



高速イオンクロマトグラフィーによる

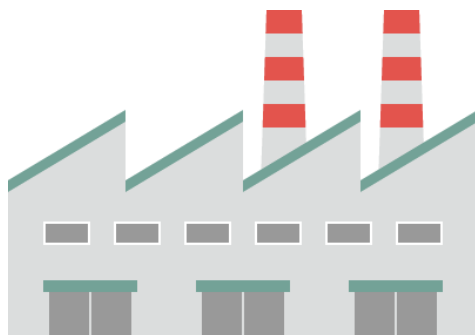
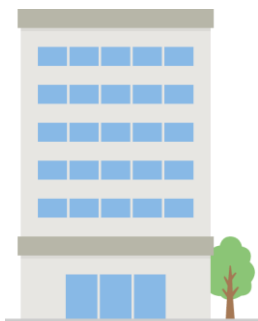
ボイラ水中のイオン成分分析

のご紹介

東ソー株式会社

バイオサイエンス事業部

1. ボイラ水分析について



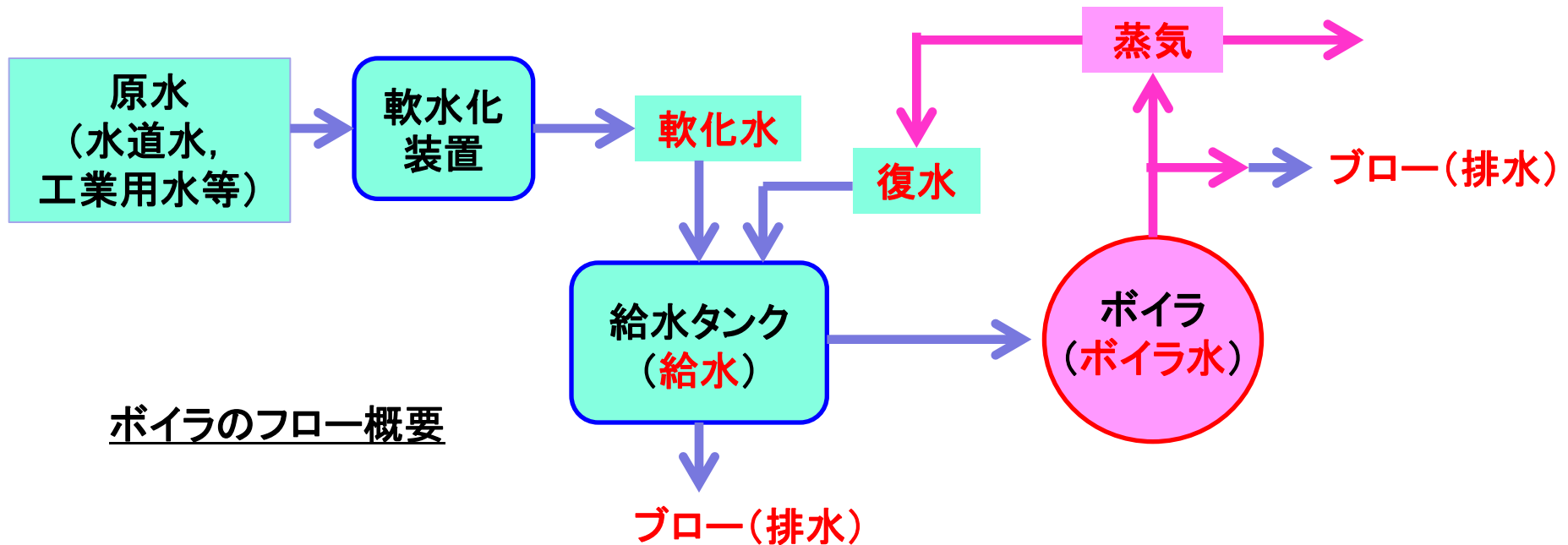
ボイラ水の水質管理

ボイラ: 高圧蒸気の発生装置であり、工場, ビル, 病院など幅広い産業分野でユーティリティ源として利用されている。

安全かつ効率的な運転には、

日常の水質管理, ブロー管理が必須。

通常、1回／1～2か月の水質分析が実施されている。(赤字サンプル)

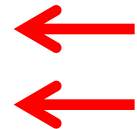




JIS B8224 ボイラの給水及びボイラ水－試験方法について

～イオンクロマトグラフ(IC)法が採用されている項目～

陰イオン		陽イオン	
イオン種	定量範囲 (mg/L)	イオン種	定量範囲 (mg/L)
Cl ⁻	0.05 - 25	Na ⁺	0.05 - 30
SO ₄ ²⁻	0.2 - 100	NH ₄ ⁺	0.1 - 30
		Mg ²⁺	0.2 - 50
		Ca ²⁺	0.2 - 50



★2016年の改正では、Mg²⁺、Ca²⁺の測定方法としてIC法が追加された。

特に軟化水の硬度測定は、スケール防止のための重要管理項目であり、JIS B8223では、1mg/L (CaCO₃換算)以下での管理が規定されている。



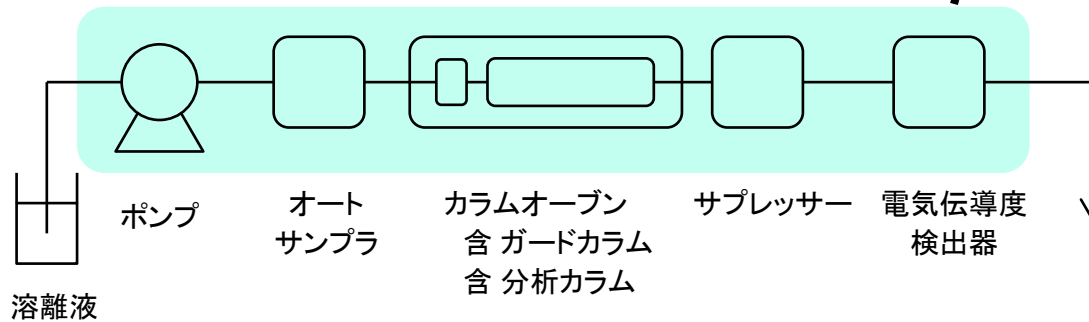
東ソー高速イオンクロマトグラフィーシステムの構成



IC-2010



IC-2010
ワークステーション





2. 分析条件の設定



陰イオン分析条件

【ポイント】

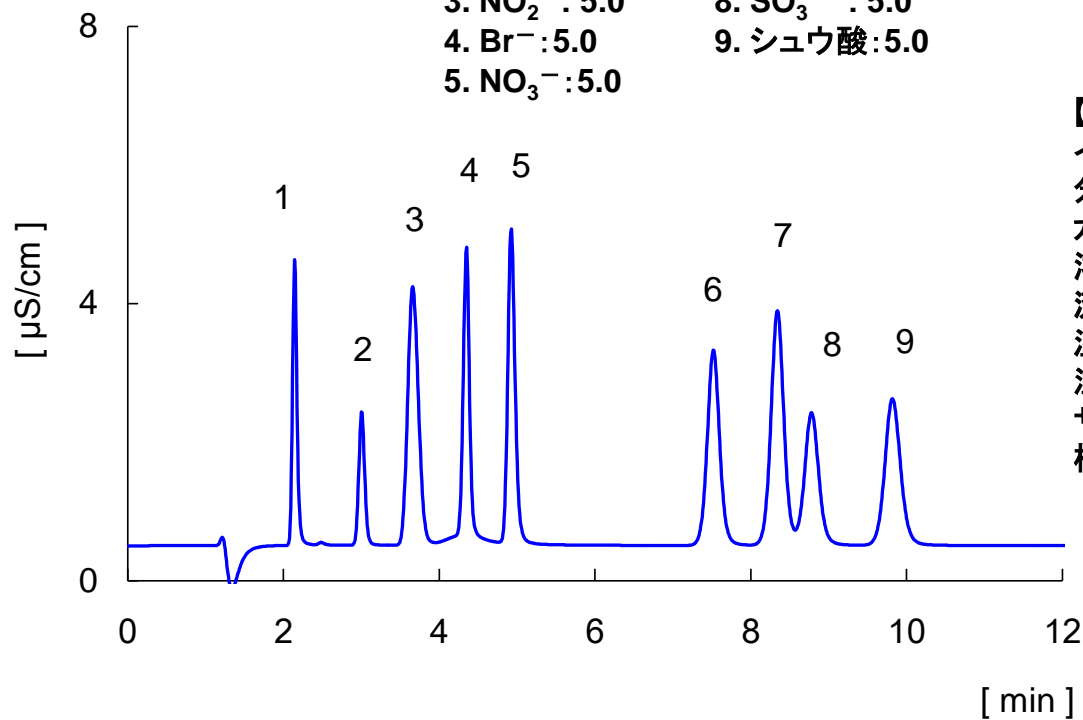
高速分析カラムTSKgel® SuperIC-Anion HSを使用し、亜硫酸イオン、シュウ酸イオンを含めて分析可能な条件を設定した。

【ピーク】

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| 1. F^- : 1.0 mg/L | 6. PO_4^{3-} : 10.0 mg/L |
| 2. Cl^- : 1.0 | 7. SO_4^{2-} : 5.0 |
| 3. NO_2^- : 5.0 | 8. SO_3^{2-} : 5.0 |
| 4. Br^- : 5.0 | 9. シュウ酸: 5.0 |
| 5. NO_3^- : 5.0 | |

【測定条件】

イオンクロマトグラフ装置: IC-2010
分析カラム: TSKgel SuperIC-Anion HS
ガードカラム: TSKgel guardcolumn SuperIC-A HS
溶離液: 1.7 mmol/L $NaHCO_3$ + 1.8 mmol/L Na_2CO_3
流速: 1.2 mL/min
温度: 30 °C
注入量: 30 μ L
サプレッサーゲル: TSKgel suppress IC-A
検出: 電気伝導度 (サプレッサー使用)

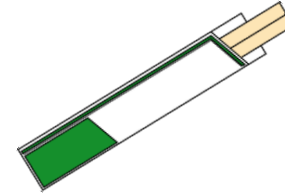


1試料あたりの分析時間: 約10 min

亜硫酸イオン分析について

【亜硫酸塩】

漂白剤，保存料，酸化防止剤として使用されている
食品添加物



【公定分析法】

「割り箸に係る試験方法」（厚生労働省通知食監発第1113001号）
にてIC法が採用されている

★ポイント：試料調製

1%トリエタノールアミンを含む試料溶液を調製することで、
安定した分析が可能



陽イオン分析条件

【ポイント】

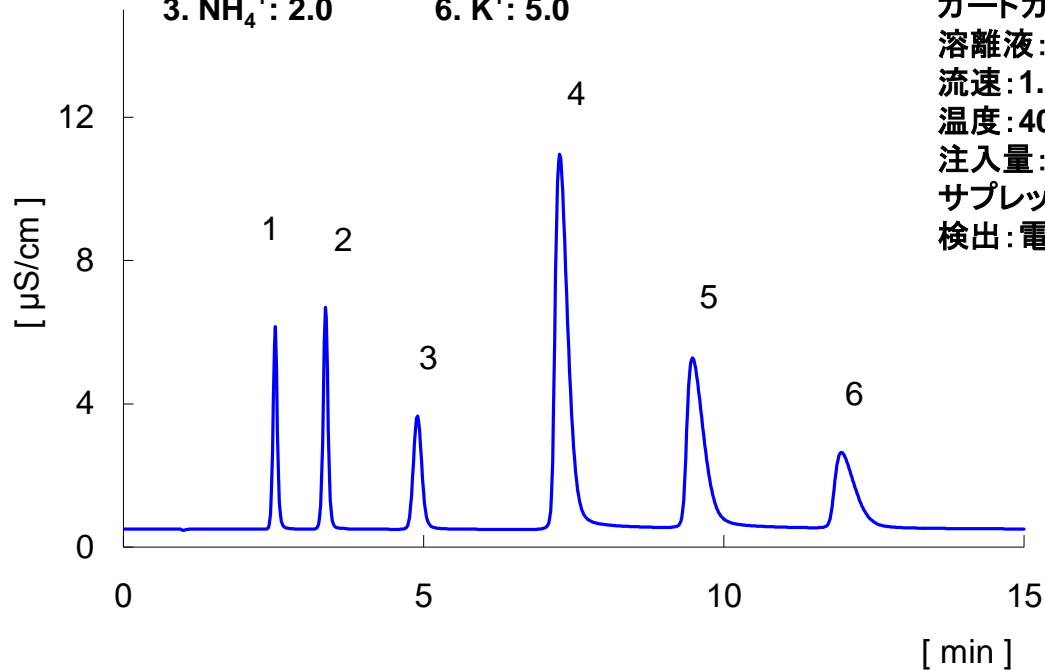
高速分析カラムTSKgel SuperIC-Cation HS IIを使用し、NaイオンとNH₄イオンの分離、NH₄イオンとアミン類との分離を考慮した条件を設定した。

【ピーク】

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| 1. Li ⁺ : 0.5 mg/L | 4. Mg ²⁺ : 5.0 |
| 2. Na ⁺ : 2.0 | 5. Ca ²⁺ : 5.0 |
| 3. NH ₄ ⁺ : 2.0 | 6. K ⁺ : 5.0 |

【測定条件】

イオンクロマトグラフ装置: IC-2010
分析カラム: TSKgel SuperIC-Cation HS II
ガードカラム: TSKgel guardcolumn SuperIC-C HS II
溶離液: 2.5 mmol/L メタンスルホン酸 + 5.0 mmol/L 18-crown-6
流速: 1.0 mL/min
温度: 40 °C
注入量: 30 μL
サプレッサーゲル: TSKgel suppress IC-C
検出: 電気伝導度(サプレッサー使用)



1試料あたりの分析時間: 約13 min



分析精度の検証結果

イオン種	検量線			定量性		測定再現性
	濃度範囲 (mg/L)	近似式	決定係数 (r^2)	MDL (mg/L)	MQL (mg/L)	CV(%), n=6
Cl ⁻	0.05-25	$y=ax^2+bx+c$	0.9999	0.002	0.005	0.9 % (0.05 mg/L)
SO ₃ ²⁻	0.20-100	$y=ax^2+bx+c$	0.9999	0.007	0.018	1.0 % (0.20 mg/L)
SO ₄ ²⁻	0.20-100	$y=ax^2+bx+c$	0.9999	0.007	0.017	0.8 % (0.20 mg/L)
PO ₄ ³⁻	0.20-100	$y=ax^2+bx+c$	1.0000	0.005	0.013	4.7 % (0.03 mg/L)
Na ⁺	0.05-30	$y=ax+b$	0.9998	0.002	0.006	1.5 % (0.05 mg/L)
NH ₄ ⁺	0.10-30	$y=ax^2+bx+c$	0.9989	0.006	0.014	1.4 % (0.10 mg/L)
Mg ²⁺	0.20-50	$y=ax+b$	0.9998	0.008	0.020	1.3 % (0.20 mg/L)
Ca ²⁺	0.20-50	$y=ax+b$	0.9995	0.011	0.028	2.0 % (0.20 mg/L)

* MDL (検出下限) 算出方法: 0.05 mg/L(NH₄-N), 0.01 mg/L(NO₂-N, NO₃-N) を n=6 にて測定し、ピーク面積の標準偏差 × t値(危険率5%, 自由度5) × 2 により算出した。

* MQL (定量下限) 算出方法: 0.05 mg/L(NH₄-N), 0.01 mg/L(NO₂-N, NO₃-N) を n=6 にて測定し、ピーク面積の標準偏差 × 10 により算出した。



3. 共存成分の影響について



妨害が推測される共存成分

陰イオン分析

- 1) 洗浄剤: 有機酸類
- 2) 脱酸素剤: 亜硫酸ナトリウム

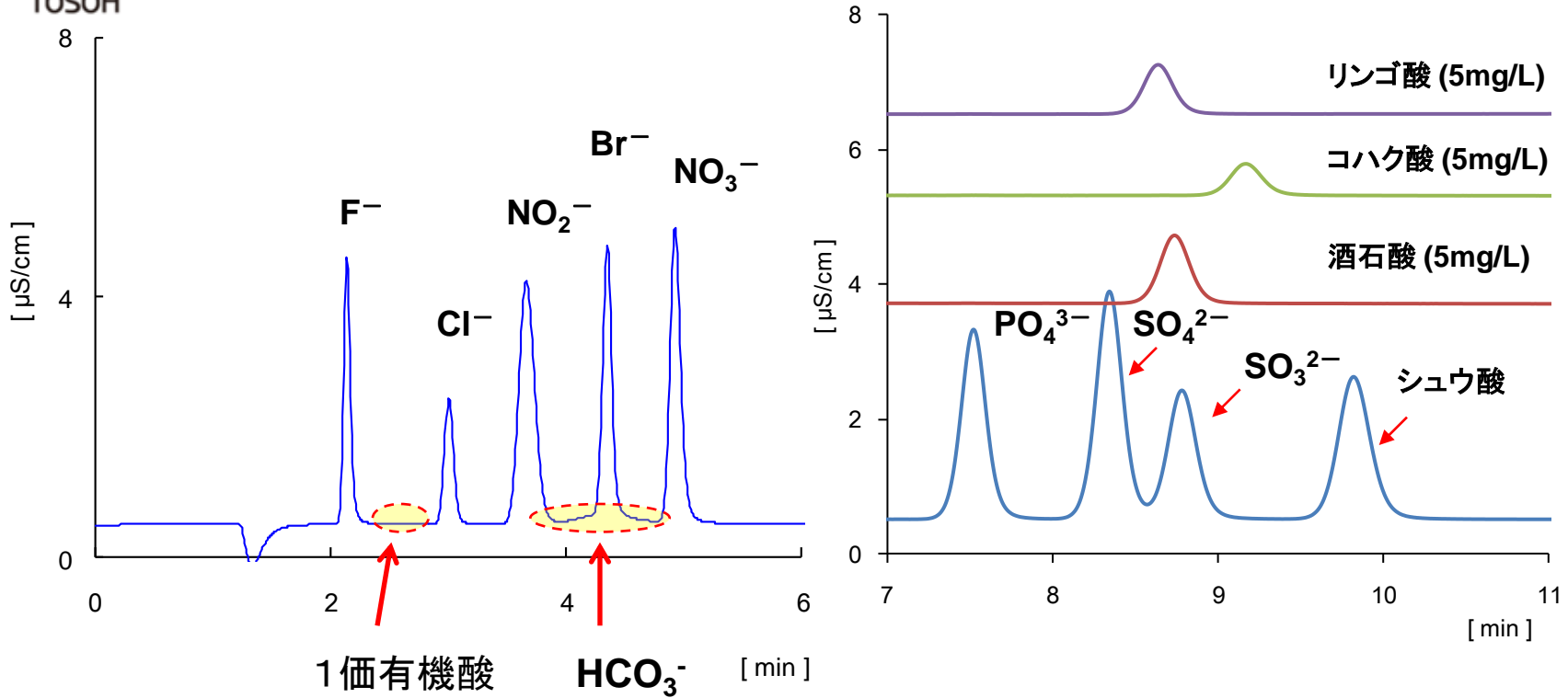
陽イオン分析

- 1) 中和性アミン: シクロヘキシルアミン, 1-アミノ-2-プロパノール, モノエタノールアミン, 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール, モルホリン
- 2) 皮膜性アミン: オクタデシルアミン
- 3) 脱酸素剤: ヒドラジン



TOSOH

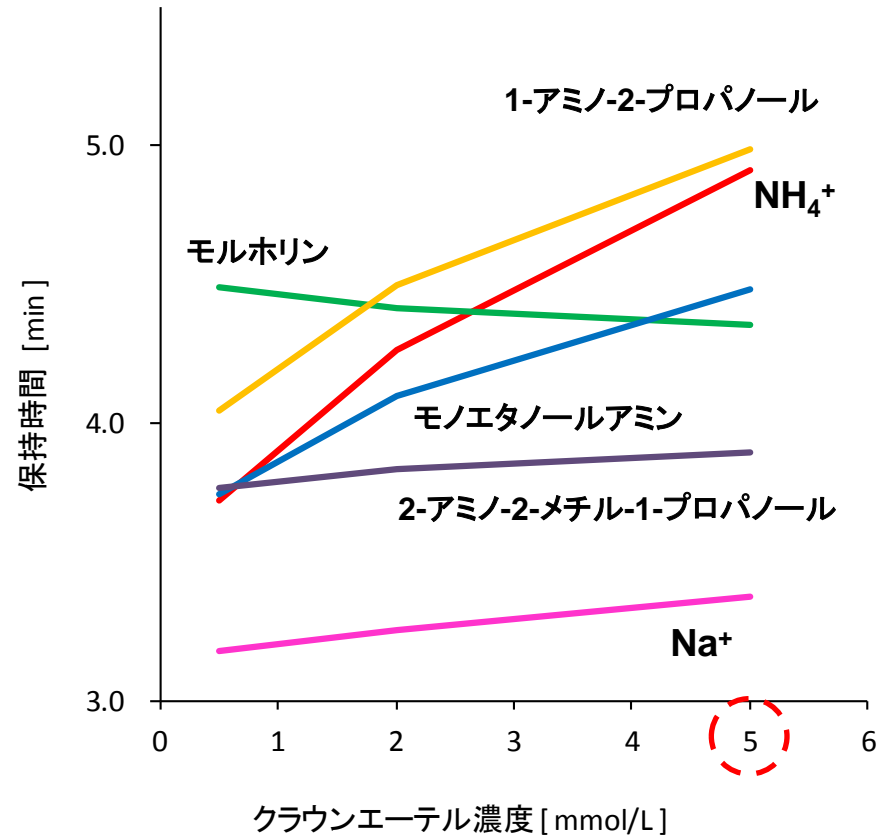
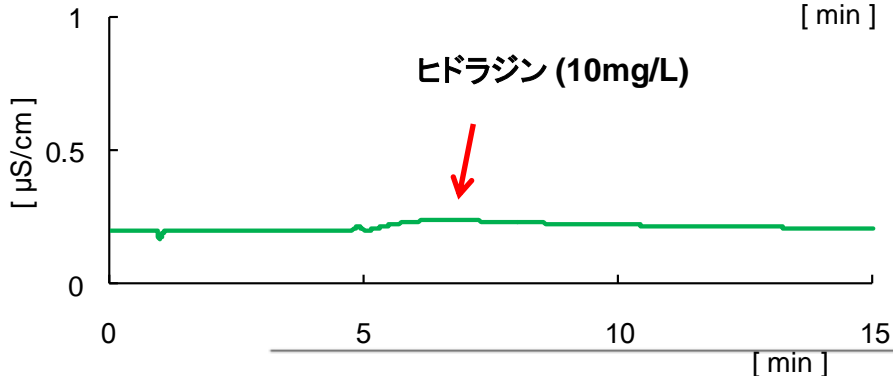
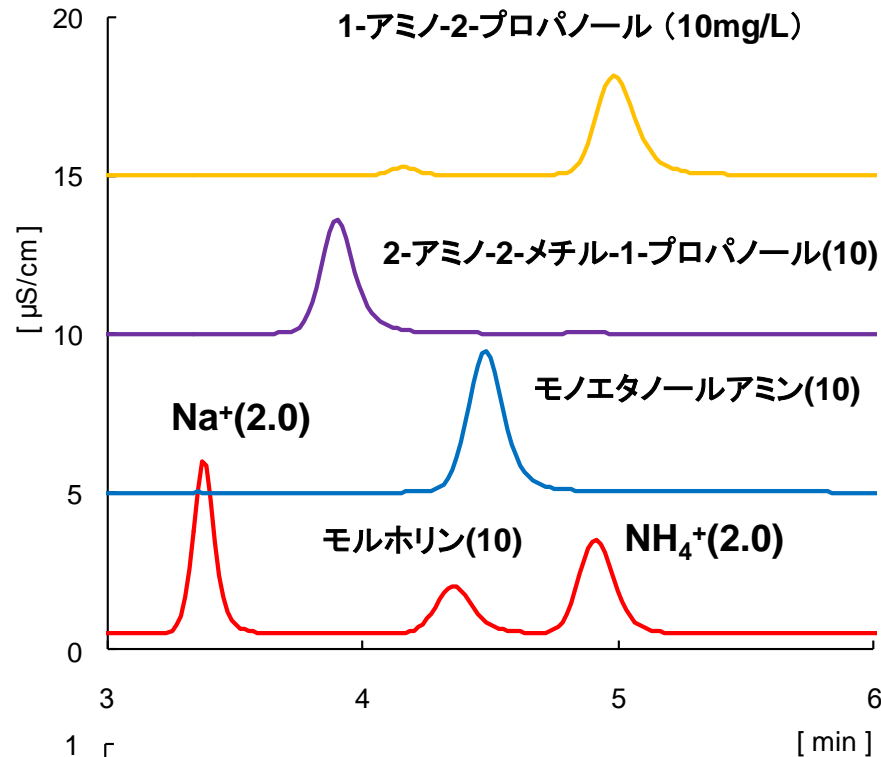
陰イオン分析における有機酸の影響調査



- 1価有機酸 (ギ酸, 酢酸, プロピオン酸等) は Cl^- の前に溶出することから Cl^- 分析への影響はほとんどみられない。
- 2価有機酸 (酒石酸, コハク酸, リンゴ酸等) が含まれる場合は、 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} の定量には注意が必要。
- 3価有機酸 (クエン酸等) は溶出が非常に遅く、分析時間に配慮が必要。



陽イオン分析条件におけるアミン類の影響調査



NH₄⁺への妨害については、クラウンエーテル濃度によりアミン類の溶出位置の調整が可能。

* 溶離液: 2.5 mmol/L メタンサルホン酸 + 5.0 mmol/L 18-クラウン-6

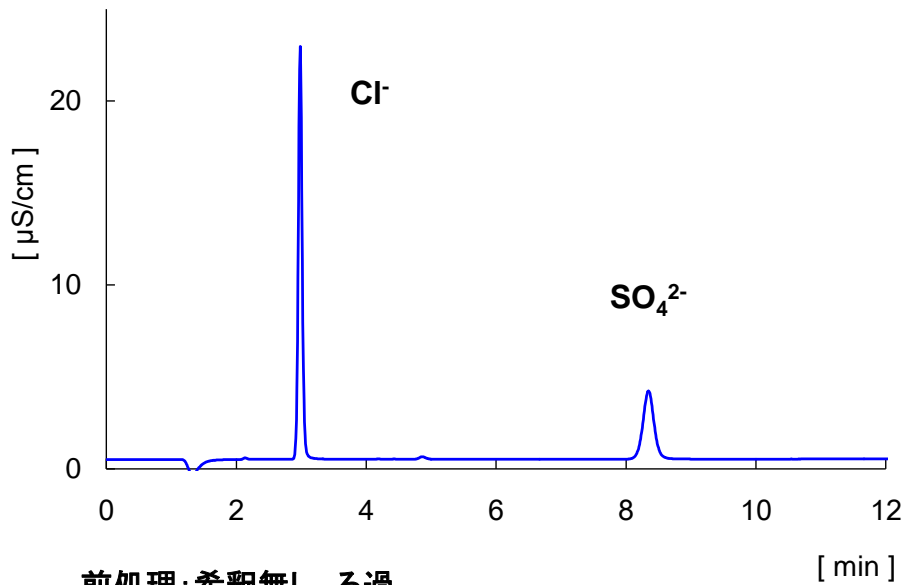


4. 実試料の分析例

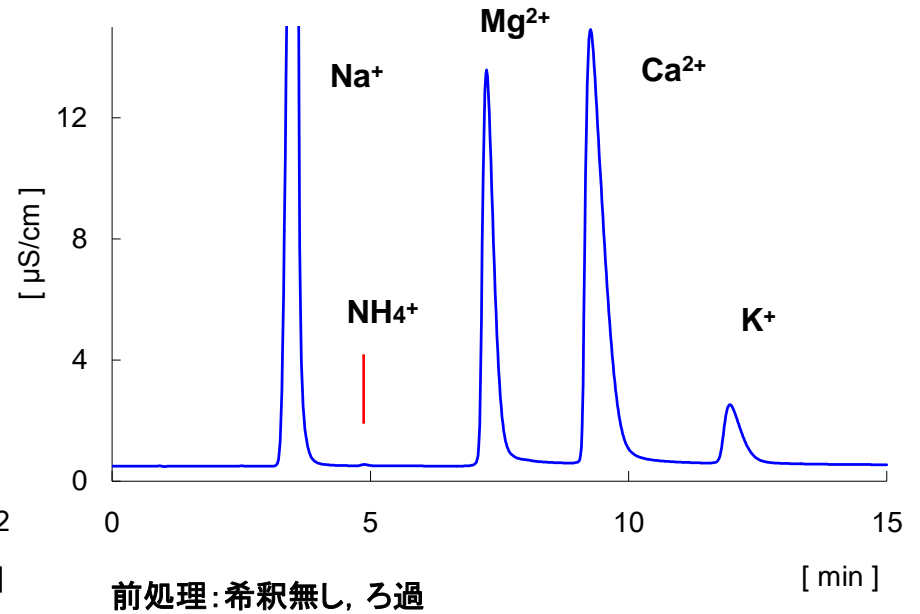


原水の分析

【陰イオン分析】



【陽イオン分析, 拡大クロマト】



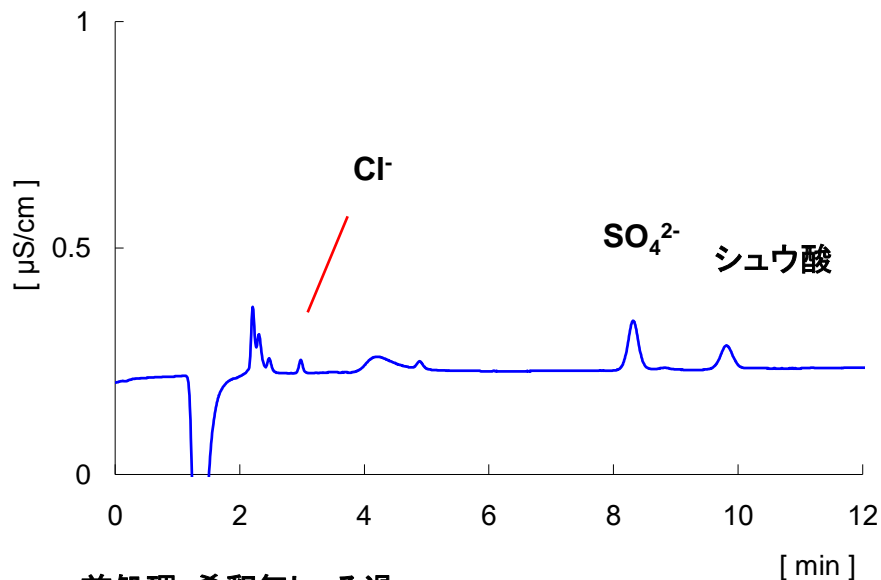
【定量結果】

	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
Cl^-	8.25	Na^+	27.6
SO_4^{2-}	5.77	NH_4^+	0.031
		K^+	4.59
		Mg^{2+}	6.49
		Ca^{2+}	17.6

* ろ過は0.20 μm フィルターを使用

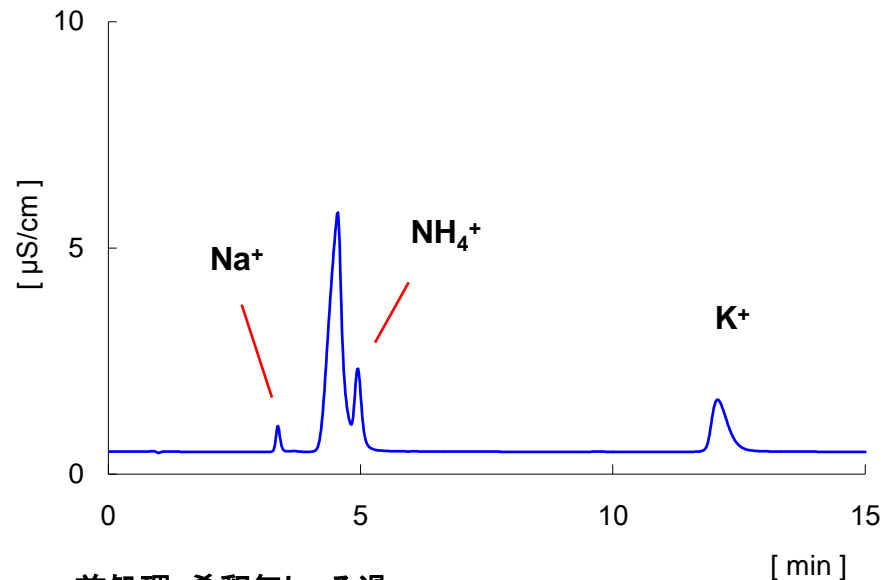
ボイラ給水の分析

【陰イオン分析】



前処理:希釈無し,ろ過

【陽イオン分析】



前処理:希釈無し,ろ過

【定量結果】

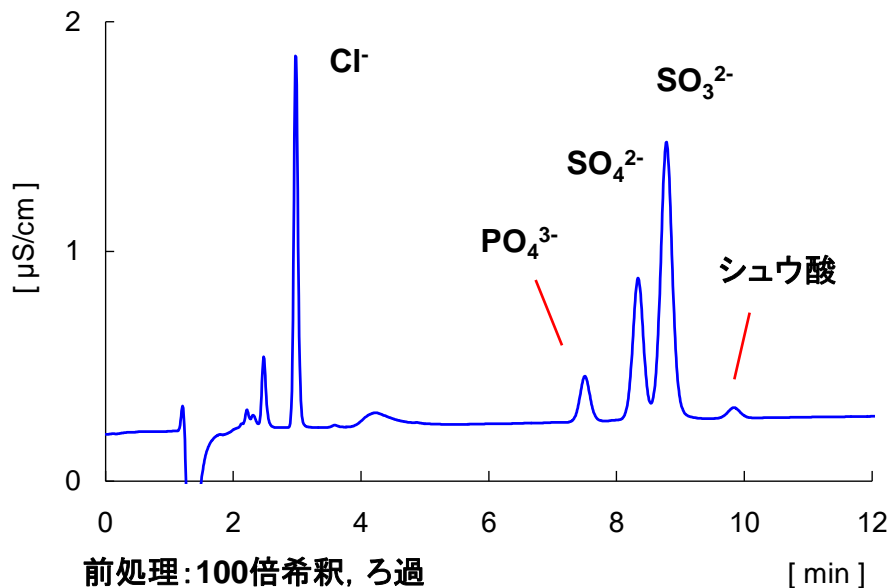
	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
Cl ⁻	0.013	Na ⁺	0.19
SO ₄ ²⁻	0.17	NH ₄ ⁺	0.96
シュウ酸	0.12	K ⁺	2.62

NH₄⁺の前には、アミン類と推測されるピークがみられた。

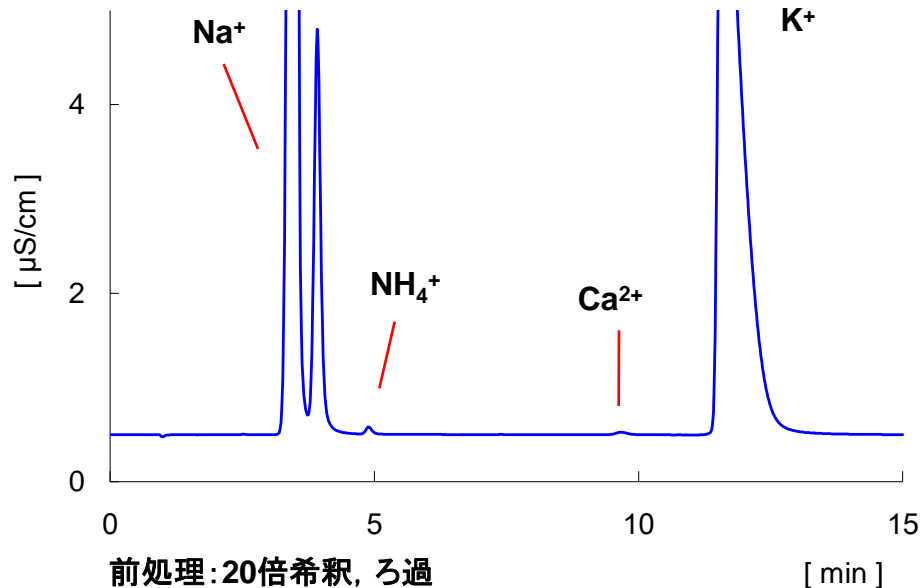


ボイラ水の分析-1

【陰イオン分析】



【陽イオン分析, 拡大クロマト】



【定量結果】

	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
Cl ⁻	0.73	Na ⁺	16.0
PO ₄ ³⁻	0.87	NH ₄ ⁺	0.048
SO ₄ ²⁻	0.97	K ⁺	21.1
SO ₃ ²⁻	3.0 (添加)	Ca ²⁺	0.022 (*)
シュウ酸	0.11		

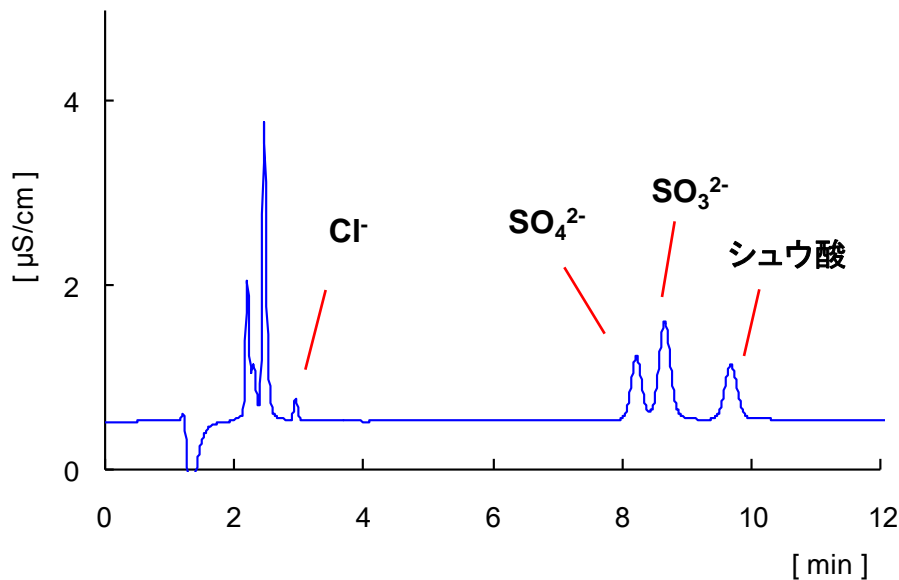
Na⁺の後には、アミン類と推測されるピークがみられた。

濃度は希釈時濃度

(*) 定量下限 (MQL) 以下であることを示す

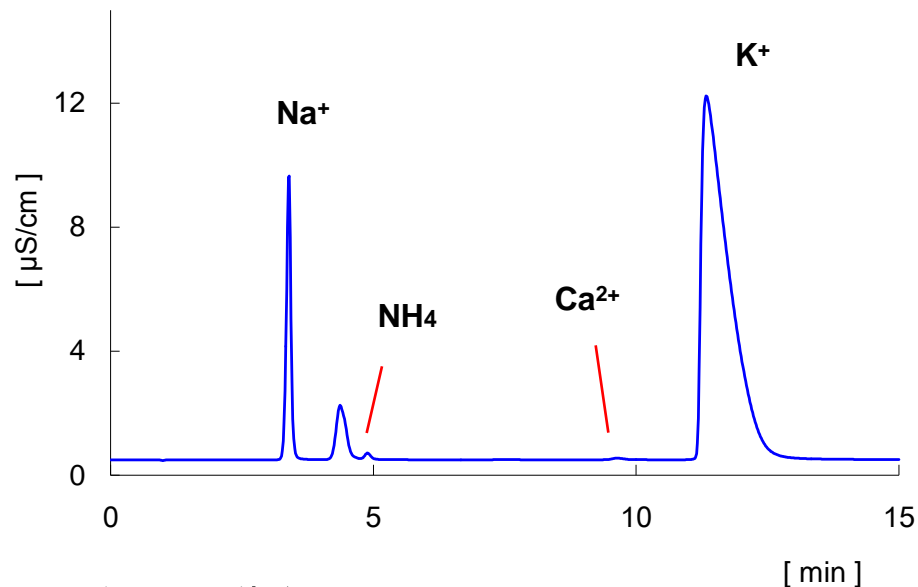
ボイラ水の分析-2

【陰イオン分析】



前処理:20倍希釈,ろ過

【陽イオン分析】



前処理:10倍希釈,ろ過

【定量結果】

	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
Cl ⁻	0.101	Na ⁺	3.12
SO ₄ ²⁻	1.04	NH ₄ ⁺	0.115
SO ₃ ²⁻	3.0 (添加)	K ⁺	41.9
シュウ酸	1.40	Ca ²⁺	0.039

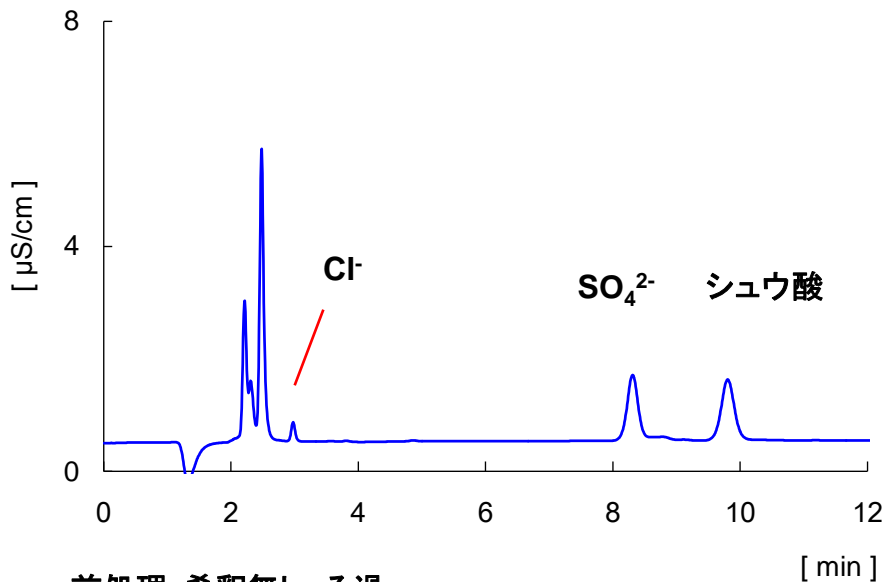
NH₄⁺の前には、アミン類と推測されるピークがみられた。

濃度は希釈時濃度

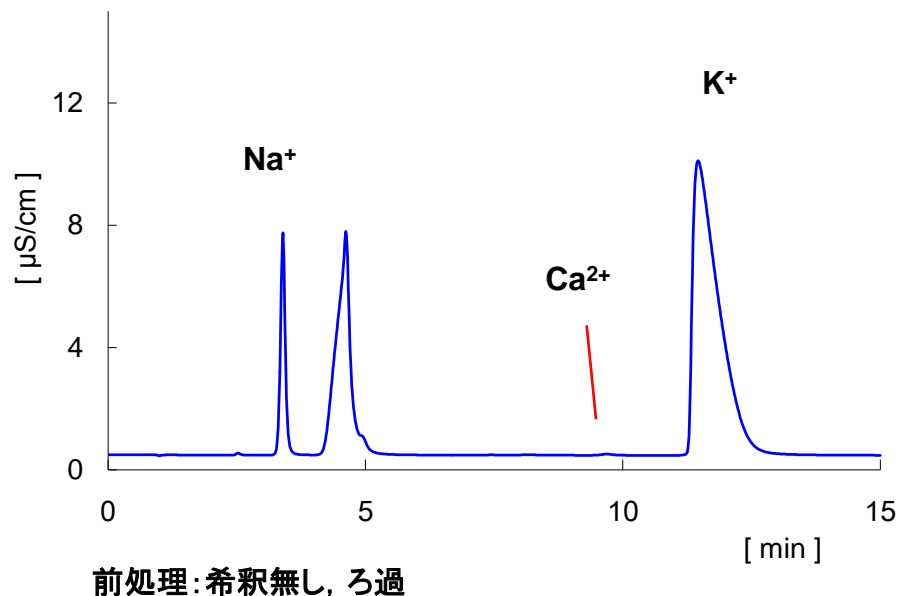


蒸気の分析

【陰イオン分析】



【陽イオン分析】



【定量結果】

	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
Cl ⁻	0.14	Na ⁺	2.73
SO ₄ ²⁻	1.88	K ⁺	33.4
シュウ酸	2.59	Ca ²⁺	0.033

NH₄⁺付近には、アミン類と推測されるピークがみられ、NH₄⁺は検出されなかった。



5. まとめ



ボイラ水中のイオン成分分析の検討結果

1. 高速分析カラムを使用することで、JISに規定された測定項目を約10minで分析することが可能であった。
 2. 陰イオン分析では、 SO_3 イオンと SO_4 イオンを同時に精度よく定量することが可能であり、脱酸素剤である亜硫酸ナトリウムの濃度管理に有効であった。
 3. 陽イオン分析では、 NH_4 イオン以外は分析上の問題はみられなかったが、 NH_4 イオン分析では、共存するアミン類によっては、分離が困難なものがあり、分離カラムや溶離条件の検討による分離の改善が必要であった。
-