



### キーワード

感度、マトリックス耐性、消耗品の耐久性等の点で分析装置に高い要求を課す海水サンプルの高温燃焼 TOC 測定

### 概要

特別なソルトキットを用いた multi N/C 3300 による海水サンプルの確実な TOC 測定

### 対象とする読者

海水脱塩プラント、水試験所、環境保護および自然保護モニタリング機関、環境分析試験所、委託分析機関

## DIN EN ISO 20236 に準拠した海水中の TOC 測定 はじめに

表層水とは、地表面に存在し、結合していない水のことで、これには、湖、川、小川、池、貯水池などの内陸水や、沿岸水、海水が含まれます。地球表面の約 71% は水で覆われており、そのうち 97% は海水で、淡水はわずか 3% 程度です。淡水の分布は、地球上の地域によって大きく異なります。淡水へのアクセスが限られている国では、海水の淡水化が工業用水の主な供給源となっています。海水の淡水化には、さまざまな、しかしほとんどの場合エネルギーを大量に消費するプロセスが用いられています。

水は、飲料水や工業用水の生産に重要な資源としてだけでなく、何よりも地球の気候に影響を与えていることから、特別な保護の対象となっています。世界の海をマイクロプラスチックやその他の有害物質で汚染しないようにすることは、海洋の二酸化炭素貯蔵機能を永久に損なわないという目的からも、特に重要です。そのため、海や沿岸水域を保護するために、世界各国には多くの法律や監視プログラムが存在します。特に、これらの規制は、生物学的、物理学的、化学的パラメーターや汚染物質を定期的にモニタリングしなければならないことも定めています。個々の汚染物質の測定には、結果の比較可能性を確保するため

に、個々の汚染物質の測定には通常、標準化された方法が用いられます。TOC (有機体炭素) は、地表水の水質を評価するためによく使用されます。国際規格 DIN EN ISO 20236<sup>[1]</sup> には、このパラメーターを決定する方法が記載されています。海水中の TOC を測定する際の特有の課題は、海水試料が塩分を多く含むことにあります。環境試料中の TOC を測定するための分析装置は、一般的には、石英燃焼管および触媒を用いた高温燃焼で機能します。試料に含まれる塩は分析装置内で燃焼中に結晶化し、特定の温度以上で融液を形成することがあります (海塩の主成分である NaCl は 801°C)。塩の結晶や溶解物は、触媒や燃焼管の急速な摩耗やキャリアガスの流れの閉塞につながります。したがって、高塩濃度のサンプルを日常的に分析する場合、通常、使用する分析装置のメンテナンスコストが高くなります。さらに、燃焼管に塩が付着すると、測定結果の精度と正確さにすぐに影響が出ます。燃焼管に塩分が過剰に堆積すると、回収率の低下や測定結果のばらつきが大きくなります。

このアプリケーションノートでは、特殊なソルトキットを TOC 計 multi N/C 3300 と組み合わせて使用することで、

長期間にわたって海水サンプル中の TOC を確実かつ経済的に測定できることを実証しています。

## サンプルと測定条件

海水中の TOC 測定は、multi N/C 3300 をソルトキットと組み合わせて使用して NPOC 法で行いました。ソルトキットは、特殊な注入ヘッドとニードル、特殊な触媒充填とソルトトラップを含む最適化された燃焼管で構成されています。NPOC（不揮発性有機体炭素）法はサンプル中に揮発性またはパージ可能な有機化合物が存在せず、TIC（無機体炭素）が TOC 含有量より多いと予測される場合に適しています。NPOC 測定では、サンプルは最初に手動、あるいは自動で酸性化し、その後補助ガスでパージします。炭酸塩や炭酸水素塩から生成された炭酸ガスと試料中に溶解した二酸化炭素は、このようにして排出されるため、TIC は除去されます。TIC が完全に除去されたかは、NPOC メソッドの TIC コントロール測定を有効にすると自動で確認することができます。TIC を除去した後、サンプルは触媒と特殊なソルトトラップを充填したソルトキットの燃焼管に直接注入されます。サンプル中に残っている有機化合物はそこで高温で完全に酸化され、その過程で生成した二酸化炭素は FR-NDIR（ビームフォーカス非分散赤外線）検出器に送られます。自動 TOC 測定には、AS vario サンプラーと 40 mL、72 サンプル用トレイを組み合わせて使用しました。

### サンプルと試薬

- 35 g/L の塩 (NaCl, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>) を超純水に溶解した合成海水
- 2 mol/L HCl (海水および標準液の酸性化用)
- 検量線標準および海水への添加用の 1000 mg/L TOC (フタル酸水素カリウムを超純水へ溶解) スtock標準
- 0.5 mg/L ~ 100 mg/L の TOC (フタル酸水素カリウムを超純水へ溶解) 検量線標準溶液
- 異なる濃度の TOC (0.5 mg/L ~ 100 mg/L) を添加した合成海水試料

### サンプル前処理

はじめに、multi N/C 3300 に塩の基本的な負荷を導入するために、合成海水を分析しました (200 注入)。この目的のために、海水を 40 mL バイアルに満たし、オートサンプラーのトレイに置きました。サンプルは自動酸性化しました。

その後、0.5 mg/L ~ 100 mg/L の TOC を添加した海水を分析しました。これらのサンプルも 40 mL バイアルに満たし、オートサンプラー上に置き、2 mol/L 塩酸で自動酸性化しました。

### 検量線

標準溶液(フタル酸水素カリウムを超純水に溶解)を用いて、0.5~100 mg/L Cの検量線を作成しました。多点検量線を使用しました。検量線を図1に示します。

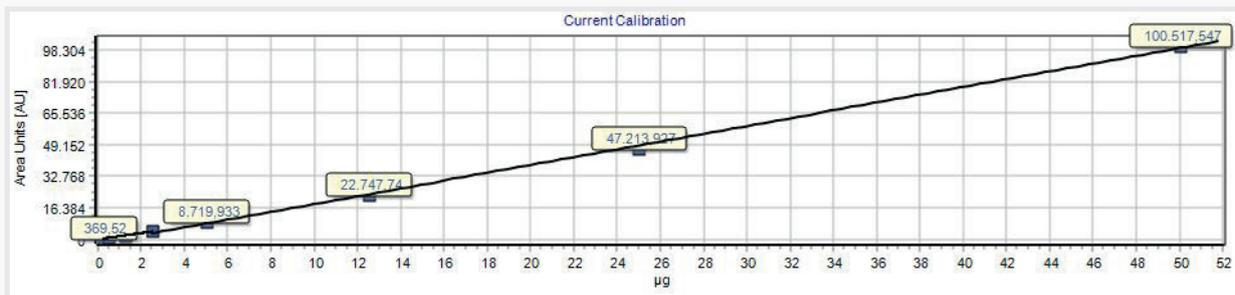


図1: 0.5~100 mg/L TOC の検量線

## 装置と設定メソッドパラメーター

表1: 海水サンプルの装置およびメソッド設定

パラメーター	設定
測定メソッド	TICコントロール付きのNPOC測定
酸化分解	プラチナ触媒を使用した高温燃焼酸化
分解温度	680 °C
キャリアガス	合成空気 (CO <sub>2</sub> および炭化水素を含まない)
繰り返し測定回数	最小2回、最大3回
オートサンプラー、ラック、バイアル容量	AS vario、72ポジションラック、40 mL サンプルバイアル
注入前の共洗い	3
リバース洗浄 (純水)	0
サンプル注入量	500 µL
パージ時間(TICの除去)	180 秒

## 結果と考察

最初に、燃焼管内に大量の塩を蓄積する目的で、海塩溶液を200回注入しました。TOCを添加した海水試料を測定し、安定性を確認しました。この目的のために、回収率と測定値の相対標準偏差を確認しました。結果を表2にまとめます。

表 2: TOC 結果

サンプル	平均値 TOC ± SD [mg/L]	RSD [%]	ブランクを差し引いた後の添加試料のTOCの回収率 [%]	繰り返し測定回数
海水 (ブランク), 35 g/L 塩	1.19 ± 0.02	1.7	-	200
0.5 mg/L TOC 添加した海水	1.68 ± 0.02	1.2	98	3
1 mg/L TOC 添加した海水	2.21 ± 0.02	0.9	102	2
2.5 mg/L TOC 添加した海水	3.72 ± 0.03	0.8	101	2
5 mg/L TOC 添加した海水	6.17 ± 0.09	1.5	100	2
10 mg/L TOC 添加した海水	11.6 ± 0.07	0.6	104	3
25 mg/L TOC 添加した海水	26.4 ± 0.08	0.3	101	3
50 mg/L TOC 添加した海水	50.8 ± 0.71	1.4	99	2
100 mg/L TOC 添加した海水	102 ± 1.74	1.7	101	2

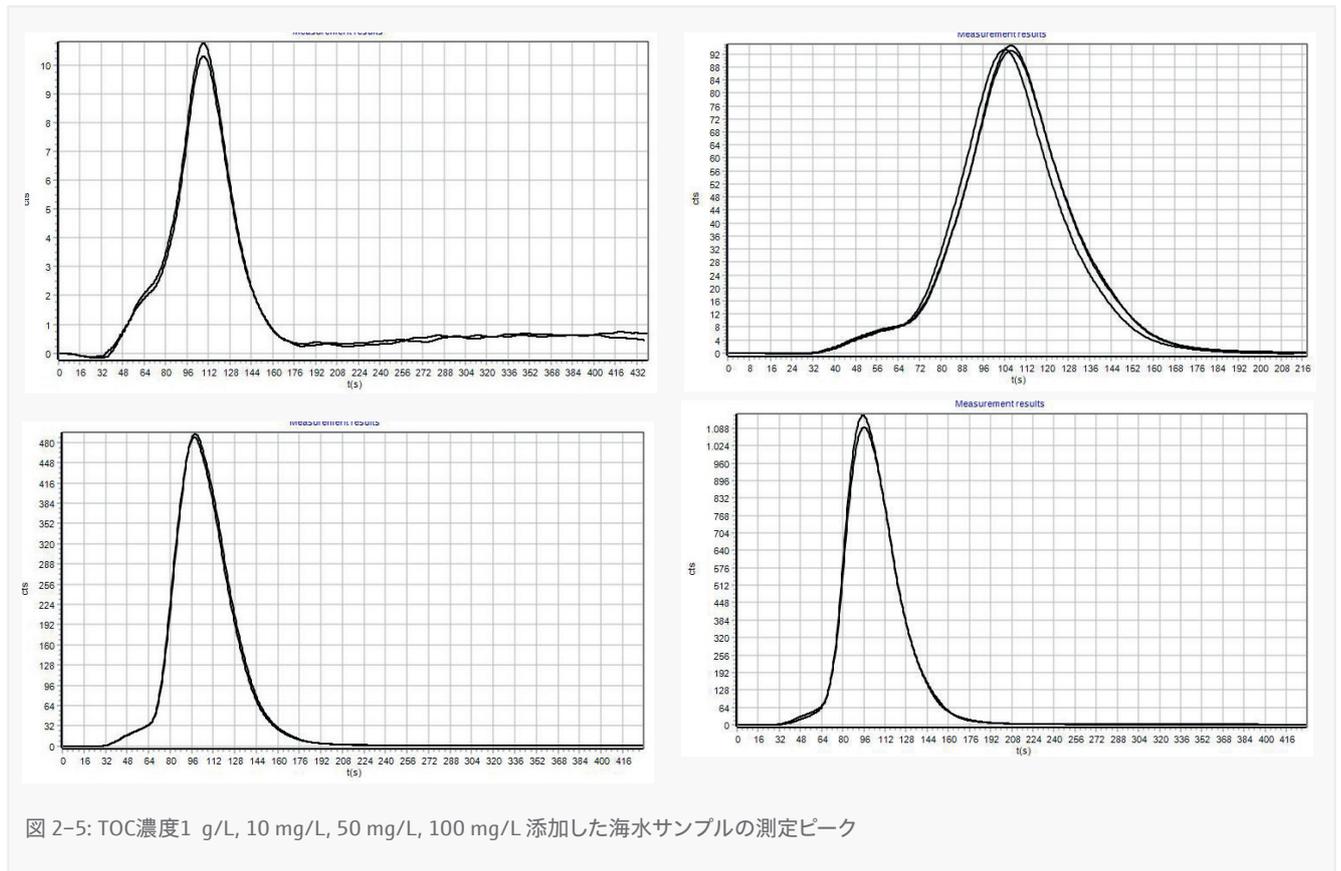


図 2-5: TOC濃度1 g/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L 添加した海水サンプルの測定ピーク



図 6: ソルトキット

添加した海水サンプルの結果により、装置に高塩負荷を加えた後でも、このマトリックス中の TOC を非常に正確に測定できることが示されました。それぞれの添加回収率は 98 ~ 104% で、相対標準偏差は全ての 海水サンプルで <2% と非常に低くなりました。図 6 にソルトキットを示します。触媒の上の石英カップはソルトトラップとして機能します。注入された塩はほぼ完全にそこに集まるので、触媒の表面は塩の堆積から保護されます。同時に、これはキャリアガス流の閉塞を防ぎ、燃焼管の失透の進行もはるかに遅くなります。ソルトトラップは犠牲材料としても機能し、燃焼管が冷えている時に迅速に空にしたり交換したりすることができます。海水注入回数が多かったとしても、燃焼管の失透は極めて少なく、燃焼管や触媒の長寿命化が期待できます。ソルトキットにより multi N/C 3300 に高いマトリックス耐性を持ち、信頼性の高い測定結果が得られます。

## 結論

ソルトキットを使用した multi N/C 3300 は、海水および関連マトリックス中の低濃度及び高濃度の TOC 測定に最適です。ソルトキットは、燃焼管や触媒などの重要な消耗品の早すぎる消耗を効果的に防止し、非常に安定した再現性のある測定結果を保証します。これにより、高塩濃度マトリックス中の TOC 測定のための信頼性が高く経済的なルーチン分析が常に保証されます。



図 7: multi N/C 3300 と AS vario

## 推奨の装置構成

表 3: 装置、オプション、消耗品の概要

製品	製品番号	説明
multi N/C 3300	450-500.500-2	フローインジェクションTOC計
AS vario	450-900.140	multi N/C 3300用オートサンプラー
72ポジションサンプルラック	450-900.141	AS varioのアクセサリ
ソルトキット	450-500.550	ヘッド及び充填物を含む燃焼管

## References

- [1] DIN EN ISO 20236 Water quality – Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC) total bound nitrogen (TN<sub>b</sub>) and dissolved bound nitrogen (DN<sub>b</sub>) after high temperature catalytic oxidative combustion

この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。