

TOC計 Sievers* InnovOx ラボ型による 海水の最適なTOC分析手順

はじめに

海水(塩化物イオン濃度:3.5~5%)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、海水特有の課題があります。従来の湿式酸化方式では、海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、燃烧酸化方式では、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、海水の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、海水を最適に分析する方法を紹介します。

測定モード

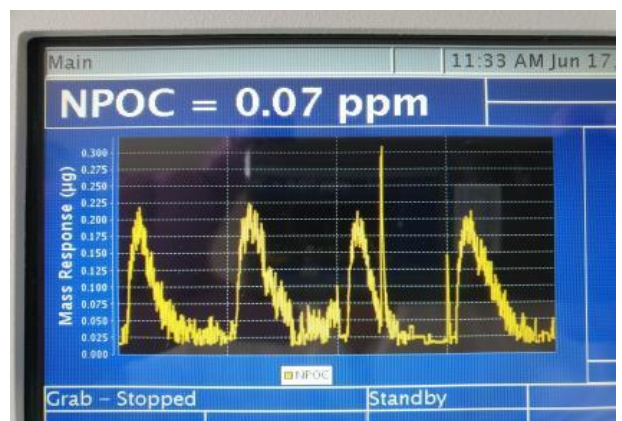
揮発性有機物がサンプルに含まれる場合を除き、海水の分析にはTOCモードよりも不揮発性有機炭素(NPOC)モードを推奨します。海水サンプルでは、揮発性有機物はあまり重要視されないため、NPOCはTOCと同等に考えられます。さらに、NPOCモードは、TOCモード(TOC = 全炭素(TC) - 無機炭素(IC))よりも迅速な測定が可能です。市販されている多くのTOC計の標準測定モードとなっており、一般的にはNPOCモードが使用されています。TOCモードは、サンプル中に揮発性有機化合物が存在する場合や、IC濃度を確認する場合に使用されます。IC測定が必要な場合は、最も正確な結果を得るために、ICモー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

測定範囲と校正

通常、海水サンプルはTOC 1ppm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。海水サンプルは0~1,000 ppmレンジで分析することを推奨します。0~1,000 ppmレンジは、0~100 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1ppm程度であれば、校正の上限濃度は5ppm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

海水には大量のカルシウムとマグネシウムが含まれるため、海水分析には3N塩酸を使用することを推奨します。塩酸に含まれる塩化物は、これらの化合物と干渉しません。6Mリン酸を使用すると、カルシウムとマグネシウムの不溶性リン酸塩を形成するリスクが高く、リアクターの目詰まりの原因となります。海水分析の場合、デフォルトの5%酸添加を推奨します。

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。

海水分析では、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、海水分析には不十分です。海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るため、酸化力が低下します。

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

海水は多量の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。海水中の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分に延長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

サンプルのキャリー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 1:10
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、CO₂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。

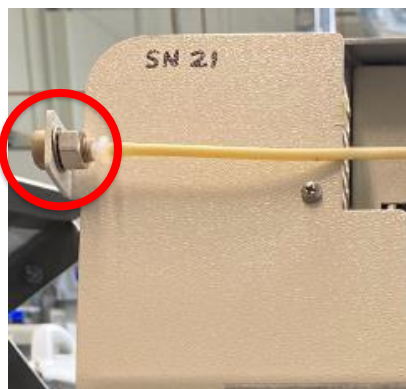
サンプリング

最適な海水のサンプリングには、シッパ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。

海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

海水分析時には、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、廃液容器は床に置くようにしてください。

海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。

海水の最適なTOC分析条件

TOC計 Sievers InnovOx ラボ型で海水のTOC分析を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	<div style="border: 1px solid gray; padding: 5px;"> Advanced Setup Blank Correction Off Manual Dilution 1: 1.0 Spurge 2.0 Min </div>
Acid 5.0 %	Oxidizer 25.0 %	
Reps 4	Rejects 1	
Repeat Criteria Off	Flush Off	
Conversion Factor None	Advanced Setup	
Calibration Factory Default		

(和訳作成: セントラル科学株式会社)