

# TOC計 Sievers\* InnovOx ラボ型による ブライン水の最適なTOC分析手順

## はじめに

ブライン水(塩化物イオン濃度:3.5~30%)の全有機炭素(TOC)分析は、高濃度の無機塩類や塩化物による酸化妨害があるため、ブライン水特有の課題があります。従来の湿式酸化方式では、ブライン水に含まれる塩化物の干渉により回収率が極めて低くなります。一方、燃焼酸化方式では、高い回収率でTOC測定できますが、メンテナンス頻度やコストの増加、応答値のばらつき、頻繁な検量線作成などの課題があります。TOC計 Sievers\* InnovOx ラボ型は、塩化物による干渉を受けにくい特許取得済みの超臨界水酸化(Super Critical Water Oxidation: SCWO)方式を採用しています。高価で時間のかかる分析装置のメンテナンスを軽減しつつ最高クラスの分析性能を実現できる、ブライン水のTOC分析に最適な製品です。

このアプリケーションノートでは、Sievers InnovOx ラボ型を正しくセットアップし、ブライン水を最適に分析する方法を紹介します。

## 測定モード

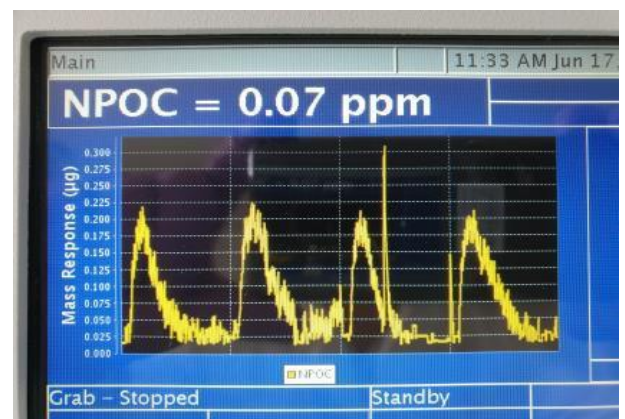
揮発性有機物がサンプルに含まれる場合を除き、ブライン水の分析にはTOCモードよりも不揮発性有機炭素(NPOC)モードを推奨します。ブライン水では、揮発性有機物はあまり重要視されないため、NPOCはTOCと同等に考えられます。さらに、NPOCモードは、TOCモード(TOC = 全炭素(TC) - 無機炭素(IC))よりも迅速な測定が可能です。市販されている多くのTOC計の標準測定モードとなっており、一般的にはNPOCモードが使用されています。TOCモードは、サンプル中に揮発性有機化合物が存在する場合や、IC濃度を確認する場合に使用されます。IC測定が必要な場合は、最も正確な結果を得るために、ICモードによる分析を推奨します。

## 測定範囲と校正

通常、ブライン水はTOC 10 ppm以下の低濃度です。通常このようなサンプルは最も低いレンジ(0~100 ppm)で測定しますが、共存物質の影響により測定値がばらつく可能性があります。ブライン水は0~1,000 ppmレンジ または 0~5,000 ppmレンジで分析することを推奨します。0~5,000 ppmレンジは、0~1,000 ppmレンジと同等の精度で、共存物質の影響を小さくできます。

0~1,000 ppmレンジまたは0~5,000 ppmレンジで低濃度サンプルを測定する場合、測定範囲上限まで校正する必要はありません。校正範囲は、予想されるサンプルのTOC濃度範囲がカバーされていれば問題ありません。例えば、予想される上限濃度が5 ppm程度であれば、校正の上限濃度は10 ppmに設定します。

校正の前には、分析装置を十分に洗浄することが重要です。Mass Responseが0.45µg以下で安定するまで、高純度の脱イオン水(できれば18MΩ-cm)を測定します(下図参照)。この際、ピークウィンドウ内のMass Responseのみに注意を払い、NPOC値は無視します。装置の状態や以前に分析したサンプルによっては、安定状態になるまで数時間かかる場合もあります。



## 酸

サンプルの硬度(カルシウムとマグネシウムの濃度)によって推奨する酸が変わります。硬度がCaCO<sub>3</sub>として100 ppm以下の場合、6M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を推奨します。硬度が100 ppmを超える場合、分析装置内での沈殿を避けるために3N HClを使用する必要があります。ブライン水の分析には、デフォルトの酸添加量5%を推奨します。

## 酸化剤

酸化剤には30% 過硫酸ナトリウムを使用します。Mシリーズ用の15% 過硫酸アンモニウム酸化剤は使用しないでください。超臨界状態では、アンモニウムは硝酸塩へと酸化され、酸化剤の一部を消費するため、酸化力が低下します。

ブライン水分析では、30%酸化剤添加を推奨します。0~1,000 ppm以上の範囲では酸化剤15%がデフォルト設定されていますが、ブライン水分析には不十分です。ブライン水中の塩化物の一部が超臨界状態に達する前に酸化され、酸化力が低下するためです。

特に旧型のチタン製リアクターチューブの場合(2020年以前のSievers InnovOx ラボ型)、酸化剤投与量が不十分な場合や古い酸化剤を使用すると、リアクターチューブ破損の可能性があります。現在のSievers InnovOx ラボ型に搭載されているタンタル性リアクターチューブは、破損リスクは軽減されていますが、酸化剤の添加量が不十分な場合、有機物の回収率が低下します。

## スパージ時間

ブライン水は多量のICを含みます。デフォルトのスパージ時間:0.8分では、ICを十分に除去できない可能性があります。ブライン水中のICレベルはTOCレベルよりも数倍高い場合があるため、残ったICがNPOCの結果に大きな影響を与える可能性があります。そのため、スパージ時間を2.0分にすることを推奨します。スパージ時間を長くすることで、ICを完全に除去できるだけでなく、サンプルと試薬が効率良く混合されます。校正時は、KHP/スクロース標準液のみを分析するため、スパージ時間はデフォルトの0.8分で問題ありません。

## フラッシュ

サンプルのキャリアオーバーを最小限に抑え、ガス/液体界面での結晶化を防ぐためにサンプルごとに純水洗浄を行うことを推奨します。ICモードで純水を測定することで最も効率的な洗浄ができます。この際、繰り返し回数を1回にします。

IC RINSE	
Measure IC	Range (ppm) Up To 1,000
Acid 5.0 %	
Reps 1	Rejects 0
Repeat Criteria Off	Flush Off
Conversion Factor None	Advanced Setup
Calibration Factory Default	

1日の作業終了時には、分析装置を十分に洗浄して、内部に残っているサンプルを除去します。この洗浄を行うには、40mLバイアルに純水を入れて、以下のリンスプロトコルを実行します。

END OF DAY RINSE		05:04	Advanced Setup
Measure NPOC	Range (ppm) Up To 1,000		Blank Correction Off
Acid 5.0 %	Oxidizer 15.0 %		Manual Dilution 1:1 n
Reps 8	Rejects 0		Spurge 0.8 Min
Repeat Criteria Off	Flush Off		
Conversion Factor None	Advanced Setup		
Calibration Factory Default			

## キャリアガスの供給

Sievers InnovOx ラボ型には、CO<sub>2</sub>フリーのキャリアガスを生成・供給するエアポンプとエアフィルターのオプションがあります。すべての測定レンジで正確な結果が得られますが、低レベルのTOC測定が必要な場合、高純度の窒素ガスを使用することを推奨します。

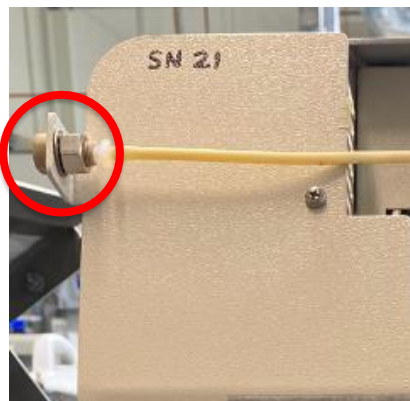
## サンプリング

最適なブライン水のサンプリングには、シッパーチューブまたはリンスステーション付きのSievers InnovOx オートサンプラーを推奨します。バイアルポートは、洗浄が難しくサンプルの残留物が腐食の原因となるため推奨しません。

ブライン水を塩酸で前処理した場合は、ステンレス製のサンプルポートとオートサンプラーのライン接続部をプラスチック製の同等品に交換することを強く推奨します(下図参照)。

HTF68003-01	HTF68115-01	HTF68114-01	HTF68041-01
バルクヘッド (PEEK)	1/8" ODチューブ ナット(PEEK)	1/8" ODチューブ フェルルール (PP)	1/4" - 28 - 1/8" ID パープ継手 (ETFE)
1個	1個	1個	2個
			

注意: 標準のアクセサリキットには含まれていません。別途購入する必要があります。



## 設置環境 & 廃液処理

ブライン水分析時には、分析装置だけでなく廃液容器内にも微量のハロゲンガスが発生する可能性があります。曝露のリスクを軽減するために、分析装置、試薬、廃液容器をドラフトチャンバー内に設置することを推奨します。ドラフトチャンバーを利用できない場合は、風通しの良い作業台の上に分析装置を設置し、廃液容器は床に置いてください。

ブライン水を分析するときは、分析装置のカバーを外して換気をよくすることを推奨します。廃液容器内でのハロゲンガスの発生を防ぐために、分析を開始する前に廃液容器に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの錠剤を大量に加えてください。これにより、未反応のサンプルと試薬が中和され、ハロゲンガスの発生を防ぐことができます。

廃液の中和に重炭酸塩や炭酸塩を使用しないでください。容器内に炭酸ガスが発生し、ハロゲンガスを周囲に拡散させてしまうからです。分析終了後には、廃液容器を空にし、翌日の分析開始前に中和剤を補充するようにしてください。

## ブライン水の最適なTOC分析条件

TOC計 Sievers InnovOx ラボ型でブライン水のTOC分析するための推奨条件を以下に示します。

SEAWATER SAMPLES		09:11
Measure NPOC	Range (ppm) Up To 1,000	
Acid 5.0 %	Oxidizer 25.0 %	
Reps 4	Rejects 1	
Repeat Criteria Off	Flush Off	
Conversion Factor None	Advanced Setup	
Calibration Factory Default		

Advanced Setup
Blank Correction Off
Manual Dilution 1: 1.0
Spurge 2.0 Min

和訳作成: セントラル科学株式会社