃焼方式」による検水中のT O C測定装置とは、検水注入管を同心円状に収納した燃焼管と、その外部には同心円状に主ヒータを敷設した構造の燃焼管加熱炉からなる燃焼部を備え、該燃焼管加熱炉によって包囲されていない突出した燃焼管部分に設けられた燃焼管入出力ブロックには、検水及び／又はキャリアエアを供給するための検水及び／又はキャリアエア供給部と、純水を供給するための純水供給部とが検水注入管へ切り替え可能に供給できるように配備されていると共に、燃焼ガス排出口が設けられており、該燃焼ガス排出口から排出した蒸気を回収するための蒸気トラップ部が連結配備されており、次いで燃焼ガス排出口から排出した蒸気以外の燃焼ガスを計測するための赤外計に連結されている構造からなるT O C測定装置をいう。

30

【0010】

「乾燥固化・燃焼方式」による検水中のT O C測定方法とは、燃焼管へ検水を注入する工程、燃焼ガス貯留槽に充填された貯留水を排出することによりキャリアエアを生成する工程、キャリアエアを流した状態で燃焼管を加熱して120～250℃に制御し、検水を乾燥させる工程、該工程で発生した蒸気は管外に排出して冷却除去する。乾燥工程終了後、燃焼管内温度を650～850℃に上昇させて乾燥した有機体炭素を加熱燃焼させる工程、燃焼工程が略終了して燃焼管内温度を650～850℃に制御した後、燃焼工程を終了し、燃焼管を放冷する工程、発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより赤外計に導いて燃焼ガスの炭酸ガス濃度を測定する工程を実施することからなる検水中のT O Cの計測方法をいう。

40

【0011】

該方式では、乾燥固化した有機物を燃焼させるため検水を従来の100～1000倍多量に注入でき、低濃度でも高精度に測定できる。また、発生したCO₂は濃度がより高いため、検出に使用する赤外線分析計(N D I R)は低感度のもので対応でき、燃焼管も高価な石英ではなくステンレスを使用している為、装置の価格も非常に低く抑えられるという経済的な利点がある。この他にも副燃焼管を設けているため、乾燥工程で低沸点の揮発性有機化合物が発生した場合には、ここで再度燃焼させて測定できるという特徴点も有している。(特許文献4参照。)

50

【0012】

しかしながら、上記特許文献4に記載された乾燥固化・燃焼方式のTOC計においては、検水中の有機物は、水分を蒸発乾燥してから燃焼させるため、燃焼性が良く検出率も92%以上に達しているが、測定を何度も繰返していると燃焼管の低温部に不検出のTOC成分が段々附着してきて、次の測定に影響を与えるようになる。その為、低温部に附着した不検出有機体炭素成分を洗浄除去して清浄化しなければ正しい測定が出来なくなるという問題点があった。この問題点は、燃焼酸化方式を採用する全てのTOC測定装置において、多かれ少なかれ惹起してくる不可避免的な課題である。

【0013】

そのため、従来では、正確な測定をする為に、一般的な蒸気洗浄（100℃程度の蒸気）を行ったり、或いは燃焼管を測定終了毎に分解洗浄してから、次の測定を行っていた。しかし、一般的な蒸気洗浄（100℃程度の蒸気）では、低温部に附着した不検出TOC成分の洗浄除去は、不完全にならざるを得ず不十分なものであった。また、分解洗浄にあっては、簡単には出来ず時間もかかり、簡便に連続測定する目的からも外れるものであった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、従来から行われているような、検水中に含有されるTOCを乾燥固化・燃焼方式により測定するTOC計測装置において、測定終了毎に不十分な蒸気洗浄（100℃程度の蒸気）を行うのではなく、或いは燃焼管を分解洗浄することなく、特に手を掛けず簡便に燃焼管内を効率良く清浄化することにより正確且つ高精度なTOC測定を可能にするTOCの計測方法に係り、及びそれに使用するTOC計測装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、下記の（1）～（11）のTOC計測装置における燃焼管の清浄化方法、特に燃焼管を清浄化することにより正確且つ高精度なTOC計測を達成するTOCの計測方法、並びにそれに使用するTOC計測装置を提供するものである。即ち、

（1）燃焼管へ検水を注入する工程、次いで燃焼ガス貯留槽又はキャリアエア貯留槽に充填された貯留水を排出することによりキャリアエアを生成する工程にしたがって、キャリアエアを流した状態で燃焼管を加熱して120～250℃に制御し、検水を乾燥させる工程、該工程で発生した蒸気は管外に排出して冷却除去する。乾燥工程終了後、燃焼管内温度を600～850℃に上昇させて乾燥した有機体炭素を加熱燃焼させる工程にしたがい、該工程で発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより燃焼ガス貯留槽に導く。次いで燃焼工程が略終了して燃焼管内温度が600～850℃に制御されている時点で、純水を極少量ずつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して高圧水蒸気を発生させて燃焼管内を清浄化する工程を経て、該工程で剥離した有機体炭素を燃焼酸化させて燃焼工程を終了し、次いで燃焼管を放冷する工程、発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより燃焼ガス貯留槽に導き、次いで燃焼ガス貯留槽に貯留された全燃焼ガスを、赤外計に押し出して燃焼ガスの炭酸ガス濃度を計測する工程に従うか、又は発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより赤外計に導いて燃焼ガスの炭酸ガス濃度を計測する工程に従って実施することを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

（2）燃焼管の放冷工程において燃焼管内の温度が300～600℃になった時点で、純水を極少量ずつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して更に清浄化する工程を実施することを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

【0016】

（3）純水の極少量とは、0.1～0.6ml／回であることを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

（4）複数回とは、5～50回であることを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

10

20

30

40

50

(5) 一定間隔とは、5～20秒間隔であることを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

(6) 乾燥固化・燃焼方式により検水中のTOCを計測する方法において、TOC測定中の燃焼工程が略終了して燃焼管内温度が650～850℃に制御されている時点で、純水を極少量、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して高圧水蒸気を発生させることにより燃焼管内に飛散付着した有機体炭素を強制剥離させて清浄化する工程を実施することを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

(7) 燃焼管の放冷工程において燃焼管内の温度が300～600℃になった時点で、純水を極少量、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して更に清浄化する工程を実施することを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

10

【0017】

(8) 検水注入管を同心円状に収納した燃焼管と、その外部には同心円状に主ヒータを敷設した構造の燃焼管加熱炉からなる燃焼部を備え、該燃焼管加熱炉によって包囲されていない突出した燃焼管部分に設けられた燃焼管入出力ブロックには、検水及び／又はキャリアエアを供給するための検水及び／又はキャリアエア供給部と、純水を供給するための純水供給部とが検水注入管へ切り替え可能に供給できるように配備されていると共に、燃焼ガス排出口が設けられており、該燃焼ガス排出口から排出した蒸気を回収するための蒸気トラップ部が連結配備されており、次いで燃焼ガス排出口から排出した蒸気以外の燃焼ガスを計測するための赤外計に連結されている構造からなるTOC計測装置において、ガス貯留槽からなるガス貯留部が、蒸気トラップ部と赤外計との間に敷設されているか、もしくはキャリアエアを供給するためのキャリアエア供給部の前に敷設されていることを特徴とする検水中のTOC計測装置にある。

20

(9) 検水供給部には、検水中の無機体炭素を除去するための無機体炭素除去部を配備したことを特徴とする検水中のTOC計測装置にある。

(10) 蒸気トラップ部とガス貯留部との間に、もしくは蒸気トラップ部と赤外計との間に副燃焼管を備えたことを特徴とする検水中のTOC計測装置にある。

【発明の効果】

【0018】

本発明の検水中のTOCの計測方法、特にTOC計測中において燃焼管を清浄化する工程を実施するTOCの計測方法は、TOC計測中に、即ち、TOC計測中の燃焼工程が略終了して燃焼管内温度が600～850℃、好ましくは700～850℃になった時点で、純水（「ゼロ水」ともいう。）を燃焼管内に注入すると高圧水蒸気を発生させるので燃焼管内に飛散付着した未燃焼有機体炭素を強制剥離させて清浄化する（「計測中清浄化」という。）のである。また、該計測中清浄化工程に加えて、燃焼終了後の放冷工程において燃焼管内の温度が300～600℃、好ましくは400～500℃になった時点で、純水を燃焼管内に注入することにより高圧水蒸気を発生させて燃焼管内を清浄化する工程（「計測後清浄化工程」という。）を実施すると、燃焼管内のさらなる十分な清浄化が達成される。その為、従来のように低温水蒸気による効率の悪い洗浄や、測定が終了する毎に燃焼管をその都度分解洗浄するといった面倒がなく、手間を掛けず簡便に燃焼管内を非常に効率良く清浄化することが可能になる。

30

40

【0019】

また、本発明のTOCの計測方法における計測中清浄化にあっては、650～850℃の燃焼管内に注入された洗浄水は、高圧水蒸気を発生するので、この蒸気により燃焼管内に飛散付着した未燃焼有機体炭素は強制剥離、燃焼するため、発生燃焼ガスは正規燃焼と同様に、ガス貯留後、赤外計により計測、記録される為、より正確且つ精度の高い(CO₂発生理論値に対する回収率95%以上が確認されている。)計測が可能となる。

【0020】

その為、計測中清浄化を行うだけでも初期の目的は十分に達成可能なものであるが、計測中清浄化に加えて計測後清浄化を行う、即ち、燃焼が終了した放冷工程の300～600℃の燃焼管内に純水を注入して実施する計測後清浄化工程では、注入した純水は同様に高

50

圧水蒸気を発生するので、この蒸気により更に燃焼部の清浄化が図られ、残留物汚染の防止ができる。

したがって、本発明の検水中のT O Cの計測方法における燃焼管の清浄化方法は、「計測中清浄化工程」及び／又は「計測後清浄化工程」というT O C計測中に実施されて完結する簡便なものであるので、そのT O C計測の終了後、続けて次のT O C計測をすることができ、前計測時の汚れによる影響を最小限にすることができるため、正確且つ高精度の連続計測が可能であるという格別顕著な効果を達成するものであります。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明のT O C測定装置の構成図。

10

【図2】本発明の他の態様によるT O C測定装置の構成図。

【図3】本発明のT O C測定装置の計測特性図。

【図4】本発明のT O C測定装置の測定残留度の確認結果図。

【図5】従来の基本的なT O C測定装置の構成フロー図。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を詳細に説明する。

T O C計測装置において、測定終了毎に燃焼管を分解洗浄した後、次の測定を行えば、正確な測定ができるが、この分解洗浄は簡単には出来ず時間もかかる。その為、測定中に燃焼管内を洗浄できれば良いことに着目して、試行錯誤を繰り返した結果、本発明を知見し完成に至ったものである。

20

例えば、燃焼が高温600～850℃、例えば800℃中に、検水導入管から純水を1回当たり0.3～0.5ml、例えば0.5ml導入すると、即時に下記の容量の高温蒸気が発生する。

$$22400\text{cc} \times (0.5 / 18) \times \{ (800 + 273) / 273 \} \\ = 2445\text{cc}$$

約800℃の高温蒸気が、燃焼管内9を清浄化しながら、燃焼ガス排出口（図1の12）より勢いよく排出されていく。これを30～50回程、5～10秒毎に繰返すと燃焼管内の温度の低いところに付着した未燃焼のT O C成分（実験によると5%以下の少量。）を強制剥離して完全に洗い出すことができ、分解洗浄したようにT O C成分の附着物や燃焼残渣がなくなり、次の測定に残留物汚染の影響による測定値のプラス誤差は無くなった。

30

【0023】

測定中に燃焼管低温部にT O C成分が附着すると、測定結果として、その分検出率が低下することになる。測定中に高温洗浄してもT O C成分が燃焼しないで排出されれば、検出率は同様に低くなる。当然、測定終了後に高温洗浄しても同様になる。

この為、測定中の高温洗浄において、出来るだけ洗浄水導入量の1回当りを少なくして、即ち、0.1～0.7ml／回、好ましくは0.1～0.5ml／回、より好ましくは0.1～0.3ml／回、最も好ましくは0.1～0.2ml／回にして、発生蒸気量を減少させ、蒸気中に混入したT O C成分を燃焼し易くした。

【0024】

40

洗浄回数も、5～20秒間隔、好ましくは5～15秒間隔、より好ましくは5～10秒間隔で、5～80回、好ましくは10～60回、より好ましくは30～50回と増やした。これにより低温部附着有機体炭素の燃焼によりかなりのCO₂の発生がみられた。（図2参照。）

しかし、この高温洗浄中の燃焼ガス流量は、純水導入時は高流量になり、すぐに逆流量になったりして、脈動が激しく一定になっていない。その為、測定中の高温蒸気発生時のキャリアガス流量変動による測定誤差を無くす必要があった。

【0025】

これまでのT O C測定では、検水の全量を一定のキャリアガスで燃焼させて、標準液のCO₂発生理論値と換算して検水のT O C値を決めている。

50

その為、キャリアガス流量が一定でなければ、正しい測定は出来ない。

【0026】

これまでのTOC計は、測定毎に高温洗浄をしなければ、コンタミが残り、次の測定値は、高めの不正確となる。

このため高温洗浄は、洗浄水導入量が0.5ml/回×10回位だと、洗浄効果はかなり高いが、検出率がかなり低くなる。検出率の低下をできるだけ少なくするため、1回当たりの洗浄水導入量を少なくして、その分洗浄回数を多くする。例えば、0.3ml/回×30回にすると、検出率は高くなる。

洗浄水導入量が少なくても多くても、赤外計を通過する燃焼ガスは一定で有ることが前提の積分法CO₂測定では高温洗浄での正しい測定は出来ない。

10

【0027】

この為、高温洗浄しても正確な測定ができる本発明のガス貯留システム(図1、図2参照。)のように、燃焼ガスを全量、ガス貯留槽に導入して、ガス貯留槽内のCO₂測定をして、ガス貯留槽の容量から総発生CO₂量を求め、検水のTOC値に換算する方式で、初めて精度の良い測定ができることを見出した。本発明のガス貯留システム(図1、図2参照。)は、ガス貯留槽を任意の測定部位に設置することができるが、ガス貯留槽からなるガス貯留部は、蒸気トラップ部と赤外計との間に敷設するか、もしくはキャリアエアを供給するためのキャリアエア供給部の前に敷設する態様にするのが、操作上から推奨される。

この方式では、ガス貯留槽下部の貯留液排出ポンプの吸引力により、キャリアガス流量が決まる為、フローメータ、レギュレータ、コンプレッサーも必要ない。

20

【0028】

以下に本発明のTOC計測装置を図1に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明のTOC計測装置は、検水注入管13を同心円状に収納した燃焼管14と、その外部には同心円状に主ヒータを敷設した構造からなる燃焼部を備え、該燃焼管14の一方には、検水及び/又はキャリアエアを供給するための検水及び/又はキャリアエア供給部と、純水を供給するための純水供給部とが検水注入管13へ切り替え可能に供給できるように配備されており、該燃焼管14の他方には、燃焼ガス排出口17から排出した蒸気を回収するための蒸気トラップ部が配備されており、次いで燃焼ガス排出口17から排出した蒸気以外の燃焼ガスを計測するための赤外計37に連結されている構造からなるTOC測定装置において、ガス貯留槽29からなるガス貯留部が蒸気トラップ部と赤外計37との間に敷設されていることを特徴とするものである。

30

【0029】

本発明のTOC計測装置において、最も特徴とするガス貯留部を設ける方式は、測定中の高温蒸気による洗浄時のキャリアガス流量変動による測定誤差を無くす方式であり、「燃焼ガス貯留方式」というものである。

図1において、ガス貯留部では、燃焼ガス貯留槽29に満たされた貯留液(水)をその下部に設けられた貯留液排出管より貯留液排出弁33、貯留液排出ポンプ34を経由して貯留槽補助槽30の上部に搬送する。貯留槽補助槽30の下部に設けられた貯留液供給管より貯留液供給弁31を経由して貯留槽29の上部に貯留液を供給する。貯留槽補助槽30の底部には電子はかり32が配備され、搬送された貯留液の増減を刻々記録する。

40

例えば、測定中に、注入量0.1ml/回×60回を5秒ごとに行うと、300秒(5分)の洗浄時間になる。この間、測定の要であるキャリアガスの安定が出来ずに脈動状態となり、キャリアガス一定の下、赤外計指示値濃度を面積法で求める測定に誤差が発生する。このため、このようなキャリアガス流量変動による測定誤差をなくす目的で創意工夫した結果、到達したのがこの「燃焼ガス又はキャリアガス貯留方式」である。

【0030】

従来のガスレギュレータは、汚れに弱く、すぐに動作不良になる。また、高価である。従来のフローメータも、埃や汚れで動作が不安定になり、誤表示する。通常品では、刻々の

50

流量の表示、制御が出来ない。高級品は、フローメータ位置センサー等により、表示、制御できるが誤差が大きい。

これに対して、本発明の「燃焼ガス又はキャリアガス貯留方式」を使用して実施すると、ガスレギュレータやフローメータのようにガス経路が極細管ではなく、通常の配管 4～5 mm の内径なので、汚れや埃に強く記録が安定してできる。また、流量の刻々を管理でき、しかも、その出力により貯留槽排出ポンプを制御することにより流れを一定に保つことが出来る。

【0031】

ガス貯留部を設けた本発明の T O C 測定装置を用いることにより、純水導入量の多少、即ち、発生蒸気量の多少に拘らず、格別高度な測定技能を要求されることなく容易に、正確且つ高精度の計測が可能になった。

また、本発明の T O C 計測装置は、これに加えて蒸気トラップ部からガス貯留部に至るまでに副燃焼部を設けている。こうすることにより、燃焼過程で発生した不完全燃焼ガス等は、副燃焼部にて完全燃焼されるので、更に精度の良い測定ができる。

【0032】

検水供給部は、検水槽 3、検水ポンプ 4、及び検水定量注入ポンプ 9 から構成されており、検水の一定量を、検水注入弁 1 2 及び検水注入管 1 4 を経由して燃焼管 1 4 に供給する機能を果たす。

【0033】

検水中の I C 成分を予め除去したい場合には、検水槽 3 と検水定量注入ポンプ 5 との間に I C 除去部を配備する。

I C 除去部は、検水槽 3 から検水ポンプ 4 により搬送されてきた検水を収容し、検水から I C 成分の除去処理を行う為の無機炭素除去槽 5、検水を酸性化する為の酸、例えば、塩酸を無機炭素除去槽 5 へ塩酸注入ポンプ 7 により供給する為に貯留しておく為の塩酸槽 6 と、無機炭素除去槽 5 中の CO_2 を除去する為の曝気用エアポンプ 8 から構成されており、検水中の I C 成分を二酸化炭素ガスとして除去する機能を果たす。

【0034】

キャリアガス供給部は、エアー吸入口 1、エアーから CO_2 を吸収除去する為の CO_2 吸収槽 2、フローメータ 1 0 及び逆止弁 1 1 から構成されており、ここから供給されるキャリアガスは、燃焼酸化に必要な酸素を供給し、燃焼により発生した CO_2 ガスを測定部へ移送し、更に、測定装置内及びガス流路を清浄化する役割を果たす。

【0035】

純水（「洗浄水」ともいう。）供給部は、洗浄用水槽 2 5 及び洗浄水注入ポンプ 2 6 から構成されており、洗浄水は洗浄水注入ポンプ 2 6 により洗浄水注入弁 2 7 を経由して検水注入管 1 3 により燃焼管 1 4 に供給される。

【0036】

燃焼部は、検水注入管 1 3 及びその外部には突沸や飛散を防ぐ為の突沸防止材、例えば、金網 1 5 等を同心円状に収納した燃焼管（ステンレス 3 0 4 製）1 4 と、該燃焼管 1 4 の外部には同じく同心円状に主ヒータを敷設した構造の燃焼管加熱炉 1 6 から構成されており、6 0 0～8 5 0℃に加熱される。燃焼管は、耐熱性耐腐食性を考慮してステンレス製で、内径 2 0～6 0 mm の任意の範囲で、通常 3 0 mm であり、高さ 1 0～4 0 c m の任意の範囲で、通常 1 5～3 0 c m が好ましい。

該燃焼管加熱炉 1 6 によって包囲されていない突出した燃焼管部分に設けられた燃焼管入出力ブロックには、検水及び／又はキャリアエアを供給するための検水及び／又はキャリアエア供給部と、純水を供給するための純水供給部とが検水注入管 1 3 へ切り替え可能に供給できるように連結配備されていると共に、燃焼ガス排出口 1 7 が設けられており、該燃焼ガス排出口 1 7 から排出した蒸気を回収するための蒸気トラップ部が連結配備されている。

【0037】

蒸気トラップ部は、燃焼ガス排出口 1 7 から排出した蒸気を回収するための装置部位であ

10

20

30

40

50

り、冷却管 18、バッファ槽 19、ドレイン排出弁 20、ドレインカップ 21、オーバーフロー排出管 22 等から構成されている。

【0038】

次いで燃焼ガス排出口 17 から排出した蒸気以外の燃焼ガスは、蒸気トラップ部を経て後、副燃焼管 23、逆止弁 28 を経由してガス貯留部に導かれる。

ガス貯留部は、計測中に発生してきた全燃焼ガスを貯留しておくための装置部位であり、燃焼ガス貯留槽 29 中の貯留液は、ガス貯留槽 29 の横下部に設けられた貯留液排出弁 33 を通して貯留液排出ポンプ 34 により補助貯留槽 30 に移送することによりガス貯留槽 29 中に燃焼ガスを貯留できるように設計されている。ガス貯留槽の容量は、4～12 L の任意の範囲で、通常は 6 L で対応できる。通常はパイプ状で、その内径は 5～30 cm の範囲で対応でき、通常 10 cm で、高さは任意に設定できるが、測定規模を考慮して 50～120 cm、好ましくは 80～120 cm の範囲が好適に用いられる。

その他、逆止弁 28、排気弁 36、電子はかり 32、吸気弁 35、補助貯留槽 30、貯留液供給弁 31、等々から構成されている。

燃焼ガス貯留槽 29 は、赤外計ガス注入弁 27 を経て赤外計 37 に連結されている。燃焼ガス貯留槽 29 に貯留された全燃焼ガスを赤外計 37 に押し出し、燃焼ガスの CO_2 濃度を測定する。

【0039】

検水、洗浄水（「純水」ともいう。）、貯留液、キャリアエア（「キャリアガス」ともいう。）、或いは燃焼ガス等々の取り出し、供給、或いは配布等の為の流路は、慣用のパイプ、ホースを使用する。通常は、装置部位の熱、温度等を考慮して使用材料を調整する。ステンレス、アルミといった耐熱性金属製パイプ、又は、ポリエステル、ポリエチレンのような熱可塑性樹脂製、或いは耐熱性樹脂製のホース、パイプが使用できる。ホース、パイプの口径（内径）は、0.3～8.0 mm 程度のものが適切に使用できる。

【0040】

以下に、図 1 における「（燃焼）ガス貯留システム」を使用した測定手順を説明する。

・測定開始前

燃焼管 14 の温度、120℃以下。

燃焼ガス貯留槽 29 は満水、重量（W1）を計る。

1. 燃焼管 14 の温度を、600℃にセットする。
2. 検水槽 3 の検水を無機炭素除去槽 5 に検水ポンプ 4 で 100 ml 注入する。
3. 2 mol 塩酸を塩酸注入ポンプ 7 で無機炭素除去槽 5 へ 1 ml 注入する。
4. 曝気用エアポンプ 8 で無機炭素除去槽 5 内を 90 秒間、曝気する。
5. 無機炭素除去後、検水を検水定量注入ポンプ 9 で 5 ml 燃焼管 14 に注入する。
6. 燃焼管 14 は、乾燥温度 250℃へ上昇。
7. 貯留槽排出ポンプ 34 を作動、100 ml / 分で作動。

フローメータ 10 でキャリアガス約 100 cc / 分を確認。

燃焼ガス貯留槽 29 の水位低下。

8. 燃焼管 14 の温度 600℃へ上昇。
9. 測定開始 50 分後に燃焼管 14 の洗浄開始（5 秒間隔で、0.1 ml / 回、60 回・・・5 分間洗浄）。
10. 測定終了、燃焼管 14 の温度は 2 分間 600℃に保つ。

貯留槽排出ポンプ 34 の作動停止。

11. 燃焼ガス貯留槽 29 の重量を計る。（W2）

12. 測定終了後の高温蒸気洗浄を行う。

5 分間隔で、0.4 ml / 分注水、20 回（100 秒間洗浄）。

13. 燃焼管 14 温度低下へ。

14. 燃焼ガス貯留槽 29 へ補助貯留槽 30 から水を満水まで入れる。

この時、燃焼ガス貯留槽 29 より排出される炭酸ガス濃度を

赤外計 37 で計測する。

15. 検水の TOC 値は、 $Y = (x \times (W1 - W2) \times 18) / (S \times 22400)$ となる。

(Y は TOC 濃度 [mg/l]、x は炭酸ガス濃度 [ppm]、W は重量 [g]、S は容積 [ml] である。)

本発明の CO₂ 濃度の測定法は、ガス貯留槽に導入されたキャリアガスの量と、ガス貯留槽から排出されるときに測定する赤外計による炭酸ガス測定方法なので、測定中のキャリアガス流動変動は、測定値に誤差を与えない

【0041】

本発明の TOC 計測装置における計測操作フローを、図 1 に基づいて説明したが、図 1 の TOC 計測装置は、ガス貯留部を赤外計の直前に敷設して実施する「ガス（燃焼ガス又はキャリアガス）貯留方式」の一態様（「燃焼ガス貯留方式」と称する。）である。本発明はこれに限定されるものではない。他の態様としては、図 2 に記載されているように、ガス貯留部を CO₂ 吸収槽 2 の直前に連結／敷設して実施すること（「ガス（燃焼ガス又はキャリアガス）貯留方式」の一態様であり、「キャリアガス貯留方式」と称する。）により、ガス貯留部から安定にキャリアガスを生成／供給して同様に実施することができる。

1. キャリアエアの生成工程

(1) キャリアエア満水時の重量 (W1) を計る。

(2) 吸気弁を開く。予め、上部まで貯留液、例えば、水道水が充填されたキャリアエア貯留槽の貯留水（例えば、水道）を、貯留液排出弁を開き排出してキャリアエア貯留補助槽に貯留する。これによりガス貯留槽の内部には、引込みによるキャリアエアが、生成できる。

2. 燃焼管への検水注入工程

(1) 検水注入弁を開き、検水定量注入ポンプの流路を、燃焼管入出力ブロック、検水注入管を介し燃焼管に接続する。

(2) 検水定量注入ポンプを規定時間 ON し、検水を燃焼管に規定量注入する。規定量注入後、検水定量注入ポンプも閉じる。

【0042】

3. 燃焼管内検水の乾燥工程

(1) 検水注入弁を開にし、貯留液供給ポンプを ON にしキャリアエアを流した状態で、燃焼管加熱炉を ON にし燃焼管を加熱する。加熱温度は燃焼温度以下の 150℃～250℃に制御される。

(2) 乾燥過程での検水の加熱面積拡大、突沸、飛散を防ぐ目的で、燃焼管内には金網等が、設置されている。

(3) 燃焼管の加熱により発生した蒸気は、内部蒸気圧、キャリアエア等で燃焼管入出力ブロックを介し、管外に排出される。

排出された蒸気は 燃焼ガス排出口を介し、冷却管で冷却され、バッファ槽に導かれ、バッファ槽内の露結水は、計測終了後、ドレイン排出弁より排出される。

(4) 残りは、副燃焼管を介し、燃焼ガス貯留槽に導かれる。

乾燥過程で発生した炉壁の温度偏差等により、不完全燃焼ガス等は、副燃焼管で完全燃焼される。

【0043】

4. 燃焼工程

(1) 規定時間の乾燥終了後、主ヒータを制御し、燃焼管の温度を 650℃～850℃に上昇させる。

(2) 上昇温度に対応して、燃焼管内の乾燥有機物は燃焼し、燃焼ガスを発生する。
燃焼ガスは、キャリアエアにより乾燥工程と同一工程で、バッファ槽、副燃焼管を経て赤外計に導かれる。
燃焼過程で発生した炉壁の温度偏差等により、不完全燃焼ガス等は、副燃焼管で完全燃焼される。

5. 計測中清浄化（「高温蒸気洗浄」とも言う。）工程

(1) 燃焼工程の後半、燃焼がほぼ終了した時点で、純水注入ポンプ（例えば、30 ml / 分の注入ポンプ）を一定間隔（5～20秒、好ましくは10～15秒）、規定回数（5～80回、好ましくは10～60回）、寸動駆動（0.1～0.6秒、好ましくは0.1～0.4秒、より好ましくは0.2～0.3秒）させ純水を極微量（0.05～0.3 ml / 回、好ましくは0.05～0.2 ml / 回、より好ましくは0.1～0.15 ml / 回）づつ燃焼管内に注入する。

測定中の高温蒸気洗浄を行っても、TOC成分の燃焼回収率を低下させない為には、1回当たりの洗浄水量を少なくして、洗浄回数を多くする。燃焼管低温部付着未燃物を、高温燃焼管に洗い落とす程度の高温蒸気の1回当たりの洗浄水量：0.1gは、

$$0.1 \text{ g} / 18 \text{ g} \times 22,400 \times (800 + 273 \text{ }^{\circ}\text{C}) / 273 \text{ }^{\circ}\text{C} = 489 \text{ cc}$$

の蒸気を発生させる。

(2) これにより、燃焼管内には高圧水蒸気が発生し、この蒸気により燃焼管内に飛散付着した有機物が強制剥離、燃焼され、発生した燃焼ガスは、正規燃焼と同様、赤外計にて計測、記録される為、より精度の高い（CO₂発生理論値に対する回収率95%が確認されている。）計測が可能となる。

6. キャリアガス貯留槽の重量（W2）を計る。

【0044】

7. 計測後清浄化（「測定終了後の高温蒸気洗浄」とも言う。）工程

(1) 燃焼終了後、燃焼管の熱応力負荷を減らす為、燃焼管の温度が一定温度（350℃～650℃）まで低下した時点で、純水注入ポンプを一定間隔（5～15秒、好ましくは5～10秒）、規定回数（10～60回、好ましくは20～50回、より好ましくは20～30回）、寸動駆動（0.2～2.0秒、好ましくは0.4～1.8秒、より好ましくは0.6～1.6秒）させ、純水を0.1～1.0 ml / 回、好ましくは0.2～0.9 ml / 回、より好ましくは0.3～0.8 ml / 回、燃焼管内に注入する。

(2) これにより、更に燃焼管内部の清浄化が図られ、汚染の防止ができる。次測定時、前測定時の汚れによる影響を最小限にすることができ高精度の連続測定が可能となる。

8. 燃焼ガス濃度測定工程

(1) 燃焼管の温度低下。

(2) 燃焼ガス排出口から排出されてくる燃焼ガスは赤外計で測定開始から継続して計測する。

【0045】

前記した清浄化機能付き基本TOC計の動作フローにおいて、「計測中清浄化工程」は、正確且つより精度の高い（CO₂発生理論値に対する回収率95%以上。）計測を達成するためには、必須の清浄化工程である。このことは、本発明の「基本TOC計計測特性」をグラフにより示した図2において、第1洗浄工程（「計測中清浄化工程」のこと。）の直後に「洗浄除去物燃焼」による計測特性の小隆起が出現していることから見て明らかである。

一方、「計測後洗浄工程」は、計測中洗浄工程に付加して行うことにより、燃焼管 9 内部のより一層の清浄化を図るものであって、高精度の連続測定を可能にするものであるから、必須の洗浄工程ではない為、「計測後洗浄工程」は省くことが可能であって、何ら不都合なことは無い。このことは、本発明の「基本 T O C 計測特性」をグラフにより示した図 2 において、第 2 洗浄工程（「計測後清浄化工程」のこと。）の直後における計測特性には何ら変化が無いことから明らかである。

したがって、計測中清浄化工程と計測後清浄化工程の両方の清浄化を行うことが、T O C 測定に当たっては最も望ましい結果をもたらすものである。

計測中清浄化工程のみでも高精度な望ましい計測結果を達成できるものであるが、計測後清浄化工程のみでは高精度な連続測定が可能とはならない。

10

【実施例】

【0046】

本発明の有効性を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の設計変更が可能なのは言うまでもない。

【0047】

実施例における共通条件としては、[表 1] に示すとおりである。

【表 1】

共通条件

20

燃焼管	φ22×200
検水量	5.6ml
検水共洗い	3回
燃焼炉	500W
乾燥時間	15分
燃焼時間	40分
乾燥温度	200℃
燃焼温度	800℃
キャリア	100ml/min
洗浄	0.5s×50回 5秒間隔

30

【0048】

（注記）

- ・各測定値は、5 回測定の平均値である。
- ・ブランク値は、純水を連続 5 回測定した平均値（0.023）である。
- ・上記条件での C O₂ 発生理論値は、100mg/l → 1.045cc である。

40

〔実施例 1〕

図 1 に記載の T O C 計を用いて、[表 1] に示された共通条件の下、以下の動作手順により「計測中洗浄工程」が「有」と「無」の二通りで計測して、測定残留度を確認することにより、本発明の洗浄有効性を明らかにする。「計測後洗浄工程」は行わない。

（1）「計測中洗浄工程」が「無」の場合

検水として有機物濃度が 100mg/l の試料水を用いて、T O C 測定（「計測中洗浄工程」が「無」の場合）を下記の手順により行う。

50

1) 燃焼管への検水注入工程 ⇒ 2) キャリアエアの生成工程 ⇒ 3) 燃焼管内検水の乾燥工程 (乾燥時間 15 分) ⇒ 4) 燃焼工程 (燃焼時間 40 分) ⇒ 7) 燃焼ガス濃度測定
その結果を、図 3 の [a] に示す。

次いで、上記した検水 (有機物濃度: 100 mg/l) の TOC 測定 (「計測中洗浄工程」が [無] の場合) における測定残留物の影響を調べる為に、この TOC 計を続けて使用し、検水として純水 (有機物濃度: 0 mg/l) の規定量 (5.6 ml) を用いて、上記 (「計測中洗浄工程」が [無] の場合) と同様の動作手順により、TOC 計測を行った。その結果を、図 3 の [a] に示す。

10

【0049】

(2) 「計測中洗浄工程」が [有] の場合
検水として有機物濃度が 100 mg/l の試料水を用いて、TOC 測定 (「計測中洗浄工程」が [有] の場合) を下記の手順により行う。

1) 燃焼管への検水注入工程 ⇒ 2) キャリアエアの生成工程 ⇒ 3) 燃焼管内検水の乾燥工程 (乾燥時間 15 分) ⇒ 4) 燃焼工程 (燃焼時間 40 分) ⇒ 5) 計測中洗浄工程 ⇒ 7) 燃焼ガス濃度測定
その結果を、図 3 の [a] に示す。

20

次いで、上記した検水 (有機物濃度: 100 mg/l) の TOC 測定 (「計測中洗浄工程」が [有] の場合) における測定残留物の影響を調べる為に、この TOC 計を続けて用いて、検水として純水 (有機物濃度: 0 mg/l) の規定量 (5.6 ml) を用いて、上記と同様の動作手順 (「計測中洗浄工程」が [有] の場合) により、TOC 計測を行った。その結果を、図 3 の [a] に示す。

【0050】

図 3 の [a] の結果をみると明らかなように、「計測中洗浄工程」の [無] と [有] では、TOC の計測結果に大きな差があることが確認できる。

即ち、計測中洗浄工程 [有] の場合は、有機物濃度が 100 mg/l の検水の TOC 測定値は 1.038 cc であるから、ブランク値 (0.023 cc) を差引くと 1.015 cc であり、この値は CO_2 発生理論値; 1.045 cc の 97% に該当しており、非常に高精度の測定が出来ていることから、本発明に係る計測中洗浄方法は極めて有効性が高いことが確認できる。

30

更に、この TOC 計を続けて使用し、検水として純水 (有機物濃度: 0 mg/l) の規定量 (5.6 ml) を用いて、計測中洗浄 [有] で TOC 計測を行った測定値が、ブランク値 (0.023 cc) より僅かに 0.008 cc 高い 0.031 になっていることから見ても、残留物 (コンタミ) の影響が殆ど出ていない。

【0051】

これに対して、計測中洗浄工程 [無] の場合は、有機物濃度が 100 mg/l の検水の TOC 測定値は 1.071 cc であるから、ブランク値 (0.023 cc) を差引くと 1.048 cc であり、この値は CO_2 発生理論値; 1.045 cc より 0.003 cc 超と大きくなっていることから、計測中洗浄 [無] で TOC 測定を行ってきたことによる、残留物 (コンタミ) の影響が大きく出ていると考えられる。更に、この TOC 計を続けて使用し、検水として純水 (有機物濃度: 0 mg/l) の規定量 (5.6 ml) を用いて、計測中洗浄 [無] で TOC 計測を行った測定値が、ブランク値 (0.023 cc) より 0.1032 cc 超と大きくなっていることから見ても、同じく残留物 (コンタミ) の影響が出ていることが解る。

40

【0052】

【実施例 2】

図 1 に記載の TOC 計を用いて、実施例 1 と同様の動作手順により「計測中洗浄工程」

50

が「有」と「無」の二通りで計測して、測定残留度を確認することにより、本発明の洗浄有効性を明らかにするが、T O C測定に当たっては、先ず最初に、検水として有機物濃度が0 m g / l の純水を用いて計測を行い、次いで、このT O C計を続けて使用し、検水として有機物濃度が1 0 0 m g / l のT O C測定を行うという手順で実施した。その結果を、図3の「b」に示す。

【0053】

図3の「b」の結果をみると明らかなように、例え最初に純水を用いて計測を行うことにより、T O C計の洗浄を行ったと同様な状態になるように見えても、本願発明の技術的な特徴点である洗浄操作、即ち、純水を一定間隔、規定回数、寸動駆動させて純水を計測中の燃焼管内に注入するという洗浄操作を行っていない以上、「計測中洗浄工程」の「有」と「無」では、これに続けて行う有機物濃度が1 0 0 m g / l の検水のT O C測定結果に、依然として大きな差があることが確認できる。ということは、本願発明の技術的な特徴点である清浄化（洗浄）操作を行わない限り、未燃焼残留物は除去されることは無く、続いて行われるT O C測定結果に残留物（コンタミ）の影響を依然として及ぼすことが解る。

【0054】

〔参考例1〕

図1に記載のT O C計を用いて、実施例1と同様の動作手順により「計測中洗浄工程」が「有」と「無」の二通りで連続3回計測した。その結果を、図3の「c」に示す。

【0055】

「c」の結果をみると明らかなように、本願発明の技術的な特徴点である計測中清浄化（洗浄）操作、即ち、純水を一定間隔、規定回数、寸動駆動させて純水を極微量ずつ燃焼管内に注入するという計測中清浄化（洗浄）操作を測定毎に行っていれば、有機物濃度が1 0 0 m g / l の検水の3回連続T O C測定結果に、揺らぎが殆ど無い、即ち、測定値の高低差が極めて小さい（平均値に対して±0. 0 1）のに対して、計測中清浄化（洗浄）操作を行っていない場合には、有機物濃度が1 0 0 m g / l の検水の3回連続T O C測定結果は、揺らぎが大きい、即ち、測定値の高低差が極めて大きい（平均値に対して±0. 0 5）。しかも、T O C測定値が、計測中清浄化（洗浄）操作を測定毎に行っている場合に比べて、大きくなっている（平均値で比較して0. 0 6大きくなっている。）ということは、大きくなっている分だけ測定残留度（コンタミ）があるということになる。

測定残留度を確認することにより、本発明の計測中清浄化（洗浄）操作の有効性が明らかになった。

本願発明の計測中清浄化（洗浄）効果が高い理由は、一般的な蒸気洗浄（1 0 0 ℃程度の蒸気）の洗浄ではなく、8 0 0 ℃近くの高温の蒸気を利用することが出来ることによる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、燃焼管を測定終了毎に分解洗浄する手間を必要とせず、計測中に、即ち、燃焼工程の後半、燃焼が略終了した時点で、純水を極微量ずつ、規定回数、一定間隔で燃焼管内に注入することにより、燃焼管内に飛散付着した未燃焼のT O C成分を完全に洗い出す事が出来る、すなわち、強制剥離して、燃焼させるものであるから、極めて簡便、且つ容易に高精度のT O C計測を連続可能ならしめたものである。その為、T O C計測の測定効率及び測定精度を上げるだけでなく、省力化も向上させるので、T O C測定を必要とする全ての産業分野の発展に著しく寄与するものである、

【符号の説明】

【0057】

図1の符号の説明である。

- 1 エアー吸入口
- 2 C O ₂ 吸収槽
- 3 検水槽

10

20

30

40

50

4	検水ポンプ	
5	無機炭素除去槽	
6	塩酸槽	
7	塩酸注入ポンプ	
8	曝気用エアーポンプ	
9	検水定量注入ポンプ	
10	フローメータ	
11	逆止弁	
12	検水注入弁	
13	検水注入管	10
14	燃焼管	
15	金網	
16	燃焼管加熱炉	
17	燃焼ガス排出口	
18	冷却管	
19	バッファーク槽	
20	ドレイン排出弁	
21	ドレインカップ	
22	オーバーフロー排出管	
23	副燃焼管	20
24	副燃焼管加熱炉	
25	洗浄用水槽	
26	洗浄水注入ポンプ	
27	洗浄水注入弁	
28	逆止弁	
29	燃焼ガス貯留槽	
30	貯留槽補助	
31	貯留液供給弁	
32	電子はかり	
33	貯留槽排出弁	30
34	貯留液排出ポンプ	
35	吸気弁	
36	排気弁	
37	赤外計	
38	キャリアエア貯留槽	
39	キャリアエア貯留補助槽	
40	貯留液排出弁	
41	貯留液供給弁	
42	貯留液供給ポンプ	40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0058】

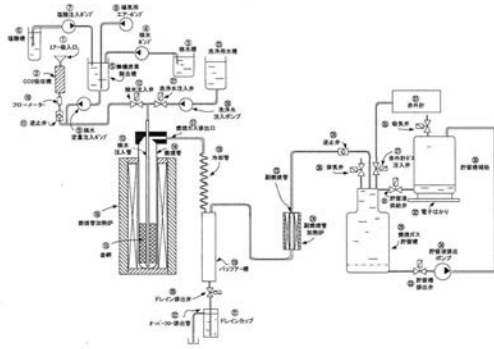
【特許文献1】特開2003-075426号公報

【特許文献2】特開2011-220734号公報

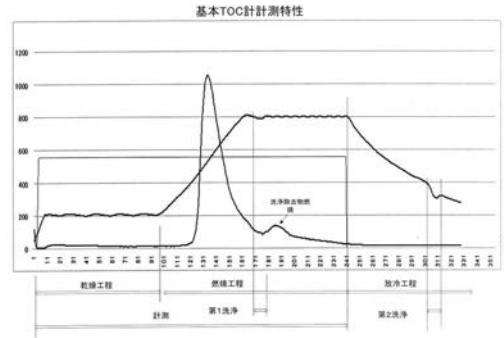
【特許文献3】特開平8-68787号公報

【特許文献4】特許第5845056号公報

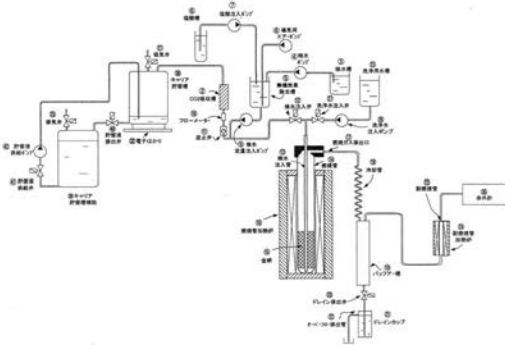
【図 1】



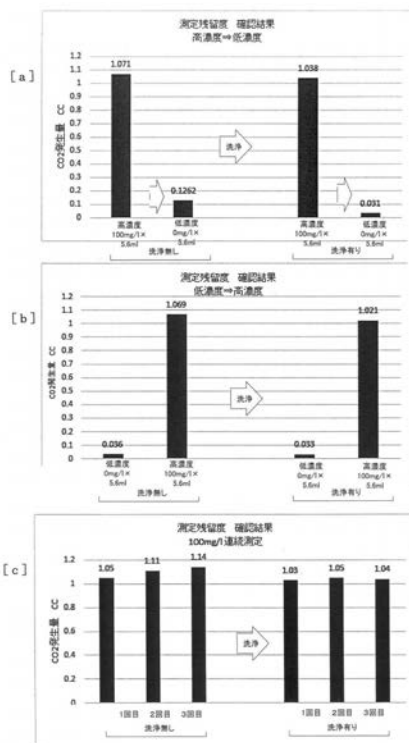
【図 3】



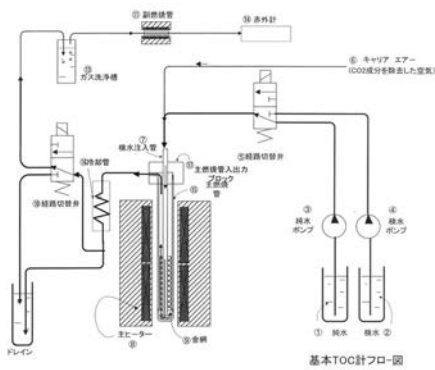
【図 2】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】平成30年8月17日(2018.8.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

(注記)

- ・各測定値は、5回測定の平均値である。
- ・ブランク値は、純水を連続5回測定した平均値(0.023)である。
- ・上記条件でのCO₂発生理論値は、100mg/l→1.045ccである。

〔実施例1〕

図1に記載のTOC計を用いて、〔表1〕に示された共通条件の下、以下の動作手順により「計測中洗浄工程」が〔有〕と〔無〕の二通りで計測して、測定残留度を確認することにより、本発明の洗浄有効性を明らかにする。「計測後洗浄工程」は行わない。

(1) 「計測中洗浄工程」が〔無〕の場合

検水として有機物濃度が100mg/lの試料水を用いて、TOC測定(「計測中洗浄工程」が〔無〕の場合)を下記の手順により行う。

1) 燃焼管への検水注入工程 ⇒ 2) キャリアエアの生成工程 ⇒ 3) 燃焼管内検水の乾燥工程(乾燥時間15分) ⇒ 4) 燃焼工程(燃焼時間40分) ⇒ 7) 燃焼ガス濃度測定
その結果を、図4の〔a〕に示す。

次いで、上記した検水(有機物濃度:100mg/l)のTOC測定(「計測中洗浄工程」が〔無〕の場合)における測定残留物の影響を調べる為に、このTOC計を続けて使用し、検水として純水(有機物濃度:0mg/l)の規定量(5.6ml)を用いて、上記(「計測中洗浄工程」が〔無〕の場合)と同様の動作手順により、TOC計測を行った。その結果を、図4の〔a〕に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

(2) 「計測中洗浄工程」が〔有〕の場合

検水として有機物濃度が100mg/lの試料水を用いて、TOC測定(「計測中洗浄工程」が〔有〕の場合)を下記の手順により行う。

1) 燃焼管への検水注入工程 ⇒ 2) キャリアエアの生成工程 ⇒ 3) 燃焼管内検水の乾燥工程(乾燥時間15分) ⇒ 4) 燃焼工程(燃焼時間40分) ⇒ 5) 計測中洗浄工程 ⇒ 7) 燃焼ガス濃度測定
その結果を、図4の〔a〕に示す。

次いで、上記した検水(有機物濃度:100mg/l)のTOC測定(「計測中洗浄工程」が〔有〕の場合)における測定残留物の影響を調べる為に、このTOC計を続けて用いて、検水として純水(有機物濃度:0mg/l)の規定量(5.6ml)を用いて、上

記と同様の動作手順（「計測中洗浄工程」が〔有〕の場合）により、T O C 計測を行った。その結果を、図 4 の〔a〕に示す。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 0】

図 4 の〔a〕の結果をみると明らかなように、「計測中洗浄工程」の〔無〕と〔有〕では、T O C の計測結果に大きな差があることが確認できる。

即ち、計測中洗浄工程〔有〕の場合は、有機物濃度が 100 mg/l の検水の T O C 測定値は 1.038 cc であるから、ブランク値 (0.023 cc) を差引くと 1.015 cc であり、この値は CO_2 発生理論値； 1.045 cc の 97% に該当しており、非常に高精度の測定が出来ていることから、本発明に係る計測中洗浄方法は極めて有効性が高いことが確認できる。

更に、この T O C 計を続けて使用し、検水として純水（有機物濃度： 0 mg/l ）の規定量（ 5.6 ml ）を用いて、計測中洗浄〔有〕で T O C 計測を行った測定値が、ブランク値 (0.023 cc) より僅かに 0.008 cc 高い 0.031 になっていることから見ても、残留物（コンタミ）の影響が殆ど出ていない。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 2】

〔実施例 2〕

図 1 に記載の T O C 計を用いて、実施例 1 と同様の動作手順により「計測中洗浄工程」が〔有〕と〔無〕の二通りで計測して、測定残留度を確認することにより、本発明の洗浄有効性を明らかにするが、T O C 測定に当たっては、先ず最初に、検水として有機物濃度が 0 mg/l の純水を用いて計測を行い、次いで、この T O C 計を続けて使用し、検水として有機物濃度が 100 mg/l の T O C 測定を行うという手順で実施した。その結果を、図 4 の〔b〕に示す。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 3】

図 4 の〔b〕の結果をみると明らかなように、例え最初に純水を用いて計測を行うことにより、T O C 計の洗浄を行ったと同様な状態になるように見えても、本願発明の技術的な特徴点である洗浄操作、即ち、純水を一定間隔、規定回数、寸動駆動させて純水を計測中の燃焼管内に注入するという洗浄操作を行っていない以上、「計測中洗浄工程」の〔有〕と〔無〕では、これに続けて行う有機物濃度が 100 mg/l の検水の T O C 測定結果に、依然として大きな差があることが確認できる。ということは、本願発明の技術的な特徴点である清浄化（洗浄）操作を行わない限り、未燃焼残留物は除去されることは無く、続いて行われる T O C 測定結果に残留物（コンタミ）の影響を依然として及ぼすことが解る。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

[参考例 1]

図 1 に記載の TOC 計を用いて、実施例 1 と同様の動作手順により「計測中洗浄工程」が「有」と「無」の二通りで連続 3 回計測した。その結果を、図 4 の「c」に示す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

図 1 の符号の説明である。

1	エアー吸入口	2	CO ₂ 吸収槽
3	検水槽	4	検水ポンプ
5	無機炭素除去槽	6	塩酸槽
7	塩酸注入ポンプ	8	曝気用エアーポンプ
9	検水定量注入ポンプ	10	フローメーター
11	逆止弁	12	検水注入弁
13	検水注入管	14	燃焼管
15	金網	16	燃焼管加熱炉
17	燃焼ガス排出口	18	冷却管
19	バッファーク	20	ドレイン排出弁
21	ドレインカップ	22	オーバーフロー排出管
23	副燃焼管	24	副燃焼管加熱炉
25	洗浄用水槽	26	洗浄水注入ポンプ
27	洗浄水注入弁	28	逆止弁
29	燃焼ガス貯留槽	30	貯留槽補助
31	貯留液供給弁	32	電子はかり
33	貯留槽排出弁	34	貯留液排出ポンプ
35	吸気弁	36	排気弁
37	赤外計	38	赤外計ガス注入弁

図 2 の符号の説明である。

2	CO ₂ 吸収槽	4	検水ポンプ
3	検水槽	6	塩酸槽
5	無機炭酸除去槽	8	曝気用エアーポンプ
7	塩酸注入ポンプ	10	フローメーター
9	検水定量注入ポンプ	12	検水注入弁
11	逆止弁	14	燃焼管
13	検水注入管	16	燃焼管加熱炉
15	金網	18	冷却管
17	燃焼ガス排出口	20	ドレイン排出弁
19	バッファーク	22	オーバーフロー排出管
21	ドレインカップ		

【手続補正 9】

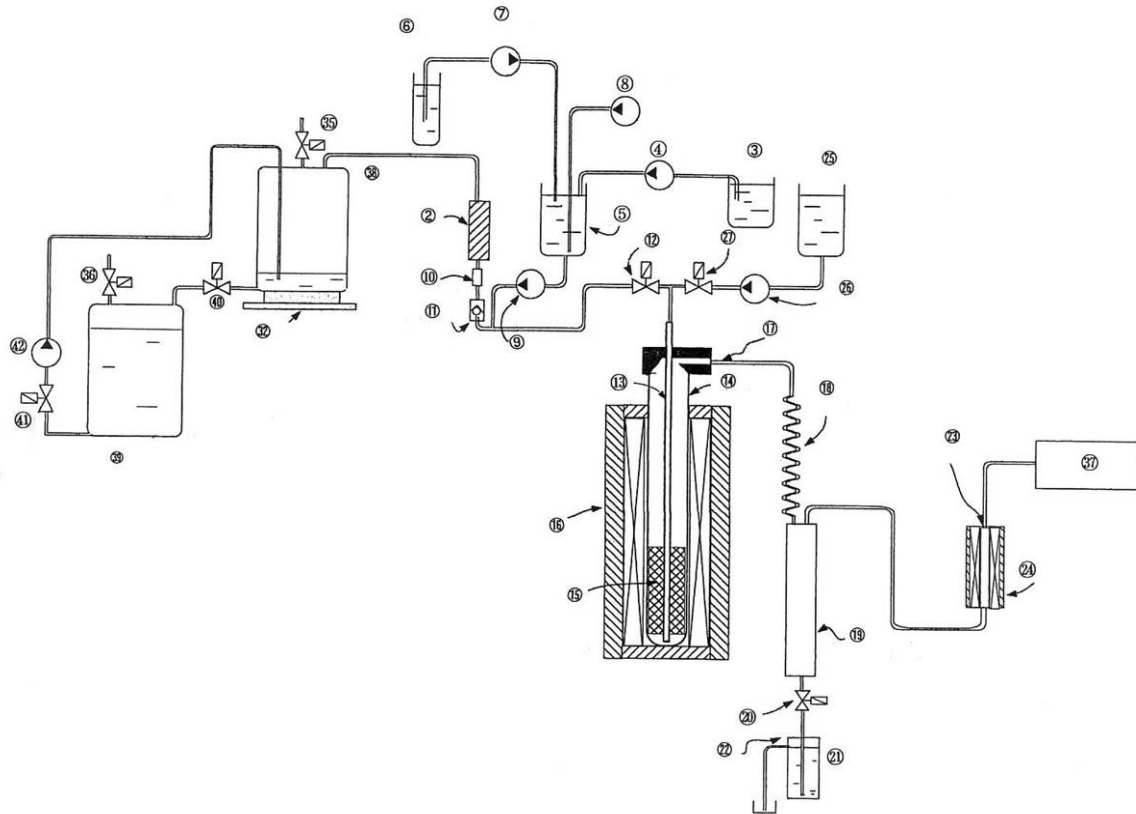
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2】



【手続補正 10】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

燃焼管の放冷工程において燃焼管内の温度が300～600℃になった時点で、純水を極

少量づつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して更に清浄化する工程を実施することを特徴とする請求項 1 に記載された検水中の T O C の計測方法。

【請求項 3】

純水の極少量とは、0.1～0.6 ml / 回であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された検水中の T O C の計測方法。

【請求項 4】

複数回とは、5～80 回であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された検水中の T O C の計測方法。

【請求項 5】

一定間隔とは、5～20 秒間隔であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された検水中の T O C の計測方法。

【請求項 6】

乾燥固化・燃焼方式により検水中の T O C を計測する方法において、T O C 測定中の燃焼工程が略終了して燃焼管内温度が 650～850℃に制御されている時点で、純水を極少量づつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して高圧水蒸気を発生させることにより燃焼管内に飛散付着した有機体炭素を強制剥離させて清浄化する工程を実施することを特徴とする検水中の T O C の計測方法。

【請求項 7】

燃焼管の放冷工程において燃焼管内の温度が 300～500℃になった時点で、純水を極少量づつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して更に清浄化する工程を実施することを特徴とする請求項 6 に記載された検水中の T O C の計測方法。

【請求項 8】

検水注入管を同心円状に収納した燃焼管と、その外部には同心円状に主ヒータを敷設した構造の燃焼管加熱炉からなる燃焼部を備え、該燃焼管加熱炉によって包囲されていない突出した燃焼管部分に設けられた燃焼管入出力ブロックには、検水及び／又はキャリアエアを供給するための検水及び／又はキャリアエア供給部と、純水を供給するための純水供給部とが検水注入管へ切り替え可能に供給できるように配備されていると共に、燃焼ガス排出口が設けられており、該燃焼ガス排出口から排出した蒸気を回収するための蒸気トラップ部が連結配備されており、次いで燃焼ガス排出口から排出した蒸気以外の燃焼ガスを計測するための赤外計に連結されている構造からなる T O C 計測装置において、ガス貯留槽からなるガス貯留部を蒸気トラップ部と赤外計との間に敷設するか、もしくは C O₂ 吸収槽の直前に敷設することを特徴とする検水中の T O C 計測装置。

【請求項 9】

検水供給部には、検水中の無機体炭素を除去するための無機体炭素除去部を配備したことを特徴とする請求項 8 に記載の検水中の T O C 計測装置。

【請求項 10】

蒸気トラップ部とガス貯留部との間、もしくは蒸気トラップ部と赤外計との間に副燃焼管を備えたことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の検水中の T O C 計測装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明は、下記の(1)～(10)の T O C 計測装置における燃焼管の清浄化方法、特に燃焼管を清浄化することにより正確且つ高精度な T O C 計測を達成する T O C の計測方法、並びにそれに使用する T O C 計測装置を提供するものである。即ち、

(1) 燃焼管へ検水を注入する工程、次いで燃焼ガス貯留槽又はキャリアエア貯留補助槽に充填された貯留水を排出することによりキャリアエアを生成する工程にしたがって、キ

キャリアエアを流した状態で燃焼管を加熱して120～250℃に制御し、検水を乾燥させる工程、該工程で発生した蒸気は管外に排出して冷却し、結露水是計測終了後、排出する。乾燥工程終了後、燃焼管内温度を600～850℃に上昇させて乾燥した有機体炭素を加熱燃焼させる工程にしたがい、該工程で発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより燃焼ガス貯留槽に導く。次いで燃焼工程が略終了して燃焼管内温度が600～850℃に制御されている時点で、純水を極少量づつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して高圧水蒸気を発生させて燃焼管内を清浄化する工程を経て、該工程で剥離した有機体炭素を燃焼酸化させて燃焼工程を終了し、次いで燃焼管を放冷する工程、発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより燃焼ガス貯留槽に導き、次いで燃焼ガス貯留槽に貯留された全燃焼ガスを、赤外計に押し出して燃焼ガスの炭酸ガス濃度を計測する工程に従うか、又は発生した燃焼ガスは、キャリアエアにより赤外計に導いて燃焼ガスの炭酸ガス濃度を計測する工程に従って実施することを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

(2) 燃焼管の放冷工程において燃焼管内の温度が300～600℃になった時点で、純水を極少量づつ、一定間隔を置いて、複数回、燃焼管内に注入して更に清浄化する工程を実施することを特徴とする検水中のTOCの計測方法にある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

(8) 検水注入管を同心円状に収納した燃焼管と、その外部には同心円状に主ヒータを敷設した構造の燃焼管加熱炉からなる燃焼部を備え、該燃焼管加熱炉によって包囲されていない突出した燃焼管部分に設けられた燃焼管入出力ブロックには、検水及び／又はキャリアエアを供給するための検水及び／又はキャリアエア供給部と、純水を供給するための純水供給部とが検水注入管へ切り替え可能に供給できるように配備されていると共に、燃焼ガス排出口が設けられており、該燃焼ガス排出口から排出した蒸気を回収するための蒸気トラップ部が連結配備されており、次いで燃焼ガス排出口から排出した蒸気以外の燃焼ガスを計測するための赤外計に連結されている構造からなるTOC計測装置において、ガス貯留槽からなるガス貯留部が、蒸気トラップ部と赤外計との間に敷設されているか、もしくはCO₂吸収槽の直前に敷設されていることを特徴とする検水中のTOC計測装置にある。(9) 検水供給部には、検水中の無機体炭素を除去するための無機体炭素除去部を配備したことを特徴とする検水中のTOC計測装置にある。(10) 蒸気トラップ部とガス貯留部との間に、もしくは蒸気トラップ部と赤外計との間に副燃焼管を備えたことを特徴とする検水中のTOC計測装置にある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

次いで燃焼ガス排出口17から排出した蒸気以外の燃焼ガスは、蒸気トラップ部を経て後、副燃焼管23、逆止弁28を経由してガス貯留部に導かれる。

ガス貯留部は、計測中に発生してきた全燃焼ガスを貯留しておくための装置部位であり、燃焼ガス貯留槽29中の貯留液は、ガス貯留槽29の横下部に設けられた貯留液排出弁33を通して貯留液排出ポンプ34により補助貯留槽30に移送することによりガス貯留槽29中に燃焼ガスを貯留できるように設計されている。ガス貯留槽の容量は、4～12Lの任意の範囲で、通常は6Lで対応できる。通常はパイプ状で、その内径は5～30cmの範囲で対応でき、通常10cmで、高さは任意に設定できるが、測定規模を考慮して5

0～120 cm、好ましくは80～120 cmの範囲が好適に用いられる。

その他、逆止弁28、排気弁36、電子はかり32、吸気弁35、補助貯留槽30、貯留液供給弁31、等々から構成されている。

燃焼ガス貯留槽29は、赤外計ガス注入弁38を経て赤外計37に連結されている。燃焼ガス貯留槽29に貯留された全燃焼ガスを赤外計37に押し出し、燃焼ガスのCO₂濃度を測定する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

本発明のTOC計測装置における計測操作フローを、図1に基づいて説明したが、図1のTOC計測装置は、ガス貯留部を赤外計の直前に敷設して実施する「ガス（燃焼ガス又はキャリアガス）貯留方式」の一態様（「燃焼ガス貯留方式」と称する。）である。本発明はこれに限定されるものではない。他の態様としては、図2に記載されているように、ガス貯留部をCO₂吸収槽2の直前に連結／敷設して実施すること（「ガス（燃焼ガス又はキャリアガス）貯留方式」の一態様であり、「キャリアガス貯留方式」と称する。）により、ガス貯留部から安定にキャリアガスを生成／供給して同様に実施することができる。

1. キャリアエアの生成工程

(1) キャリアエア貯留槽の満水時の重量(W1)を計る。

(2) 吸気弁を開く。予め、上部まで貯留液、例えば、水道水が充填されたキャリアエア貯留槽の貯留水（例えば、水道）を、貯留液排出弁を開き排出してキャリアエア貯留補助槽に貯留する。これによりガス貯留槽の内部には、引込みによるキャリアエアが、生成できる。

2. 燃焼管への検水注入工程

(1) 検水注入弁を開き、検水定量注入ポンプの流路を、燃焼管入出力ブロック、検水注入管を介し燃焼管に接続する。

(2) 検水定量注入ポンプを規定時間ONし、検水を燃焼管に規定量注入する。規定量注入後、検水定量注入ポンプも閉じる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

7. 計測後清浄化（「測定終了後の高温蒸気洗浄」とも言う。）工程 (1) 燃焼終了後、燃焼管の熱応力負荷を減らす為、燃焼管の温度が一定温度（350℃～650℃）まで低下した時点で、純水注入ポンプを一定間隔（5～15秒、好ましくは5～10秒）、規定回数（10～60回、好ましくは20～50回、より好ましくは20～30回）、寸動駆動（0.2～2.0秒、好ましくは0.4～1.8秒、より好ましくは0.6～1.6秒）させ、純水を0.1～1.0 ml／回、好ましくは0.2～0.9 ml／回、より好ましくは0.3～0.8 ml／回、燃焼管内に注入する。 (2) これにより、更に燃焼管内部の清浄化が図られ、汚染の防止ができる。次測定時、前測定時の汚れによる影響を最小限にすることができ高精度の連続測定が可能となる。 8. 燃焼ガス濃度測定工程 (1) 燃焼管の温度低下。 (2) 燃焼ガス排出口から排出されてくる燃焼ガスは、燃焼

ガス貯留槽に貯留する。

(3) 燃焼ガス貯留槽へ補助貯留槽から水を満水まで入れる。この時、燃焼ガス貯留槽より排出される炭酸ガス濃度を、赤外計で測定開始から継続して計測する。