



### キーワード

マトリックス耐性および消耗品の寿命の点で装置にとって課題となる高塩濃度試料の高温燃焼 TOC 測定

### 概要

multi N/C 3300 高温燃焼 TOC 計とソルトキットの組み合わせによる高塩濃度試料測定ルーチン分析のメンテナンスの必要性の削減

### 対象とする読者

脱塩プラント、食品産業（食肉加工）、融雪剤製造業、受託ラボ

## 原油の脱塩工程に伴うブラインサンプルの TOC 測定 はじめに

原油は常に塩を含んでおり、水滴中や結晶塩の形で溶解しています。塩分は精製過程で沈殿を形成したり、腐食を加速したり、触媒の劣化を招いたりと問題を起こす可能性があるため、原油は脱塩処理を行います。このプロセスの副産物は、主に NaCl（少量の CaCl<sub>2</sub> および MgCl<sub>2</sub>）の最大 26% の高濃度塩水、いわゆるブラインです。塩水は石油化学工業の製品であり、他の工業、例えば食品工業における冷却剤／凍結剤、あるいは脱氷プロセスにおける出発原料として使用されます。ブラインをさらに使用するための品質基準の 1 つは TOC 含有量です。ブラインの TOC 含有量の測定は重要ですが、困難な課題です。TOC 計の石英部品やプラチナ触媒は、この塩を大量に含んだ水系サンプルの多大な影響を受けます。

一般的な TOC 測定技術は 800 °C かそれ以上での酸化プロセスを使用します。

この温度では、NaCl の融解が起こります。燃焼管内に塩が堆積すると、石英の失透やプラチナ触媒の急速な消耗、ガス流閉塞が生じ、メンテナンスコストが高くなります。こ

れらの困難を克服するために、いわゆるソルトキットの使用は分析装置の最も影響を受ける部品の耐用年数を明らかに延ばすことができます。ソルトキットは、特別なインジェクションヘッドとニードルを含む最適化された燃焼管、特別な触媒充填、ソルトトラップで構成されています。より低い燃焼温度と組み合わせると、ソルトキットは信頼性の高い分析結果を提供し、長期間安定性を改善し、メンテナンスを大幅に削減することが証明されています。

## サンプルと測定条件

TOC 測定は multi N/C 3300 を使用し、NPOC (不揮発性有機炭素) 法で行いました。NPOC 法は、揮発性あるいはパージ可能な有機化合物がサンプル中に含まれない場合によく使用されます。NPOC 測定では、サンプルは最初に手動あるいはオートサンプラーにより自動で酸性化し、その後、添加ガスでパージします。この工程により、サンプルから TIC (炭酸塩 / 炭酸水素塩の形態の無機炭素) を除去します。TIC 除去の完了は NPOC メソッドの TIC コントロール測定を行うことにより自動で確認することができます。TIC の除去後、サンプルは触媒と特別なソルトトラップが入ったソルトキットの燃焼管に直接注入します。サンプル中に残存した有機化合物はそこで高温で完全に酸化され、この過程で形成された二酸化炭素ビームフォーカス NDIR (ビームフォーカス非分散赤外) 検出器に移送されます。TOC の自動分析には、サンプラー AS vario を 40 mL、72 サンプル用のトレーと組み合わせて使用しました。

### サンプルと試薬

- 2 つのブラインサンプル
- 2 mol/L HCl: サンプルと標準液の酸性化用
- 1000 mg/L TOC ストック溶液 (フタル酸水素カリウムを超純水に溶解): 検量線溶液調製および合成ブラインへの添加用
- 濃度 0.5 mg/L - 10 mg/L TOC の検量線標準溶液 (フタル酸水素カリウムを超純水に溶解)
- 合成ブライン (140 g/L 塩化ナトリウムを超純水に溶解)

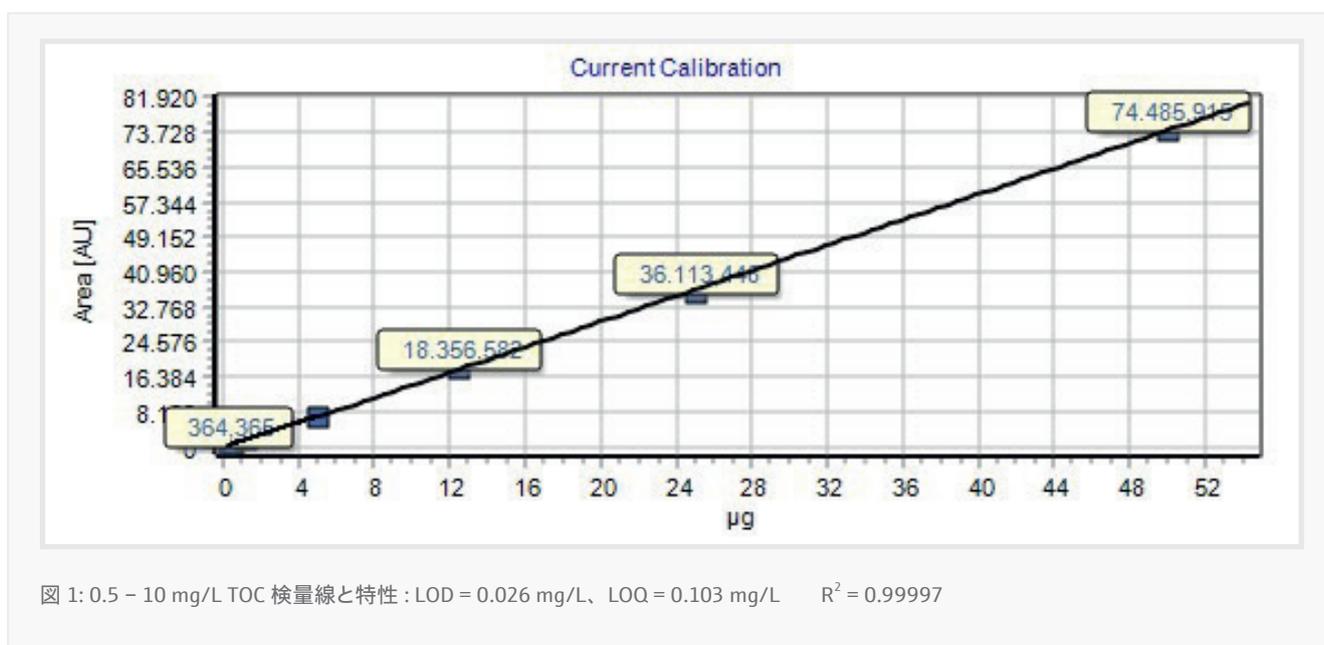
### サンプル前処理

2 つのブラインサンプルは測定するまで約 4 °C の冷蔵庫で保存しました。サンプルは室温まで加温した後、超純水で 1:10 に希釈し、40 mL バイアルに入れ、オートサンプラーのトレーに置きました。サンプルは希釈時に酸性化しました。このために、2 mol/L の塩酸 0.5 mL を 10 mL

の希釈前サンプルに添加し、100 mL に調製しました。サンプル数が多い場合にはオートサンプラー AS vario による自動希釈及び酸性化を推奨します。分析装置の高塩負荷に対する長期間安定性を試験するために、合成ブラインも 1:10 に希釈、酸性化し TOC ストック溶液を 2 mL 添加しました。この溶液の TOC 濃度は 2 mg/L です。

### 検量線

multi N/C 3300 でフタル酸水素カリウムを超純水に溶解した標準溶液 0.5-10 mg/L で検量線を作成しました。多点検量線を用いました。検量線とその特性を図 1 に示します。



## 装置設定とメソッドパラメーター

表 1: ブライン測定のための装置とメソッド設定

パラメーター	multi N/C 3300 の設定
測定メソッド	TIC コントロールを用いた NPOC 測定
酸化分解	プラチナ触媒を使用した高温燃焼酸化
燃焼温度	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)
1 つのバイアルからの繰り返し測定回数	最小 3 回、最大 4 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

これらの設定は 2 つのブラインサンプルの測定に使用しました。

添加したブライン溶液は、測定性能と特別な分析装置の部品の長期間安定性を示すために使用したので、メソッド設定は表 2 に示すものを採用しました。

表 2: 2 mg/L TOC 添加の合成ブラインのメソッド設定

パラメーター	multi N/C 3300 の設定
1 つのサンプルバイアルからの繰り返し測定回数	最小 10 回、最大 10 回
1 回目の注入前のサンプルによる共洗い	1

## 結果と考察

石油脱塩プラントの 2 つのブラインサンプルは、1 つのバイアルから 3 回測定しました。TOC を添加した合成ブラインは長期間安定性試験のために 1000 回注入、測定しました。塩溶液による TOC 測定への影響を求めるために、合成ブラインのブランク値 (TOC 添加なし) を予め求めました。このブランク値は、いわゆる溶出液ブランク値としてソフトウェアに保存しました。添加した合成ブラインの測定時に溶出液ブランクは TOC 測定から自動で考慮して差し引かれます。結果を表 3 にまとめました。

表 3: TOC 結果

サンプル	平均値 TOC ± SD [mg/L]	繰り返し測定回数	RSD [%]
原油脱塩によるブラインサンプルA	23.7 ± 0.31	3	1.3
原油脱塩によるブラインサンプルB	7.9 ± 0.14	3	1.8
合成ブラインのブランク値	0.55 ± 0.02	3	3.6
2 mg/L TOC添加した合成ブライン	2.01 ± 0.04	1000	2.0

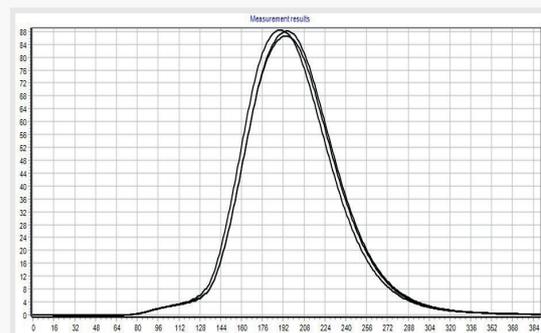
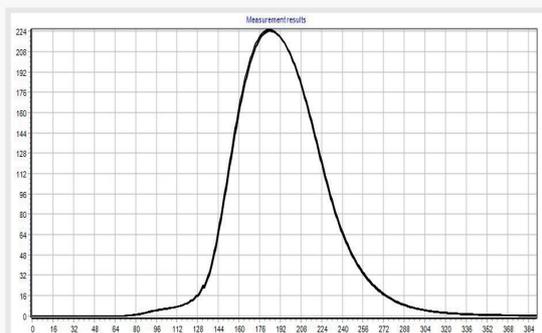


図 2: ブラインサンプルA、Bの測定ピーク

結果から、ブラインサンプル中の TOC を非常に良好な再現性で測定できることが証明されました。添加した合成ブラインの長期測定により、高塩負荷でも分析システムが長期間にわたり、ばらつきの少ない非常に安定した TOC 値が得られることが示されました。これを図 3 に示しました。50 回の連続測定値を組み合わせると TOC 平均値を作成し、そこから標準偏差を計算し、両方の値をグラフの点として示しました。最大標準偏差は 0.03 mg/L (n=50) で、これは最大 RSD 1.5 % に相当します。1000 回の測定全体で計算した RSD は 2 % で、分析システムの優れた安定性が実証されました。

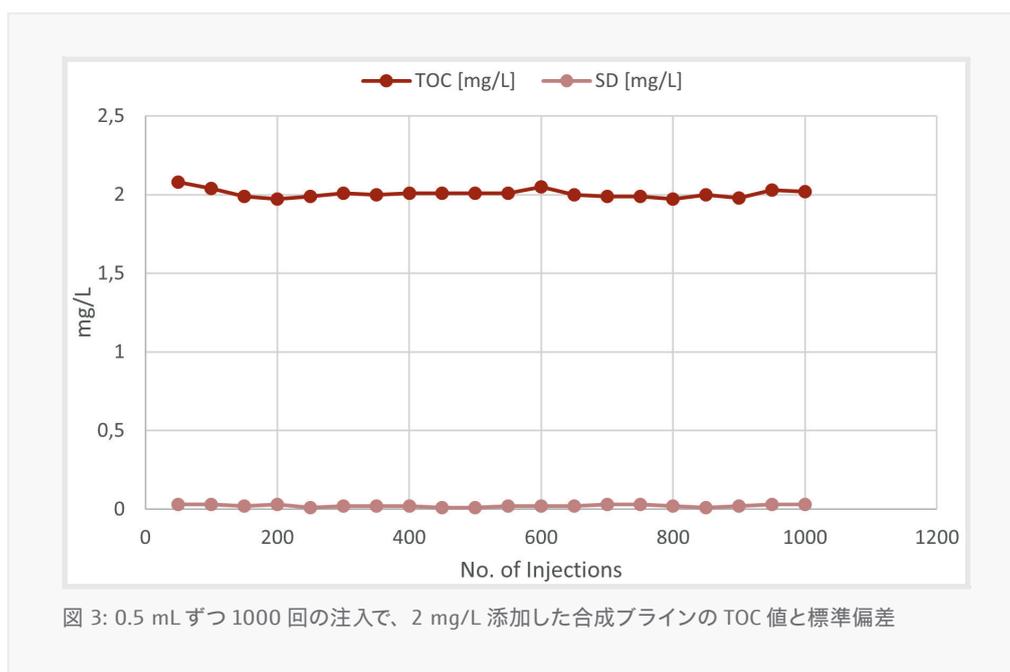


図 3: 0.5 mL ずつ 1000 回の注入で、2 mg/L 添加した合成ブラインの TOC 値と標準偏差

図4及び5は7g以上の塩負荷の前後のソルトキットです。注入された塩は触媒上のソルトトラップ内にほぼ完全に集まり、したがって、触媒が詰まることと、それに伴う回収率の低下、測定値のばらつきの増加といった性能の低下を防止します。一方、ガス流の閉塞および燃焼管の早い失透は回避されます。ソルトトラップは、燃焼管が冷却されたときにいくつかの簡単な手順で空にして洗浄することができます。同時に、触媒と燃焼管は超純水で洗浄し乾燥させることができます。ブライン注入回数が多くても、燃焼管自体の失透は極めて少なく、長寿命が期待できます。



図 4: ソルトキット  
使用前



図 5: ソルトキット  
7g 以上の塩導入後



図 6: ソルトトラップ  
使用前と使用後

## 結論

ソルトキットと組み合わせた multi N/C 3300 は、ブラインや海水のような塩サンプルの TOC 含有量の分析に最適です。触媒や燃焼管の長寿命化を実現することができます。測定値の安定性は高塩濃度サンプルを導入しても測定値の安定性が確保さ、触媒と燃焼管の長寿命化を実現することができます。ソルトトラップの清掃と交換は短時間で簡単にできます。これにより、困難な高塩濃度マトリックス中の TOC を定量する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

## 推奨の装置構成

表 4: 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

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。