



オイルシェール中のTOC測定

はじめに

オイルシェールはケロジェンおよび / またはビチューメンの形で、かなりの量の有機物を含む細粒堆積岩で、液体あるいは気体の炭化水素を生産するのに使用できます。オイルシェールは低沸点有機溶媒への有機成分の溶解度が低いこと、および高温の乾留 (レトルト) による液体 (シェールオイル) あるいは気体 (オイルシェールガス) の有機物の生成によって特徴づけられる特性によって定義されます。オイルシェールはビチューメンを含浸した岩石 (オイルサンドや貯留岩)、腐植炭、炭質ケツ岩と区別する必要があります。オイルサンドは石油の生分解に由来しますが、熱や圧力によってオイルシェール中のケロジェンが石油に変換されるまでには至っていません。

オイルシェールは、石油生産に加え、発電や地域暖房用の低いグレードの燃料として直接炉で燃やすこともできます。しかし、オイルシェールの採掘および燃焼は他の化石燃料と比較して、CO₂ 排出量が非常に多くなります。

石油およびガス生産のための地質根源岩の品質を決定するために、有機体炭素 (TOC) 濃度は重要なパラメーターとなります。オイルシェールは通常少なくとも 67 % の粘土鉱物、炭酸塩鉱物、1/3 以下の有機物で構成されています。重量で 0.5 % の TOC 値は適切な根源岩の最小値と考えられますが、2 % 以上は既に石油生産での使用に対し良質な品質として分類されています。

DIN EN 15936 (EN 13137 あるいは ISO 10694 は同一のメソッド定義を提供) によると、TOC 測定には差し引き法と直接法の 2 つのメソッドが適用できます。差し引き法では、2 つの独立した測定が行われ、1 つは TC (全炭素) のための未処理のサンプルの燃焼、もう一つは TIC (全無機体炭素) を決定するために酸処理により放出された CO₂ の測定です。TOC 濃度は減算 (TC-TIC=TOC) によって計算されます。

直接法は 1 回の測定と TIC 除去のためのサンプル前処理 (酸性化) のみが必要です。

キーワード

オイルシェール中の高濃度の TOC を直接法により測定できますか？

概要

multi N/C duo システムによるオイルシェールサンプルおよび関連するマトリックス中の TOC の自動で迅速な直接測定

サンプルと測定条件

TOC の直接測定は測定速度 (1 回測定のみ) と短いサンプル前処理時間から、オイルシェールサンプルに適した方法でした。サンプルはセラミックポットに直接秤量し、その後、全ての炭酸塩と炭酸水素塩を破壊して除去するために、10 % HCl 500 μ L を 2 段階で添加し、酸性化しました。反応の完了は、25 % HCl 100 μ L をそれ以上ガスが出なくなるまで注意深く添加することによりテストしました。その後、サンプルポットを 40°C の加熱板に置き、一晚 (最低 12 時間) 乾燥させました。次いで、TOC 測定は前処理したサンプルを純酸素雰囲気、1200°C のセラミック燃焼管内で触媒を使用せずに直接法により行いました。生成した燃焼ガスはフィルターを通した後、乾燥され、形成した CO₂ は NDIR (非分散赤外線) 検出器によって検出しました。

サンプルと試薬

サンプル前処理

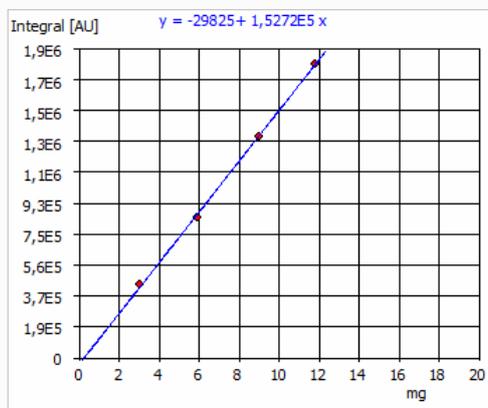
全てのサンプルは既に粉碎されており、小さな粒径でした。細かい濃灰色の粉末をそれ以上の均質化はせずにセラミックサンプルポットに量り取りました。各サンプルに対し 3 つのポットと追加の認証標準物質のセットを用意しました。

検量線

固体 TOC 計で、1 つの標準 (CaCO₃) を様々な重量で測定することにより検量線を作成しました。得られた検量線は広い濃度範囲をカバーしています。高純度の炭酸カルシウム (TC=12 %) を約 20 mg から段階的に重量を変えてセラミックのサンプルポットに直接秤量しました。これらのポットを固体 TOC 計の炉に導入し燃焼させました。検量線は図 1 に示します。

表 1: 検量線

パラメーター	検量線標準	炭素含有量 [%]	重量 [%]	検量線範囲 [mg C]
TC	CaCO ₃	12	25 - 100	3 - 12



Residual SD:	16576AU	Detection limit:	502,7 μ g
Method SD:	108,54 μ g	Identification limit:	1,01mg
Method VC:	1,4672%	Quantification limit:	2,01mg
Qual. of rep.:	0,99946		
Correl. coeff.:	0,99973		

図 1: 検量線とメソッド特性

装置

装置設定

測定は固体モジュール HT 1300 と固体サンプラー FPG 48 を組み合わせた、AS vario ER を接続した multiN/ C 3100 からの multi N/C 3100 duo により行いました。

以下の装置構成も直接法あるいは差し引き法によりオイルシェールや同様のマトリックス中の TOC の測定に使用できます：

表 2: その他の装置構成

装置構成	操作モード	追加のパラメーター/利点
multi N/C 2100 duo (multi N/C 2100 + AS 60 + HT1300 + FPG 48)	自動TOC測定、直接法	水系サンプルのNPOC/TOC/TIC/TC測定、水系サンプル中の TN _o オプション (CLD、ChD)アップグレード可能
multi N/C 2100S + HT 1300 multi N/C 3100 + HT 1300	マニュアルTOC測定、直接法	水系サンプルのNPOC/TOC/TIC/TC測定、水系サンプル中の TN _o オプション (CLD、ChD)アップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48	自動TOC測定、直接法	固体サンプル中のTS (全硫黄) あるいはTCI (全塩素) 測定のアップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48 + TIC auto	自動TOCおよび/あるいはTIC測定、差し引きあるいは直接法、自動酸性化	固体サンプル中のTS (全硫黄) あるいはTCI (全塩素) 測定のアップグレード可能

上記に挙げたすべての装置は高濃度のアルカリ、アルカリ土類金属、酸蒸気の影響を受けない堅牢なセラミック燃焼管を使用しています。それぞれ、1300°C (multi N/C duo システム)、1500°C (multi EA 4000 システム) の燃焼温度により全ての炭素化合物を確実に定量的に分解します。

メソッド設定

オイルシェールサンプルの測定には反応性のないサンプルに対する標準的なメソッド設定を選択しました。酸化剤の添加は必要ありませんでした。

燃焼とサンプル導入についてのパラメーター設定を表 3 にまとめます。

表 3: multi N/C 3100 duoのメソッド設定

パラメーター	燃焼温度 [°C]	サンプル導入速度 [mm/min]	オートサンプラー保持位置 [mm]	保持位置での待機時間 [s]
TC	1200	300	-	0

結果と考察

全てのオイルシェールサンプルの測定結果を表 4 に示します。測定は 3 回行い、得られた標準偏差 (SD) はとても低くなりました。代表的な測定ピークを次のページの図 2 に示します。

表 4: 結果

サンプル ID	サンプル重量 [mg]	TOC 平均 ± SD [%]	RSD [%]
1	約 100	11.5 ± 0.08	0.7
2	約 80	15.2 ± 0.22	1.4
3	約 80	13.5 ± 0.05	0.4
CRM (土壌) 1.8% TOC NCS DC 73319	約 300	1.76 ± 0.03	1.7

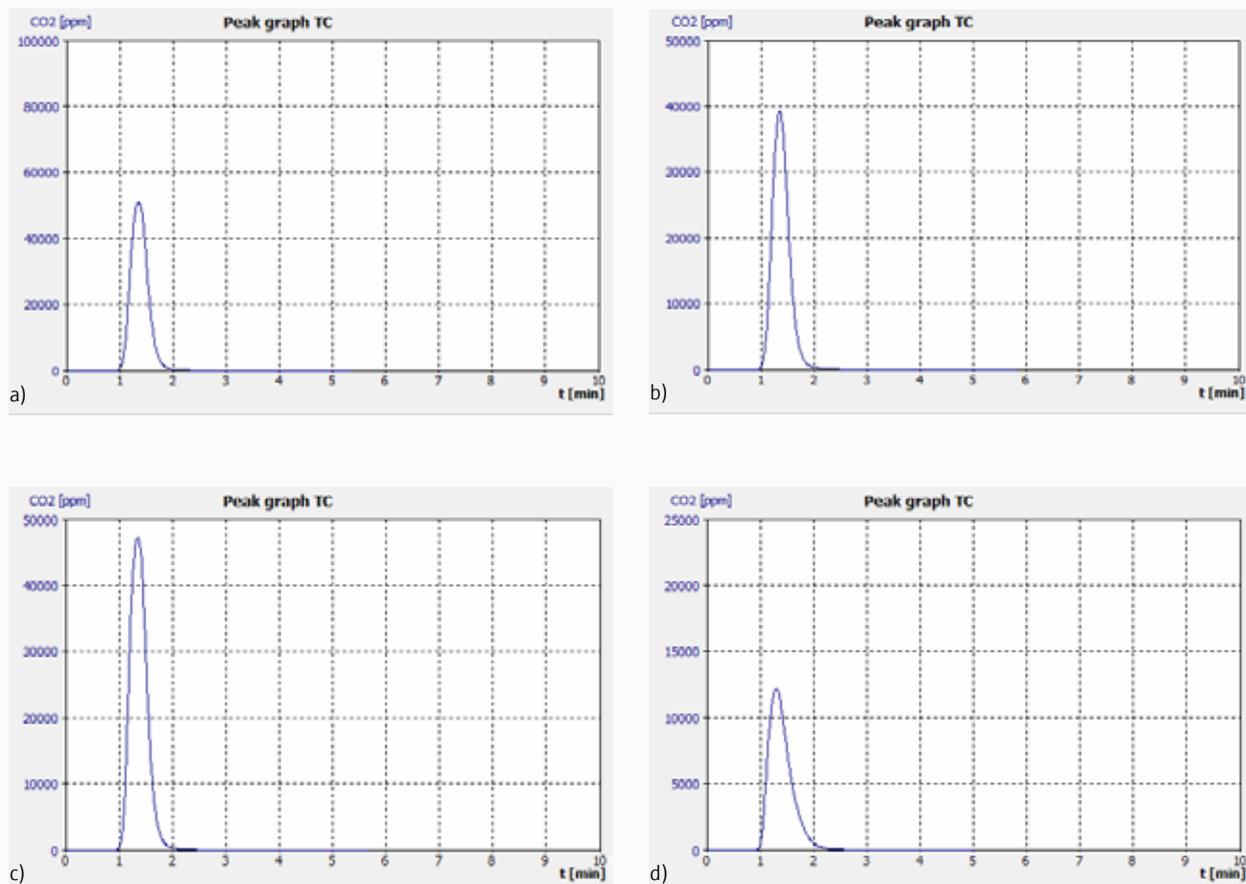


図 2: サンプル1-3 (グラフa - c) および認証標準物質 (土壌 - NCS DC 73319) (グラフd)

結論

得られた結果はオイルシェールやその関連するマトリックス中の TOC 測定を正確に高精度で行う multi N/C duo システムの能力を非常にはっきりと示しています。直接法には、このようなサンプルのいくつかの利点があります。とてもシンプルなサンプル前処理方法がサンプルトレイ (セラミックポート) 内で直接行え、サンプル数が少なければ酸性化は数分で行え、一晩の乾燥には手間がかかりません。前処理したサンプルの完全自動測定は迅速で信頼できます。非常に堅牢なビームフォーカス NDIR 検出器を使用しているので、炭素絶対量 500 mg までの広い範囲で検量線を作成することができます。したがって、多量の TOC を含むサンプルでも、たった数ミリグラムに減らす必要はなく、一般的なサンプル量で測定することができます。

適用した手順は DIN EN 15936 に完全準拠しています。

さらに、multi N/C duo システムは装置のハードウェアの変更をすることなく、水系サンプルの TOC (TIC、TC)、NPOC、POC、TN_p の自動測定に適しています。ソフトウェアの設定の変更や必要なメソッドのロードは数回のマウスのクリックにより簡単に行え、固体 TOC 計は完全自動の液体 TOC 計に変更でき、その逆も同様です。

References

DIN EN 15936: Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion

EN 13137 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments

ISO 10694 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)

この資料に記載している内容は、発行時点の内容であり、情報は変更される場合があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書に優先する場合があります。