



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102428362 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 25

(21) 申请号 200980158887. 4

(22) 申请日 2009. 04. 24

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2011. 10. 24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2009/058122 2009. 04. 24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02010/122655 JA 2010. 10. 28

(73) 专利权人 株式会社岛津制作所
地址 日本京都府京都市中京区西之京桑原
町 1 番地

(72) 发明人 矢幡雅人

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 肖华

(51) Int. Cl.
G01N 27/06(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2006/126296 A1, 2006. 11. 30, 说明书第
53-56 段、图 2.

US 2007/0254374 A1, 2007. 11. 01, 说明书第
14-18 段.

W0 91/13362 A1, 1991. 09. 05, 说明书第 10
页第 29-37 行以及第 11 页第 1-13 行.

CN 101184993 A, 2008. 05. 21, 全文.

US 6447725 B1, 2002. 09. 10, 说明书第 2 栏
第 6-22 行、第 4 栏.

审查员 孙昕

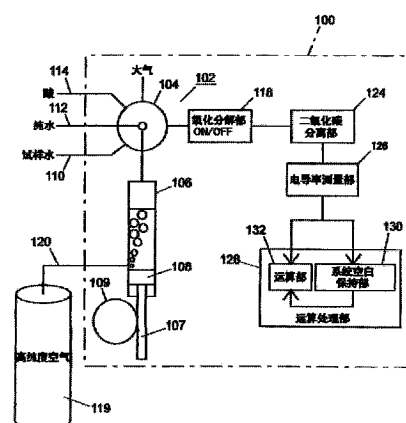
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

具有系统空白功能的总有机碳测量仪

(57) 摘要

本发明具有采集并供给试样水的试样供给部;连接于试样供给部、将从试样供给部供给的试样水中的有机物氧化并转换为二氧化碳的氧化分解部;使经过了氧化分解部的试样水中的二氧化碳移动到由脱离子水构成的测量水的二氧化碳分离部;测量来自二氧化碳分离部的测量水的电导率的电导率测量部;和根据电导率测量部的测量值算出试样水的 TOC 浓度的运算处理部。将被通气处理了的纯水经由氧化分解功能为关闭状态的氧化分解部流到试样水流路时的电导率测量部的测量值作为系统空白值。



1. 一种总有机碳测量装置,其特征在于,具有:

试样供给部,所述试样供给部采集并供给试样水,且具有对所采集的试样水进行不含二氧化碳的气体的通气处理的机构;

氧化分解部,所述氧化分解部连接于所述试样供给部,具有将从所述试样供给部供给的试样水中的有机物氧化并转换为二氧化碳的氧化分解功能,能够在进行该氧化分解功能的开启状态和不进行该氧化分解功能的关闭状态之间进行动作切换;

二氧化碳分离部,所述二氧化碳分离部具有经过了所述氧化分解部的试样水流经的试样水流路以及由脱离子水构成的测量水流经的测量水流路,在试样水流路和测量水流路之间介有气体透膜,二氧化碳能够在所述试样水流路和所述测量水流路之间移动;

电导率测量部,所述电导率测量部测量来自所述二氧化碳分离部的测量水的电导率;和

运算处理部,所述运算处理部具有系统空白保持部和运算部,所述系统空白保持部将被试样供给部采集并被通气处理了的纯水经由氧化分解功能为关闭状态的所述氧化分解部流到所述试样水流路时的所述电导率测量部的测量值作为系统空白值并予以保持,所述运算部根据试样水经由氧化分解功能为开启状态的所述氧化分解部流到所述试样水流路时的所述电导率测量部的测量值和被保持于所述系统空白保持部中的系统空白值,算出试样水的总有机碳浓度,以使所述系统空白值表示总有机碳浓度为零时的测量值,

所述运算部保持有校准线数据,该校准线数据表示所述电导率测量部的测量值和从所述试样供给部供给的试样水的总有机碳浓度的关系,

所述运算部对于测量试样水时的所述电导率测量部的测量值,应用由被保持在所述系统空白保持部中的系统空白值对所述校准线数据进行修正所得到的修正后的校准线数据,并算出该试样水的总有机碳浓度。

2. 如权利要求1所述的总有机碳测量装置,其特征在于,

所述氧化分解部具有,由使紫外线透过的材质构成且内部流过试样水的氧化用流路、以及从所述氧化用流路的外部对试样水照射紫外线的紫外线光源,

所述氧化分解功能的动作切换是通过所述紫外线光源的电源的开启/关闭的切换来进行的。

3. 如权利要求1所述的总有机碳测量装置,其特征在于,

所述氧化分解部具有,由使紫外线透过的材质构成且内部流过试样水的氧化用流路、从所述氧化用流路的外部对试样水照射紫外线的紫外线光源、以及被配置在所述氧化用流路和所述紫外线光源之间的开闭器,

所述氧化分解功能的动作切换通过所述开闭器的开闭来进行。

4. 如权利要求1所述的总有机碳测量装置,其特征在于,

所述修正后的校准线数据是将从测量值得到的校准线数据的截距移动到被保持在所述系统空白保持部中的系统空白值的数据。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的总有机碳测量装置,其特征在于,

所述试样供给部具有:

多路阀,所述多路阀至少具有与供给试样水的流路连接的端口、与供给纯水的流路连接的端口、与所述氧化分解部连接的端口、开放于大气的端口、以及与这些端口切换连接的

共同端口；

注射器，所述注射器与所述多路阀的共同端口连接，通过活塞在筒体内在上下方向上滑动而进行试样水的采集和送出；和

气体供给流路，所述气体供给流路被安装在注射器的筒体的下端部，其安装的位置是在活塞移动到下端的状态下位于活塞的上方的位置，所述气体供给流路向筒体内供给不含有二氧化碳的气体。

6. 如权利要求 5 所述的总有机碳测量装置，其特征在于，

在所述多路阀的其他的一个端口上连接有向注射器内供给用于使所采集的试样水变为酸性的酸的酸供给流路。

具有系统空白功能的总有机碳测量仪

技术领域

[0001] 本发明涉及一种测量试样水中的总有机碳量 (TOC)、总碳 (TC) 或者无机碳 (IC) 的总有机碳测量装置 (也称为 TOC 测量仪), 例如, 涉及一种通过二氧化碳分离部分离被称为纯水或超纯水的纯水少的水中所包含的有机性物质并根据电导率评估 TOC 浓度的总有机碳测量装置。

背景技术

[0002] 以制药用水、半导体制造工艺水、冷却水、锅炉水或者自来水等纯水少的水的管理为目的, 进行这些水中所包含的有机物的 TOC 测量。

[0003] 作为 TOC 测量装置, 正普及的是以下这样的 TOC 测量仪, 该 TOC 测量仪具有使用了氧化催化剂的总碳燃烧部, 将试样水中的 TOC 变为 CO_2 气体, 并通过非分散型红外分光光度计测量气相中的 CO_2 浓度。

[0004] 相对于此, 也开发有在试样水保持为液相的状态下测量 TOC 浓度的装置。在这样的液相的测量装置中, 通过氧化反应器使得试样水中的有机物转化为二氧化碳。试样水保持为液相的状态。使该试样水流经试样水流路, 通过气体透过膜使该试样水流路与测量水流经的测量水流路接触, 从而使得试样水中的二氧化碳向测量水移动。将二氧化碳所移动到了的测量水送往电导率计以对电导率进行测量。通过预先求出测量水的电导率与试样水的二氧化碳浓度的关系作为校准线, 能够根据被测量的测量水的电导率求出试样的二氧化碳浓度 (参照专利文献 1。)。

[0005] 本发明以这样的在试样水保持为液相的状态下测量 TOC 浓度的装置作为对象。

[0006] TOC 测量方法中, 需要具有测量装置自身所具有的空白值、即系统空白值。对于 TOC 测量仪, 系统空白值是将绝对没有有机碳的纯水作为试样进行测量所得到的信号。系统空白值是 TOC 测量仪的测量值的基准, 在定量测量纯水等的微量的 TOC 浓度时是必需的。

[0007] 由于在与空气接触的纯水中溶解有空气中的 CO_2 , 因此在被开放于大气的状态下, 难以得到碳无限接近零的纯水。对于具有使用了氧化催化剂的总碳燃烧部、将试样水中的 TOC 变为 CO_2 气体, 并在气相状态下测量 CO_2 浓度的现有的 TOC 测量仪, 其在装置内部使纯水汽化, 并对 TOC 进行氧化分解, 将其作为 CO_2 气体去除, 通过反复进行将所剩余的水蒸气凝结并回收的操作, 得到绝无有机体碳的纯水, 采用该纯水进行测量所得到的测量值就作为系统空白值。

[0008] 专利文献 1

[0009] W02008/047405

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 本发明作为对象的 TOC 测量装置, 其测量用的流路并不具有在使试样水汽化的同时对试样水进行氧化分解并使得剩余的水蒸气凝结的流路。要设置制备用于得到系统空白

值的空白水的流路的话,这样的流路是有别于测量系统的流路。而且,还需要纯水收集器这样的专用容器。即使设置了制备这样的空白水的流路,反复进行试样水的汽化以及氧化分解和水蒸气的凝结从而得到绝无有机体碳的纯水的操作也需要较长的时间。

[0012] 本发明的目的在于,使得在试样水保持为液相的状态下测量 TOC 浓度的装置能够通过简便的方法得到系统空白值。

[0013] 解决课题的手段

[0014] 本发明的 TOC 测量仪具有采集并供给试样水的试样供给部;连接于试样供给部、将从试样供给部供给的试样水中的有机物氧化并转换为二氧化碳的氧化分解部;使经过了氧化分解部的试样水中的二氧化碳移动到由脱离子水构成的测量水的二氧化碳分离部;测量来自二氧化碳分离部的测量水的电导率的电导率测量部;和根据电导率测量部的测量值算出试样水的 TOC 浓度的运算处理部。

[0015] 试样供给部具有对所采集的试样水进行不含有二氧化碳的气体的通气处理的机构。

[0016] 氧化分解部能够进行以下两种状态的动作切换,即进行将被供给的试样水中的有机物氧化并转换为二氧化碳的氧化分解功能的开启状态、和不进行该氧化分解功能的关闭状态。

[0017] 二氧化碳分离部具有经过了氧化分解部的试样水流经的试样水流路以及由脱离子水构成的测量水流经的测量水流路,在试样水流路和测量水流路之间介有气体透过膜,二氧化碳能够在试样水流路和测量水流路之间移动。

[0018] 运算处理部具有系统空白保持部和运算部,所述系统空白保持部将被试样供给部采集并被通气处理了的纯水经由氧化分解功能为关闭状态的氧化分解部流到试样水流路时的电导率测量部的测量值作为系统空白值并予以保持,所述运算部根据试样水经由氧化分解功能为开启状态的氧化分解部流到试样水流路时的电导率测量部的测量值和被保持于系统空白保持部中的系统空白值算出试样水的总有机碳浓度。

[0019] 对于通过氧化分解将 TOC 改变为气相 CO_2 气体来进行测量的现有的 TOC 测量仪,如果要得到绝无有机体碳的纯水的话,不得不反复多次进行汽化以及氧化分解和冷却引起的水蒸气向纯水收集器的回收。在该操作中,纯水中的被氧化分解的 TOC 变化为 CO_2 (无机碳),作为气体而气化并与载气一起被排出到系统外,但 CO_2 的一部分与被回收的纯水之间达到气-液平衡的状态,气体化的 CO_2 的一部分溶解于纯水中。尽管如此,被回收的纯水收集器的气体容积部分通过高纯度空气等的几乎不含有 CO_2 的载气而被通气,因此溶解了的 CO_2 的一部分被分配到载气中。这样,纯水的汽化以及氧化分解和回收被反复进行,纯水中的 TOC 被转换为 CO_2 而被去除,最后成为与载气中的 CO_2 分压相应的 CO_2 (无机碳)溶解于回收纯水中的纯水。历来,将该纯水的测量强度作为系统空白值。即,这样得到的系统空白值等价于对纯水进行通气处理直到再无法用载气去除 CO_2 为止并测量该处理后的纯水中的残留 CO_2 (无机碳)所得到的强度。

[0020] 如果载气中的 CO_2 浓度为零,则回收纯水中的 CO_2 通过气化以及氧化分解和回收的重复终究会变为零。但是,即便说是高纯度空气,也会含有不到 1ppm 的 CO_2 或烃等,因此系统空白强度具有某数值。

[0021] 在本发明作为对象的 TOC 测量仪中,只有在二氧化碳分离部从试样水透过气体透

过膜移动到测量水中的 CO_2 被电导率测量部检测出。因此,向试样供给部采集纯水,进行不含有 CO_2 的气体的通气处理的话,试样水中 CO_2 (无机碳) 被去除,残存在试样水中的 TOC 仅仅变成离子化了的物质。即便离子化了的 TOC 残存在试样水中,由于在氧化分解部的氧化分解功能为关闭的状态下试样水中的 TOC 保持着离子化了的状态,因此不会透过二氧化碳分离部的气体透过膜,不会向测量水移动。因此,流经试样水流路的纯水等价于完全不含有 CO_2 气体成分的纯水。

[0022] 氧化分解部的一形态为,具有有机物氧化部以及从有机物氧化部的外部对试样水照射紫外线的紫外线光源,所述有机物氧化部由透过紫外线的材质构成,且由内部流过试样水的流路构成。并且,氧化分解功能的动作切换是通过紫外线光源的电源的开启 / 关闭的切换来进行的。

[0023] 氧化分解部的其他形态为,具有有机物氧化部、从有机物氧化部的外部对试样水照射紫外线的紫外线光源、以及被配置在有机物氧化部和紫外线光源之间的开闭器,所述有机物氧化部由透过紫外线的材质构成,且由内部流过试样水的流路构成。并且,氧化分解功能的动作切换通过所述开闭器的开闭来进行。

[0024] 在运算处理部的一形态中,运算部保持有校准线数据,该校准线数据表示电导率测量部的测量值和从试样供给部供给的试样水的总有机碳浓度的关系。并且,运算处理部对于测量试样水时的所述电导率测量部的测量值,应用由被保持在系统空白保持部中的系统空白值对校准线数据进行修正所得到的修正后的校准线数据,并算出该试样水的总有机碳浓度。

[0025] 修正后的校准线数据的一个实例为,使从测量值得到的校准线数据移动,从而使得其截距变为被保持在系统空白保持部中的系统空白值。

[0026] 试样供给部的一形态为,具有:多路阀,所述多路阀至少具有与供给试样水的流路连接的端口、与供给纯水的流路连接的端口、与所述氧化分解部连接的端口、开放于大气的端口、以及切换并连接这些端口的共同端口;注射器,所述注射器与多路阀的共同端口连接,通过活塞在筒体 (シリンダ) 内在上下方向上滑动而进行试样水的采集和送出;和气体供给流路,所述气体供给流路被安装在注射器的筒体的下端部,其安装的位置是在活塞移动到下端的状态下位于活塞的上方的位置,所述气体供给流路向筒体内供给不含有二氧化碳的气体。

[0027] 为了通过试样水的通气处理去除试样水中的 CO_2 气体成分,优选为将试样水变为酸性的。因此,较理想的是,在多路阀的其他一个端口上连接有向注射器内供给用于使所采集的试样水变为酸性的酸的酸供给流路。

[0028] 发明的效果

[0029] 即便通过汽化以及氧化分解和回收的反复操作得不到不含有机碳的纯水,对一般能得到的纯水进行如高纯度空气那样的不含有二氧化碳的气体的通气处理,之后使得氧化分解部的氧化分解功能为关闭状态进行测量,由此也可以得到系统空白值。与以往那样操作繁杂且只得到少量的不含有机碳的纯水的测量相比,本发明的方法能够在任何时候且多次地进行测量,操作也简单。

附图说明

- [0030] 图 1 是概略示出一实施例的框图。
- [0031] 图 2 是示出氧化分解部、二氧化碳分离部以及电导率测量部的第 1 形态的框图。
- [0032] 图 3 是示出氧化分解部、二氧化碳分离部以及电导率测量部的第 2 形态的框图。
- [0033] 图 4 是示出氧化分解部、二氧化碳分离部以及电导率测量部的第 3 形态的框图。
- [0034] 图 5 是示出氧化分解部、二氧化碳分离部以及电导率测量部的第 4 形态的框图。
- [0035] 图 6 是示出校准线的图表。
- [0036] 符号说明
- [0037] 2 试样水流路
- [0038] 4 中间水部
- [0039] 6 测量水流路
- [0040] 8、10 气体透过膜
- [0041] 20、40 二氧化碳分离部
- [0042] 24 有机物氧化部
- [0043] 26 紫外线灯
- [0044] 27 开闭器
- [0045] 34 电导率计
- [0046] 102 试样供给部
- [0047] 104 流路切换阀
- [0048] 106 注射器
- [0049] 118 氧化分解部
- [0050] 120 气体供给流路
- [0051] 124 二氧化碳分离部
- [0052] 128 运算处理部
- [0053] 130 系统空白保持部
- [0054] 132 运算部。

具体实施方式

[0055] 图 1 是概略示出一实施例的 TOC 测量仪的图。由虚线框包围的部分意味着被收纳在 TOC 测量仪 100 的框体内的部分,虚线框的外侧则表示为框体的外部。

[0056] 在 TOC 测量仪 100 内设置有试样供给部 102。试样供给部 102 包含:由 6 端口阀或者 8 端口阀等的多路阀构成的流路切换阀 104、与阀 104 的共同端口连接的取水用的注射器 106、以及向注射器 106 内供给不含有二氧化碳的气体的气体供给流路 120。

[0057] 在阀 104 的端口之一连接有用于从 TOC 测量仪的框体的外部取得试样水的流路 110,在其他的端口连接有用于从框体的外部取得纯水的流路 112,还在另外其他的端口连接有用于从框体的外部取得酸的流路 114,所述酸是用来使被采取到注射器 106 中的试样水或者纯水变为酸性。在阀 104 的另外其他端口连接有与氧化分解部 118 相连接的流路 116。使得阀 104 的另外其他端口能够开放于大气中。

[0058] 作为酸,使用的是盐酸、硫酸、磷酸等无机酸。优选为,通过添加酸,使得注射器 106 内的试样水或者纯水的 pH 在 4 以下。

[0059] 阀 104 在定子上设置有多个端口,通过使得转子旋转进行切换,从而使得被连接于共同端口上的注射器 106 能够与某一端口接续。

[0060] 注射器 106 通过活塞 108 维持液体密封地在筒体的内部沿上下方向滑动,能够将试样水或者纯水取入注射器 106 内,进而能够取得酸。又,通过向上方向推活塞,能够通过阀 104 将所取得的试样水或者纯水从流路 116 供给氧化分解部 118。活塞 108 被安装在推杆 107 的顶端。推杆 107 通过由电动机驱动的注射器驱动部 109 来驱动,由此活塞 108 在筒体内在上下方向上滑动。

[0061] 在注射器 106 的筒体的下端部连接有气体供给流路 120,该气体供给流路 120 为了进行通气处理而将不含有二氧化碳的气体供给到注射器 106 内。连接气体供给流路 120 的位置,是在活塞 108 移动到下端的状态下处于活塞 108 的上方的位置。不含有二氧化碳的气体例如是被收容在储气瓶 119 内的高纯度空气、或者是通过填充有吸附碳酸气体的填充材的柱体而被供给的高纯度空气,但并不限于此。

[0062] 氧化分解部 118 在试样水或者纯水(以下仅说试样水的情况下也包含纯水)流经有机物氧化部的流路期间照射紫外线,试样水中的有机物被氧化分解而变成碳酸气体。

[0063] 经过了氧化分解部 118 的试样水被引导至二氧化碳分离部 124。在二氧化碳分离部 124,试样水中的碳酸气体成分通过气体透过膜移动到测量水中。经过了二氧化碳分离部 124 的试样水被废弃。

[0064] 经过了二氧化碳分离部 124 的测量水被引导至电导率测量部 126。电导率测量部 126 具有与测量水接触的电极,通过该电极检测出测量水的电导率。测量水的电导率取决于在二氧化碳分离部 124 从试样水移动到测量水中的碳酸气体成分的浓度而发生变化,因此能够根据测量水的电导率检测值求出试样水的碳酸气体成分的浓度。该碳酸气体成分是通过试样水中的 TOC 成分由氧化分解部 118 氧化分解而产生的,因此能够求出试样水中的 TOC 浓度。

[0065] 运算处理部 128 被连接于电导率测量部 126 的用于测量电导率的电极,根据电导率测量部 126 检测出的电导率计算试样水的 TOC 浓度。运算处理部 128 具有系统空白保持部 130 和运算部 132。

[0066] 系统空白保持部 130 将被采集到注射器 106 中且被通气处理了的纯水经由氧化分解功能为关闭状态的氧化分解部 118 而流入到二氧化碳分离部 124 的试样水流路时的电导率测量部 126 的测量值作为系统空白值并予以保持。

[0067] 运算部 132 根据试样水经由氧化分解功能为开启状态的氧化分解部 118 流入到二氧化碳分离部 124 的试样水流路时的电导率测量部 126 的测量值和被保持于系统空白保持部 130 中的系统空白值算出试样水的 TOC 浓度。

[0068] 对于该 TOC 测量仪,在测量系统空白值时,阀 104 被设定为取得纯水的流路 112 与注射器 106 连接,适当量的纯水、例如 3ml 的纯水被采集到注射器 106 中。进一步地,阀 104 被切换为使注射器 106 与连接有供给酸的流路 114 的端口,通过使注射器的活塞 108 进一步地后退吸入规定量的酸,调整使得纯水的 pH 为 4 以下。其后,在阀 104 被切换为注射器 106 与向大气开放的端口连接的状态下,使活塞 108 后退到下端为止。在该状态下,高纯度空气从流路 120 向注射器 106 以例如 100ml/分的流速被供给 90 秒钟,被采集到注射器 106 内的纯水被通气处理,包含于纯水中的无机碳被放出到大气中而被去除。

[0069] 通气处理结束之后, 阀 104 被切换为注射器 106 与流路 116 连接, 注射器 106 中的纯水被供给到氧化分解部 118。此时, 氧化分解部 118 变为紫外线灯关闭的状态、或者在紫外线灯和氧化分解部 118 之间介有开闭器的状态, 即便试样水通过氧化分解部 118, 也不会被照射紫外线。因此, 即使纯水中残存有离子化了的 TOC 成分, 其也不会被氧化分解, 而仍以离子状态被输送到二氧化碳分离部 124。纯水在二氧化碳分离部 124 通过气体透过膜而与测量水接触, 该测量水的电导率由电导率测量部 126 检测出。

[0070] 从图 1 的注射器 106 经由流路 116 而被供给的试样水 (包含了为纯水的情况) 被供给氧化分解部 118。接着, 示出几个氧化分解部 118、二氧化碳分离部 124 以及电导率测量部 126 的具体实例。

[0071] 在图 2 的实施例例中, 氧化分解部 118 具有有机物氧化部 24 和紫外线灯 26。有机物氧化部 24 由使紫外线透过的材质形成, 并由试样水流过其内部的流路构成。紫外线灯 26 从有机物氧化部 24 的外部对试样水照射紫外线。有机物氧化部 24 具有来自紫外线灯 26 的紫外线被照射于试样水的紫外线照射部, 在试样水流经紫外线照射部期间通过紫外线照射氧化有机物而使有机物变成二氧化碳。氧化分解功能的动作切换是通过紫外线灯 26 的电源的开启 / 关闭的切换来进行的。

[0072] 作为氧化分解部 118, 也可以如图中划线所示, 具有被设置在有机物氧化部 24 和紫外线灯 26 之间的开闭器 27。此时, 能够通过开闭器 27 的开闭来进行氧化分解功能的动作切换。

[0073] 在其他的实施例例中, 氧化分解部 118 能够做成与图 2 的实施例例相同的构成。

[0074] 通过了氧化分解部 118 的试样水被供给作为二氧化碳分离部 124 的一个实例的二氧化碳分离部 20。二氧化碳分离部 20 将中间水部 4 夹在中间, 试样水流路 2、中间水部 4 以及测量水流路 6 在上下方向上层叠并被一体化。经过了有机物氧化部 24 的试样水流到试样水流路 2 中。在中间水部 4 流入有或封入有 pH 值比试样水高的中性区域的中间水。较理想的是, 中间水部 4 成为流路且流有中间水。在测量水流路 6 中流有由脱离子水构成的测量水。试样水流路 2 和中间水部 4 通过气体透过膜 8 相接触, 中间水部 4 和测量水流路 6 也通过气体透过膜 10 相接触。作为气体透过膜 8、10, 为了维持高速测量而使用如通常所采用的多孔质膜那样的对于二氧化碳不具有选择性的膜。

[0075] 离子交换水作为脱离子水被供给到二氧化碳分离部 20 的测量水流路 6 中。离子交换水是被积存在集液槽 28 中的纯水通过泵 32 被吸引, 再经由离子交换树脂 30 被供给到二氧化碳分离部 20 的测量水流路 6 中。通过了测量水流路 6 的测量水通过作为电导率测量部 126 的电导率计 34 来测量电导率。该电导率是在二氧化碳分离部 20 从中间水移动到测量水的二氧化碳的电导率。通过了电导率计 34 的测量水返回到集液槽 28 中并被再利用。电导率计 34 可以一体设置在二氧化碳分离部 20 上, 或者可以分开构成并通过流路来连接。通过了二氧化碳分离部 20 的试样水流路 2 的试样水被排出。

[0076] 纯水或脱离子水作为中间水被供给到中间水流路 4 中。也能够将经过了离子交换树脂 30 的脱离子水作为中间水予以供给。中间水通过试样水流路侧的气体透过膜 8 与试样水接触, 还通过测量水流路侧的气体透过膜 10 与测量水接触。经过了中间水流路 4 的中间水被排出。

[0077] 图 3 是其他的实施例。作为二氧化碳分离部 124 的其他实例的二氧化碳分离部 40

被分离为试样水侧的气体交换部 40a 和测量水侧的气体交换部 40b。中间水流路被分离为试样水侧的中间水流路 4a 和测量水侧的流路 4b, 它们之间通过连接用流路连接。其他的构成与图 2 所示的结构相同。

[0078] 图 4 是为了将中间水流量与测量水流量的流量比保持为一定而使用共同的注射泵的形态的实例。二氧化碳分离部 20 在这里示出的是图 2 的实施例的结构, 但也可以如图 3 所示是被分离为试样水侧的气体交换部和测量水侧的气体交换部的结构。作为中间水和测量水, 使用的是通过相同的离子交换树脂 30 并由泵 32 供给的水。测量水从测量水流路 6 经由电导率计 34 而流过。中间水流经中间水流路 4。在中间水和测量水返回到集液槽 28 的流路上分别设置阀 48 和 50, 为了调整各自的流量, 一台注射泵 46 的两个注射器 42、44 分别连接于各流路上。使中间水和测量水流动时, 在阀 48、50 被关闭了的状态下, 中间水和测量水分别被同时吸引到注射器 42、44 中, 中间水和测量水以由各自的注射器 42、44 的内径决定的流量流动。测量结束之后, 阀 48、50 被打开, 注射器 42、44 被切换至排出方向, 由此被吸引到注射器 42、44 中的中间水和测量水返回到集液槽 28 中。

[0079] 这样, 在一台注射泵 46 上安装两个注射器 42、44, 同时吸引从中间水流路 4 排出的中间水和从测量水流路 6 排出的测量水的情况下, 通过选择注射器 42、44 的直径, 能够将中间水与测量水的流速比保持为规定的一定值。通过将中间水与测量水的流速比保持为一定, 使得从中间水向测量水的气体成分的分配比保持为一定, 从而提高测量的再现性。

[0080] 接着, 参照图 5 对将有机物氧化部 24、二氧化碳分离部 20、以及电导率计 34 一体化了的实施例进行说明。另外, 在区别称呼各个基板的表面和背面时, 在图 5 的状态下, 将上侧的面称为“表面”, 将下侧的面称为“背面”。

[0081] 有机物氧化部 24 包括紫外线入射侧的基板 60 和与该基板 60 接合的基板 62。作为一方的基板 60, 为了通过紫外光进行有机物的分解而使用透过紫外光的石英基板。基板 60 中, 紫外线入射的部分成为紫外线入射部。在基板 60 上开有成为试样水导入口的贯通孔 64 和成为试样水排出口的贯通孔 66。作为另一方的基板 62, 也使用的是石英基板。在基板 62 的表面形成有氧化部流路 68, 在试样水导入口 64 的位置具有该氧化部流路 68 的一端。在基板 62 的背面形成有试样水流路 2, 在与试样排出口 66 对应的位置具有该试样水流路 2 的一端。在基板 62 上开有连接氧化部流路 68 的另一端和试样水流路 2 的另一端的贯通孔 70 以及连接试样水流路 2 的一端和试样水排出口 66 的贯通孔 72。在基板 62 的背面, 即基板 62 与基板 60 的接合面的相反侧的面上形成有划定紫外线照射区域的遮光用金属膜 33。遮光用金属膜 33 例如是厚度为 $0.05\mu\text{m}$ 以上的 Pt/Ti 膜 (将钛膜成膜作为贴紧层, 并在其上将铂膜进行成膜的结构。)。

[0082] 氧化部流路 68 以及试样水流水路 2 的尺寸并没有特别限定, 例如是宽度 1mm、深度 0.2mm、长度 200mm 左右的尺寸, 它们能够通过湿式蚀刻法或干式蚀刻法等加工形成, 贯通孔 64、66、70 能够通过喷砂加工等形成。基板 60、62 之间的接合能够通过氢氟酸接合来实现。

[0083] 电导率计 34 是在形成于石英基板 74 上的 Pt/Ti 膜的电极图案 76 之上隔着切去了流路部分的膜 78 接合石英基板 80 的背面而形成的。

[0084] 作为膜 78, 例如使用粘结性氟树脂 (例如, 厚度 $100\mu\text{m}$ 的 Neo Flon EFEP (大金工业株式会社的登记商标)) 膜或 PDMS (聚二甲基硅氧烷) (例如 $100\mu\text{m}$ 的道康宁公司的

SYLGARD 184(登记商标)) 膜。在电极图案 76 上通过膜 78 形成有测量水流过的流路。

[0085] 电极图案 76 能够通过喷溅形成 Pt/Ti 膜, 并通过在半导体制造工艺或微细加工技术的领域所使用的光刻和蚀刻法进行图案化而形成, 但是电极图案 76 的形成方法并没有特别限定。又, 用于在电极图案 76 上形成流路的膜并不限于 Neo Flon 膜或 PDMS 膜, 也可以通过粘结性有机膜或者涂敷了粘着剂的薄膜等来实现。

[0086] 在石英基板 80 的表面形成有测量水流路 6, 在石英基板 80 上形成有与测量水流路 6 的一端连接的测量水分支流路 82 和将测量水流路 6 的另一端连接于电导率计 34 的电极图案 76 的流路的贯通孔 84。又, 石英基板 80 上还开有成为引导中间水的中间水分支流路的贯通孔 86 和成为排出中间水的中间水排出口的贯通孔 88。石英基板 80 的厚度并没有特别限定, 例如采用 1mm 厚度的石英基板。

[0087] 石英基板 74 上还开有成为用于供给离子交换水作为脱离子水的离子交换水导入口的贯通孔 90 和成为排出多余的离子交换水的离子交换水排出口的贯通孔 92。通过由被夹在基板 74、80 间的 PDMS 膜 78 而形成的流路, 离子交换水导入口 90 与测量水分支流路 82、中间水分支流路 86 以及离子交换水排出口 92 相连接。

[0088] 在石英基板 74 上还开有成为从电导率计 34 的电极图案 76 的流路排出检测后的测量水的测量水排出口的贯通孔 94、以及成为与石英基板 80 的中间水排出用贯通孔 88 连接并排出中间水的中间水排出口的贯通孔 96。

[0089] 构成有机物氧化部 24 的基板 62 的背面和构成电导率计 34 的部件的基板 80 的表面在它们之间夹着构成二氧化碳分离部的两个气体透过膜 8、10 而接合。在气体透过膜 8、10 之间夹着 PDMS 膜 98, 通过该 PDMS 膜 98 的厚度形成间隙, 根据该 PDMS 膜 98 的图案而形成中间水流路 4。中间水流路 4 形成为其一端与石英基板 80 的中间水导入用的中间水分支流路 86 相连接, 其另一端与中间水排出用的贯通孔 88 相连接的形状。

[0090] 为了在气体透过膜 8 和基板 62 之间形成试样水流路 2, 在气体透过膜 10 和基板 80 之间形成测量水流路 6, 气体透过膜 8、10 和基板 62、80 之间由 PDMS 膜等的膜密封。

[0091] 气体透过膜 8、10 并没有特别限定, 使得是对于二氧化碳没有选择性的气体透过膜。作为这样的气体透过膜 8、10, 例如能够采用多孔质氟树脂膜 (例如厚度为 30 μm 的 poreflon ; 住友电工公司制造) 等。

[0092] 在该实施例中, 试样水从基板 60 的试样水导入口 64 被导入, 从氧化部流路 68 通过试样水流路 2 从试样水排出口 66 排出。试样水在此期间在氧化部 24 受到紫外光照射而被氧化, 通过二氧化碳分离部 20 的气体透过膜 8 与中间水接触, 二氧化碳酸等的气体成分被分配到中间水中。

[0093] 离子交换水在该装置的外部生成, 从离子交换水导入口 90 被导入。被导入的离子交换水的大部分从离子交换水排出口 90 被直接排出, 但仅必要流量的离子交换水从测量水分支流路流路 82 被供给至测量水流路 6, 从中间水分支流路 86 被供给至中间水流路 4。

[0094] 中间水流路 4 与接触于试样水的气体透过膜 8 和接触于测量水的气体透过膜 10 这两者都接触, 因此从试样水进入的气体成分通过中间水而达到与离子的平衡, 同时将气体成分分配至测量水, 经由中间水排出口 88、96 将中间水排出到外部。又, 测量水在测量水流路 6 获取气体成分之后, 通过电导率计 34 而从测量水排出口 94 被排出。

[0095] 接着, 对采用图 1 和图 2 所示的实施例进行测量所得的结果进行说明。

[0096] 将大约 3ml 的纯水作为试样水采集到注射器 106 中,添加磷酸使得纯水的 pH 为 4 左右。然后,以大约 100ml/ 分的流速向注射器 106 中通入 90 秒钟的高纯度空气,之后将该纯水输送到氧化分解部 118 的有机物氧化部 24。这时,氧化分解部 118 中,通过将紫外线灯 26 关闭、或者设置开闭器 27 进行遮光,使得氧化分解部 118 的氧化分解功能处于关闭的状态,设定为仅能够测量纯水试样中的残留 CO₂ (无机碳)。将通过了关闭状态的氧化分解部 118 的纯水试样供给二氧化碳分离部 124,通过电导率测量部 126 测量来自二氧化碳分离部 124 的测量水。这样,检测出缘自己被通气处理的纯水的残留 CO₂ 的信号,通过运算得到系统空白值。

[0097] TOC 测量是使氧化分解部 118 的氧化分解功能处于开启状态并利用纯水和邻苯二甲酸氢钾标准液 (500 μ gC/L 和 1000 μ gC/L 两个种类) 来进行的。各种测量都分别进行了 5 次。

[0098] 这些测量结果表示于表 1 中。

[0099] 表 1

[0100] 表各试样的信号值

[0101]

系统空白	纯水	500ppb	1000ppb
4.65	5.04	27.4	54.5
4.66	5.03	27.4	52.5
4.67	5.03	27.2	53.2
4.66	5.06	27.8	53.7
4.67	5.06	27.0	53.8
4.66	5.04	27.4	53.5

[0102] 从该测量结果得到的校准线被表示于图 6 中,其是采用表 1 所示的 5 次 TOC 测量的平均值制作而成的。校准线数据被保持在运算处理部 128 的运算部 132 中。从表 1 的测量结果得到的校准线数据为:

[0103] $y = 0.0485x + 5.04$

[0104] y 是信号值, x 是试样浓度 (TOC 值)。

[0105] 使从测量结果得到的校准线数据移动从而使得其截距变为上述的系统空白值而得到的修正后的校准线数据为:

[0106] $y = 0.0485x + 4.66$

[0107] 使得氧化分解部 118 的氧化分解功能处于开启的状态并进行测量,通过对其测量值适用修正后的校准线能够求出试样水的 TOC 浓度。

[0108] 采用该实施例的系统空白值和校准线的话,纯水的 TOC 值能够如下进行估算。

[0109] TOC 值 = (纯水信号值 - 系统空白值) / 0.0485

[0110] = (5.04 - 4.66) / 0.0485

[0111] = 7.84 μ gC/L

[0112] 与本发明作为对象的 TOC 测量仪不同,采用具有使用了氧化催化剂的总碳燃烧部、将试样水中的 TOC 变为 CO₂ 气体并在气相状态下测量 CO₂ 浓度的 TOC 测量仪,通过对纯水进行氧化分解、回收的反复操作得到系统空白值,基于上述这样的 TOC 测量仪所得到的该纯水试样的 TOC 值为 6.6 μ gC/L。

[0113] 通过本发明的实施例求出的纯水的 TOC 值的 7.84 μ gC/L 这样的测量值与采用以

往的装置测量的纯水的 TOC 值接近。因此,可知采用本发明的方式的系统空白测量的妥当性高。

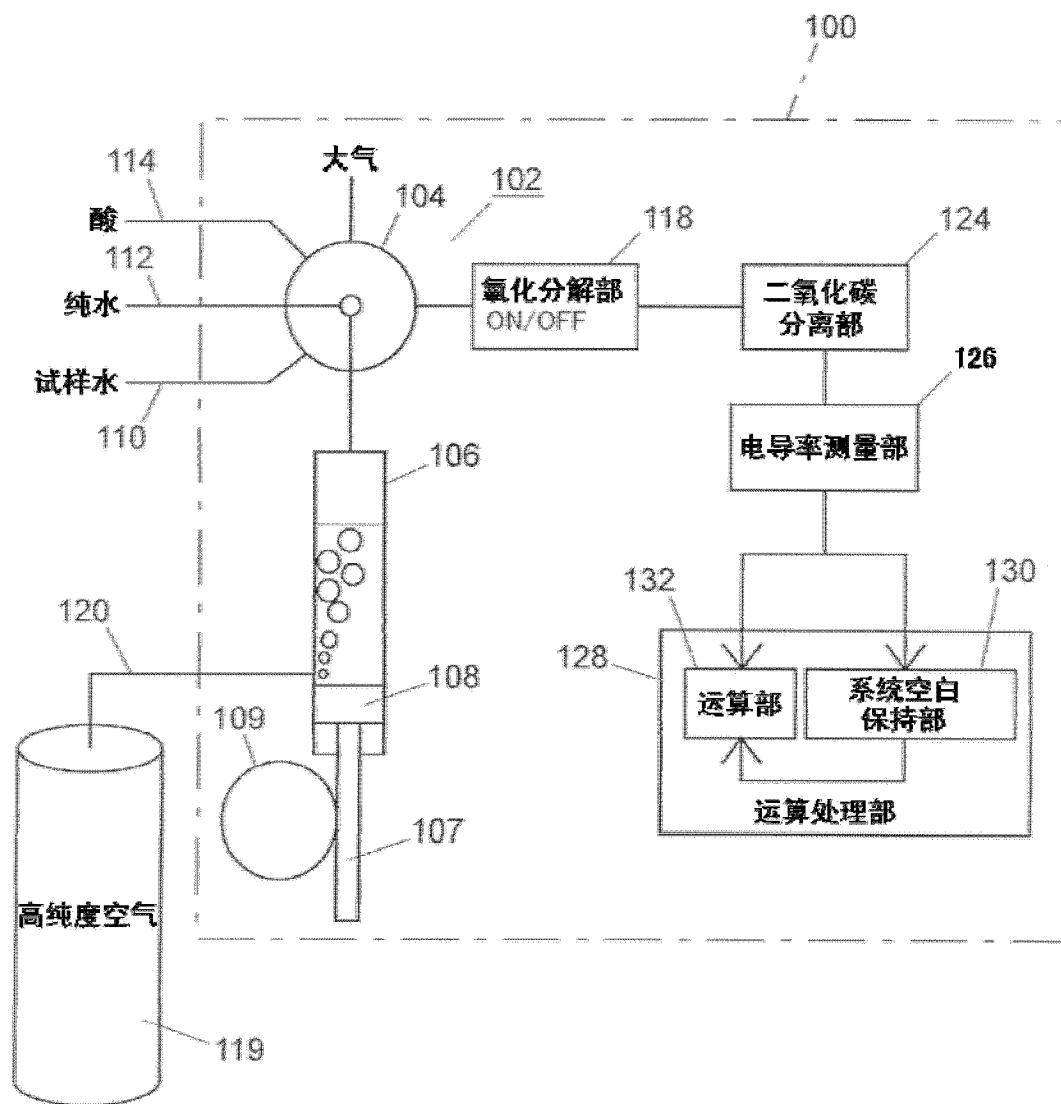


图 1

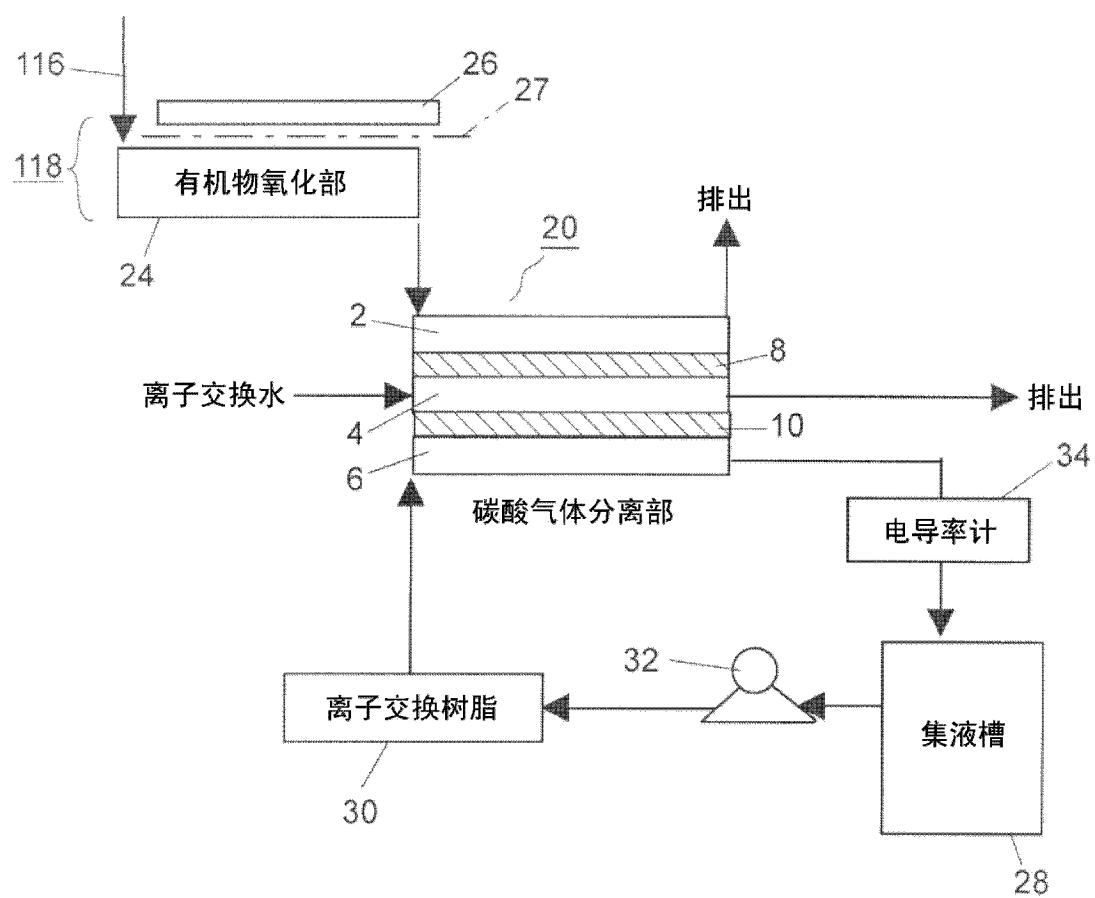


图 2

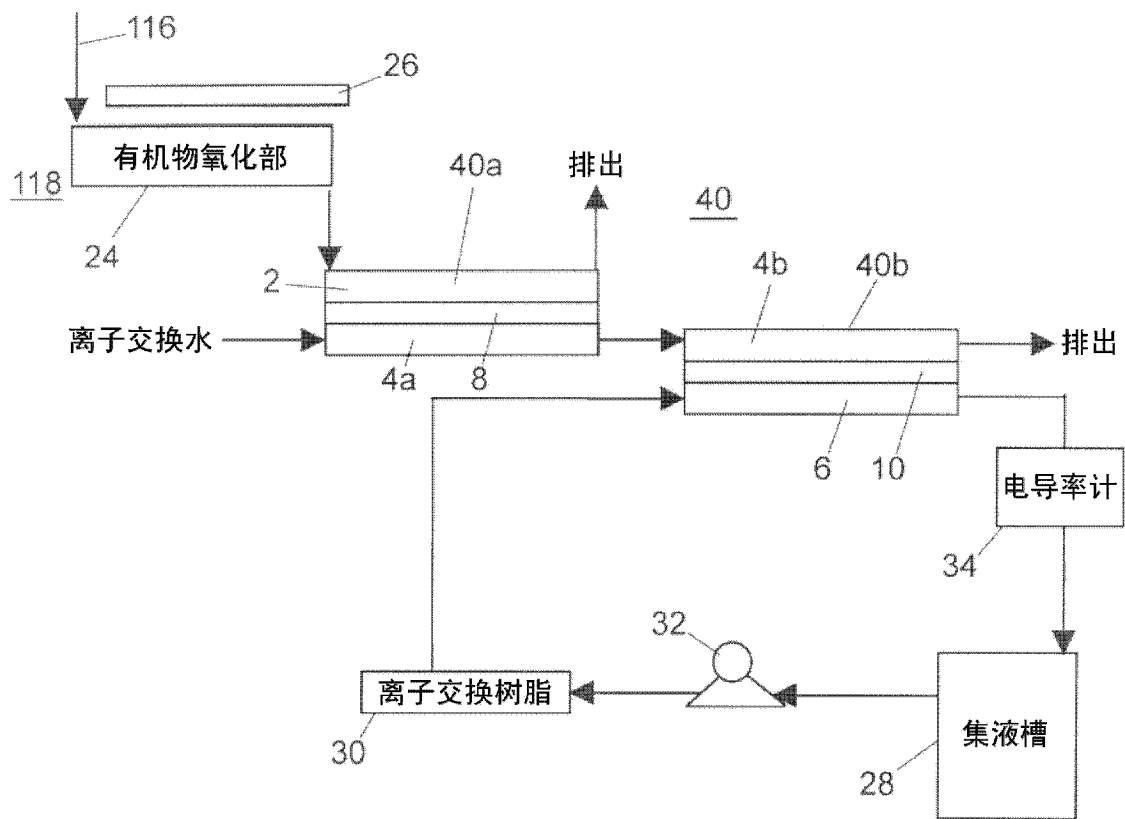


图 3

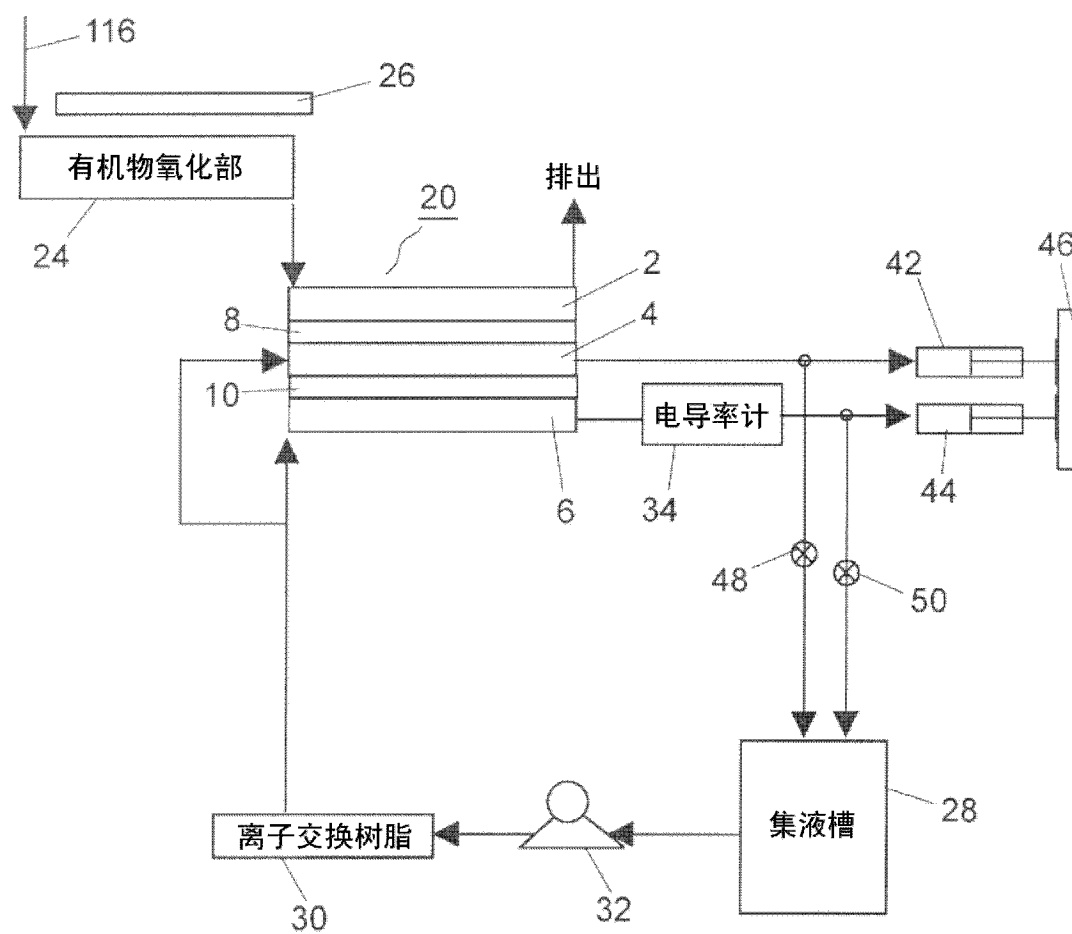


图 4

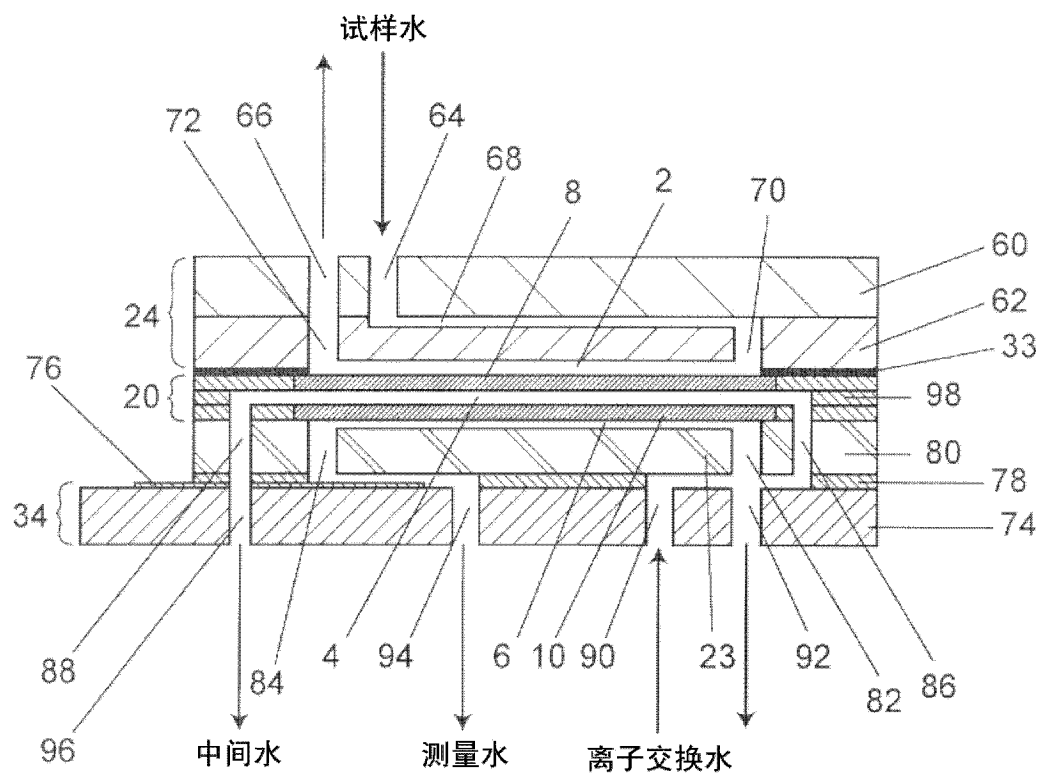


图 5

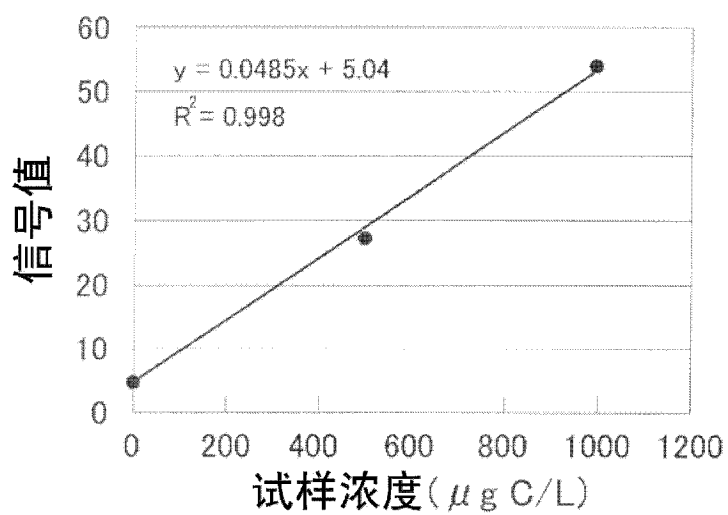


图 6