



キーワード

石膏および石灰石試料中のさまざまな炭素パラメーター (TC/TOC/TIC) の定量のための快適な自動化ソリューション

概要

燃焼元素分析 -NDIR 検出と組み合わせた効率的な高温燃焼

対象とする読者

石膏の製造やリサイクル業者、セメント製造、工場品質管理、建設資材の分析を行う受託検査機関

EN 13639 に準拠した NDIR 検出を用いた燃焼式元素分析による石灰石および石膏試料中の全有機炭素の定量

はじめに

石膏（化学名：硫酸カルシウム二水和物）は、天然に存在する鉱物です。多くの産業、医療、芸術用途で重要な原料と考えられており、その中で最も重要なものの1つは建築材料としての使用、例えば無水石膏、石膏、漆喰石膏、スクリード、石膏ボードなどです。石膏はまた、シュウ酸、フッ酸、硫酸などの有機酸や無機酸の製造、硫酸塩を含むプロセス廃水の中和、石炭火力発電所の排ガスの脱硫など、工業的に使用される技術プロセスの副産物として、FGD 石膏と呼ばれる脱硫石膏が大量に生産されます。含有する不純物によっては、これらの材料は建材産業で使用することができます。多量の FGD 石膏により、天然石膏の採掘はある程度不要になります。生産が需要より上回ると、充填剤など他の用途に使用されたり、単に埋立処分される可能性もあります。利用後は回収前でリサイクルは石膏のライフサイクルの重要な位置を占めています。産業リサイクルでは、石膏は通常は粉碎され、新たな石膏ボードの製造、乾燥工程の吸収剤、あるいは水処理に使用されます。投棄とリサイクルのいずれも最大許容量（例えば埋立地分

類など）を遵守し、指定された品質基準を満たす必要があります。これには、TOC(有機結合炭素の総和を表すパラメーター) など、数多くの物理的、化学的パラメーターが重要です。石膏を含むすべての廃棄物がリサイクルに適しているわけではありません。ドイツの連邦石膏工業会は再生石膏の品質要件を定めています。例えば、再生石膏の TOC は 1.00% を超えてはいけません^[1]。最大 1.5% までのプラント固有の偏差は特別な場合のみ許容されます。

石膏廃棄物の埋め立てについては、埋立条例 (DepV) の基準と規制値を遵守しなければなりません。石膏廃棄物の溶出挙動（溶出液中の硫酸塩濃度が最大 1,500 mg/L）から、クラス I (DK I) の埋立地は石膏ベースの建築材料の埋立に適しています。TOC 含有量が増加すると、より高い埋立地クラスが必要になる場合があります。有機結合炭素の含有量が高いと、硫黄濃度が高い場合に硫化水素 (HS) が生成されやすくなりますが、これは避けなければなりません。有機汚染物質 (TOC) は製造プロセス（クエン酸、

セルロース接着剤、繊維材料)に由来するものだけでなく、使用中に蓄積された汚染(空気からの吸着、カビの繁殖)からも発生する可能性があります。

土壌、石膏、セメント、廃棄物、関連物質等の固体中のTOCやその他の炭素濃度を測定する方法は、EN 13137、EIN EN 15936、EN 13639など多くの規格に記載されています。ここで説明する基準法と代替法はいずれも3つの重要なステップに基づいています。まず、乾燥し、均質化したサンプルを非酸化性の無機酸で酸性化することにより、存在する炭酸結合炭素(TIC)を遊離させなければなりません。TICはCO₂の形で放出されます。その後、サンプル中の有機結合炭素(TOC)が化学的または熱酸化によって完全にCO₂に変換されます。これは最終段階で、適切な重量測定または分光測定法を用いて定量されます。

サンプル量が多く、完全なモニタリングが必要なため、分析プロセスの自動化が不可欠です。炭素総和パラメーターの測定用に特別に最適化された元素分析装置がこの目的

に最適です。これらのシステムは、無機結合炭素(TIC)を個別に測定するための湿式化学反応器と全炭素(TC)や有機結合炭素(TOC)を測定するための高温燃焼炉の両方が組み込まれています。高度なガス管理により、熱分解工程を追加することで元素炭素(EC)の測定も可能です。ECが存在すると、TOC値を偽ってしまう可能性があります。したがって、関連する全てのパラメーターの測定を、たった1台の装置で簡単かつ完全に自動化された形で行うことができます。利点は、個々のパラメーターの比較可能性が向上し、サンプルスループットが顕著に向上し、エラー源と危険性が最小化されることです。EA 4000は、さまざまなマトリックス中の炭素総和の測定に適した分析システムです。最大3gまでの大量の試料が分析可能で、非常に堅牢なセラミック技術を採用しているため、石膏分析以外の用途にもほとんど制約を受けません。

サンプルと測定条件

TIC“自動”固体モジュールを接続したmulti EA 4000を用いてTC、TIC、TOCの測定を行いました。分析装置はサンプル分解のための高温燃焼原理に基づいており、TCとTOCの直接測定には堅牢なセラミック燃焼管を、TICの測定には湿式化学反応器を使用しています。multi EA 4000は開放系で、燃焼炉は水平に配置され、TIC固体モジュールは炉の入り口の前に設置します。サンプルは簡単なガスロックを介して供給されます。これにより、分析プロセス全体の操作と自動化が容易になります。ここで説明する測定では、セラミックポートに載せたTCおよびTICサンプルをTICリアクターと炉に移送するため、固体サンプラーFPG 48を使用しました。ポートは分析後に残渣と一緒に取り出され、全自動で廃棄されました。

全有機体炭素(TOC)含有量は差し引き法によって求めました。そのため、全炭素と全無機炭素(TIC)を測定し、その後、両者の差からTOCを計算しました。

TC-TIC = TOC

そのため、それぞれのサンプルを2つのサンプルポートに量り取りました。1つ目はTICリアクターで40%リン酸で酸性化し、炭酸塩からCO₂を放出させ、TICを直接測定しました。2つ目のポートでは、サンプルは燃焼炉に導入し、1200°Cで純酸素雰囲気中で燃焼し、完全に分解しました。どちらも、測定ガスは乾燥、不純物の除去後、炭素含有量を

NDIR(非分散型赤外線)検出器で測定しました。TOCの計算は操作、解析ソフトウェアmultiWinにより、自動で行いました。

サンプルと試薬

- さまざまな石膏サンプル、石膏リサイクル工程で得られた粉末
- 管理標準(5% TIC, 10% TC, 5% TOC)
- リン酸, 40% (分解用の酸)
- アルミナ(希釈用)
- ガラス状炭素(TC, 標準物質)
- 炭酸カルシウム(TIC, 標準物質)

サンプル前処理

均質性が高かったため、サンプルの前処理は必要ありませんでした。

検量線

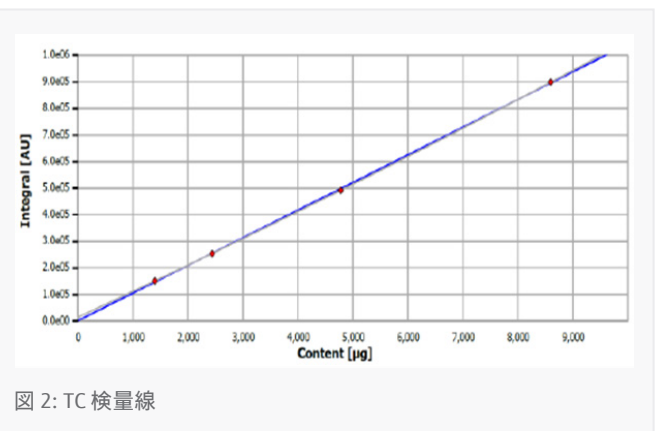
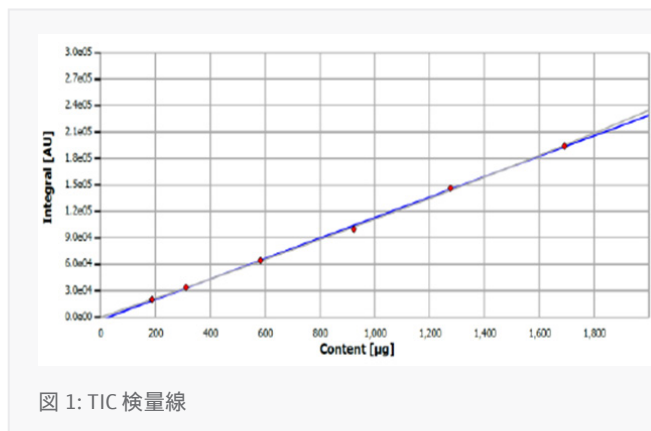
分析前に検量線を作成しました。検量線は濃度一定で作成しました。広い濃度範囲をカバーするために、さまざまな量の標準物質を使用して、炭素の絶対量を変化させました。パラメーターTCの決定にはガラス状炭素を適用しました。ガラス状炭素をアルミナで希釈して9.91%のTC標準を作成しました。TICの定量には、炭酸カルシウムを使用しまし

た。炭酸カルシウムをアルミナで希釈して、1.2% Cの濃度にしました。得られた検量線は図1と2に示します。検量線範囲は表に示します。

TCの検量線には、2つの検量線標準を使用せずに済むように、ガラス状炭素の代わりに炭酸カルシウムあるいはTICのように炭酸カルシウムを希釈したものを使用することもできます。

表 1: 検量線

標準	パラメーター	C _c	重量	検量線範囲
炭酸カルシウム	TIC	1.2% C	16–142 mg	0.2–1.7 mg C
ガラス状炭素	TC	9.91% C	14–86 mg	1.4–8.5 mg C



メソッド設定

TOC差し引き法による試料導入および燃焼のプロセスパラメーターを表2に示します。

表 2: multi EA 4000とFPG 48のプロセスパラメーター

パラメーター	仕様
温度	1,200 °C
酸素流量	2.5 L/min
酸の量	800 µL
FPG 48 パラメーター設定	TOC_IC/OC_inorganic

評価パラメーター

検出と評価に使用したプロセスパラメーターを表3に示します。

表 3: 炭素検出(NDIR)のためのプロセスパラメーター

パラメーター	仕様
最大積分時間	600 秒
開始	0.12 ppm
終了	5 ppm
ブロック	3

結果と考察

石膏の製造およびリサイクル工程から得られたさまざまなサンプルについて、全有機炭素(TOC)、全炭素(TC)、全無機炭素(TIC)の含有量を分析しました。TOCの定量には、自動TIC固体モジュールによる差し引き法を適用しました。

測定した石膏サンプルと管理標準について得られた分析結果を表4に示します。これらは3回測定の平均値です。分析には標準もサンプルも、50から300 mgの量を使用しました。結果は再現性があり、標準偏差は低くなりました。例として、石膏1の測定曲線を図3および4に示します。

表 4: 石膏試料および標準物質中のさまざまな炭素パラメーター (TC,TIC,TOC) の測定結果

サンプル	TIC ± SD [%]**	TC ± SD [%]**	TOC _{差し引き} *
石膏 1	3.88 ± 0.11	4.36 ± 0.15	0.48
石膏 2	0.09 ± 0.00	0.20 ± 0.01	0.11
石膏 3	0.22 ± 0.04	0.49 ± 0.04	0.27
石膏 4	1.21 ± 0.01	1.37 ± 0.08	0.16
炭酸カルシウム (1.20% C)	1.22 ± 0.01	1.25 ± 0.01	n.a.
管理標準 (5% TIC, 10% TC, 5% TOC)	4.93 ± 0.10	10.38 ± 0.26	5.45

** 直接測定, * TC - TICの差として計算

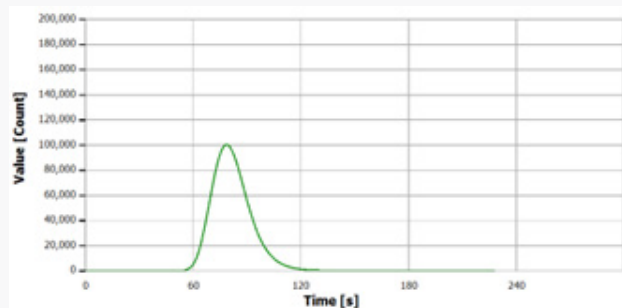


図 3: サンプル“石膏1”のTC測定曲線

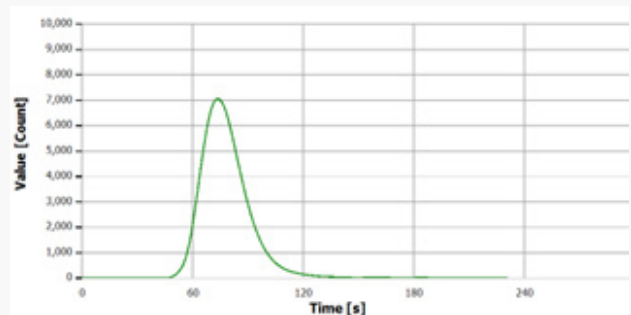


図 4: 酸処理したサンプル“石膏1”のTIC測定曲線

結論

建設資材の生産、リサイクル、廃棄の分野では特に、TOC測定のためにさまざまな方法が認められています。例えばEN 13639では、湿式酸化を基準法とする重量法を参照しています。このような手動の方法は時間がかかり、自動化できません。代替法はその適合性および同等の性能が承認されていれば、適用可能です。

TICモジュールを接続したmulti EA 4000 炭素分析装置は、このような承認された代替法であり、石膏および関連するサンプル材料中のさまざまな炭素パラメーターを完全自動測定するのに非常に適しています。湿式化学分解による重量測定等他の標準的な方法と比較すると、赤外 (IR) 検出による高温燃焼は高いサンプル処理能力と柔軟な炭素種同定が可能のため、明らかに優れています。TIC自動固体モジュールの使用により、TOCは直接または差し引き法により測定できます。これにより、特定の規制要件やサンプルのニーズを分析プロセスに容易に適合させることができます。分析はサンプルの導入から酸で汚染されたポートの処分まで完全に自動化されています。これにより、使用済み酸による測定者への潜在的なリスク(酸との接触の最小化)とハードウェアへのリスクを防ぎ、最も簡単な操作を可能にします。



図 5: multi EA 4000 と炭素検出器

multi EA 4000は硫黄含有量や炭素結合塩素を測定するためにさらにアップグレードすることもできます。

推奨の装置構成

表 5: 装置、オプション、消耗品の概要

製品	製品番号	説明
multi EA 4000 C	450-126.564	固体中の炭素含有量を測定するための燃焼元素分析装置
FPG 48	450-126.574	multi EA 4000のための固体オートサンプラー
“自動”TIC 固体モジュール	450-126.576	multi EA 4000のためのアクセサリ、直接法および差し引き法によるTICおよびTOCの完全自動測定が可能

References

- [1] Umweltbundesamt, Gips – Factsheet, page 8, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/3521/dokumente/factsheet_gips_fi_barrierefrei.pdf
- [2] Analytik Jena – LabGuide Sample Preparation Strategies, page 14 ff, <https://www.analytik-jena.de/wissen/whitepaper/labguide-sample-preparation/>

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。商標について: アプリケーションノートに記載されている他社製品のブランド名は、通常、各企業または団体の登録商標です。