



# 高速イオンクロマトグラフィーによる

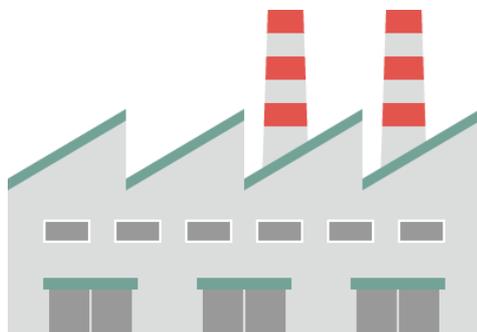
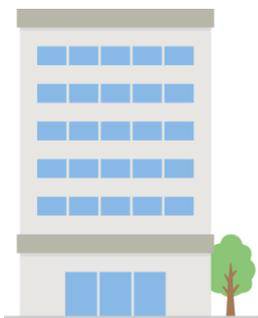
## ボイラ水中のイオン成分分析

### 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



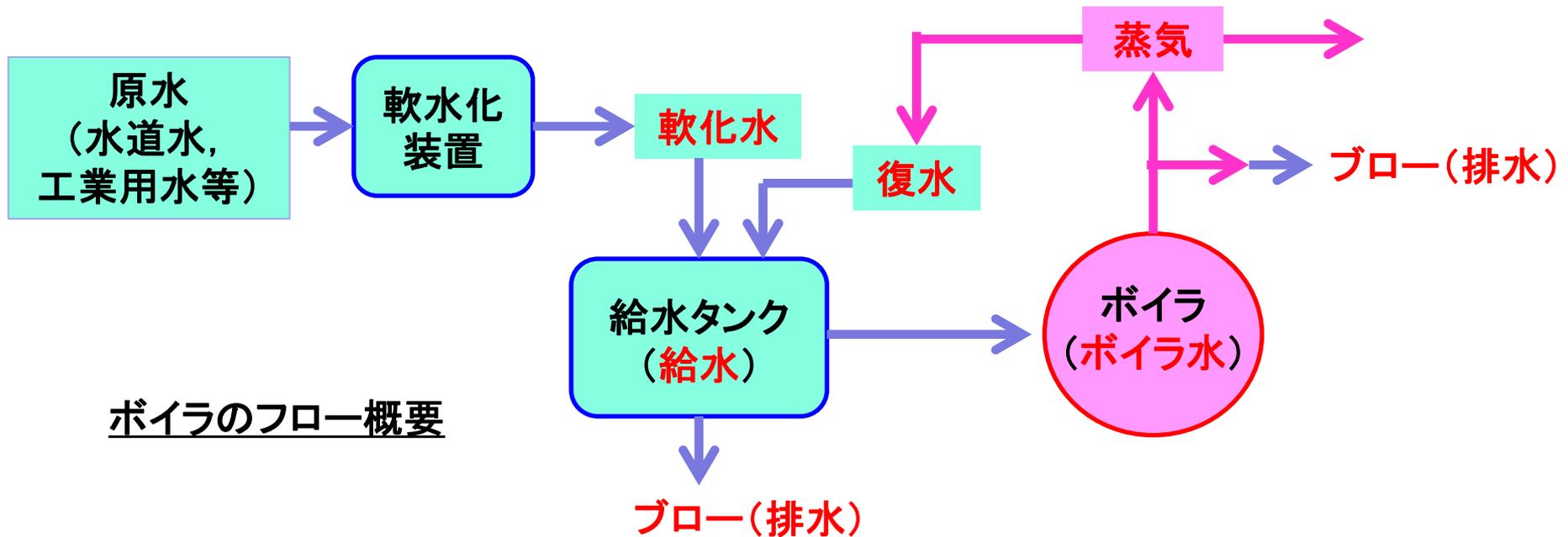
## ボイラ水の水質管理

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)

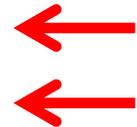




# JIS B8224 ボイラの給水及びボイラ水－試験方法について

～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 <sup>-</sup>	0.05 - 25	Na <sup>+</sup>	0.05 - 30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.2 - 100	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.1 - 30
		Mg <sup>2+</sup>	0.2 - 50
		Ca <sup>2+</sup>	0.2 - 50



★2016年の改正では、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>の測定方法としてIC法が追加された。

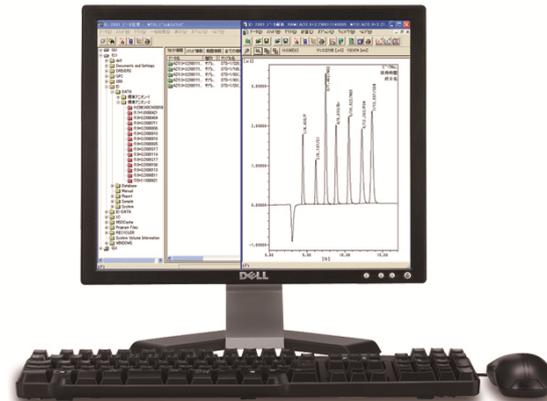
特に軟化水の硬度測定は、スケール防止のための重要管理項目であり、JIS B8223では、1mg/L (CaCO<sub>3</sub>換算)以下での管理が規定されている。



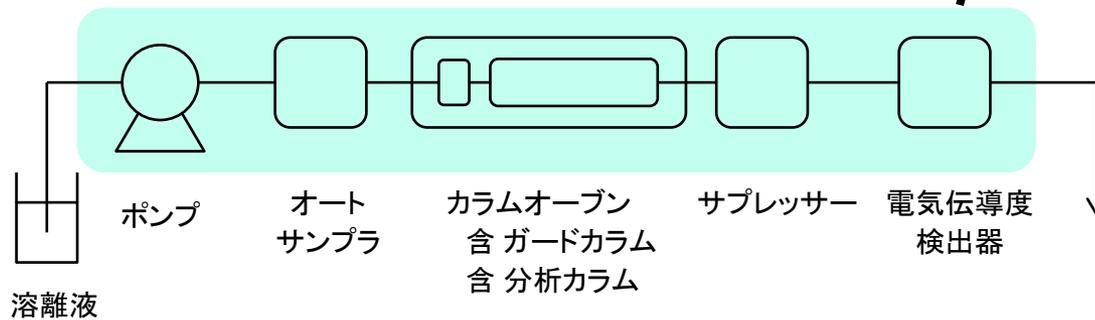
# 東ソー高速イオンクロマトグラフィーシステムの構成



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】

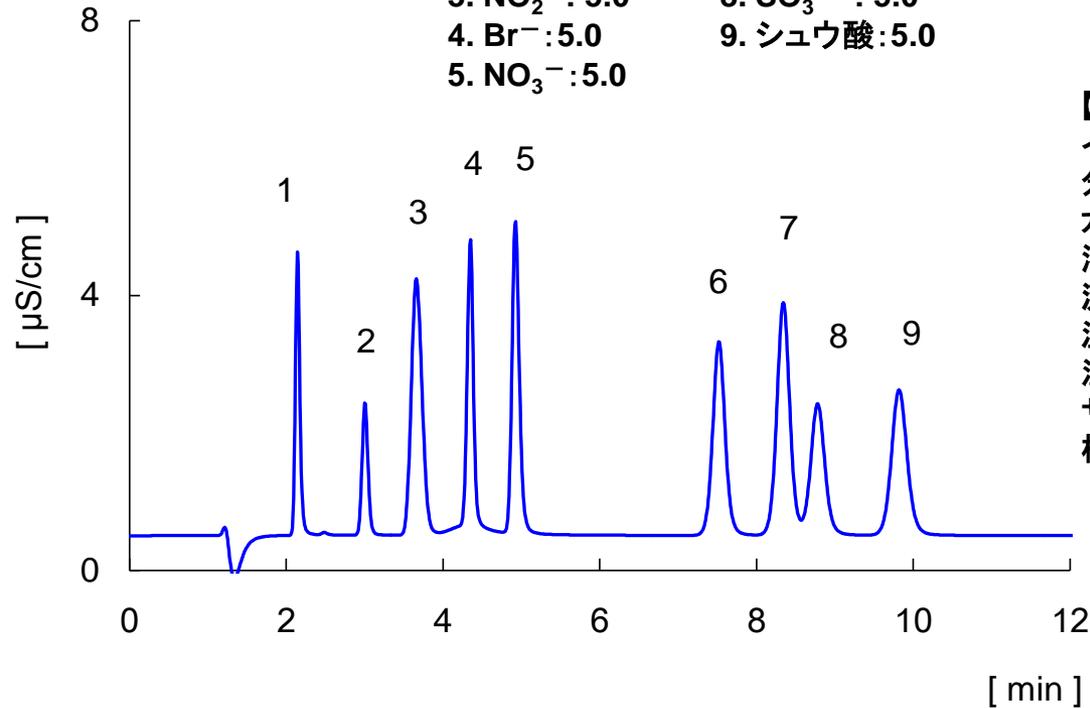
高速分析カラムTSKgel® SuperIC-Anion HSを使用し、亜硫酸イオン、シュウ酸イオンを含めて分析可能な条件を設定した。

### 【ピーク】

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 1. F <sup>-</sup> : 1.0 mg/L          | 6. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 10.0 mg/L |
| 2. Cl <sup>-</sup> : 1.0              | 7. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 5.0       |
| 3. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> : 5.0 | 8. SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 5.0       |
| 4. Br <sup>-</sup> : 5.0              | 9. シュウ酸: 5.0                                 |
| 5. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 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<sub>3</sub> + 1.8 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
流速: 1.2 mL/min  
温度: 30 °C  
注入量: 30 μL  
サブレッサーゲル: TSKgel suppress IC-A  
検出: 電気伝導度 (サブレッサー使用)

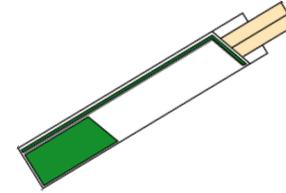


**1試料あたりの分析時間: 約10 min**

# 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】

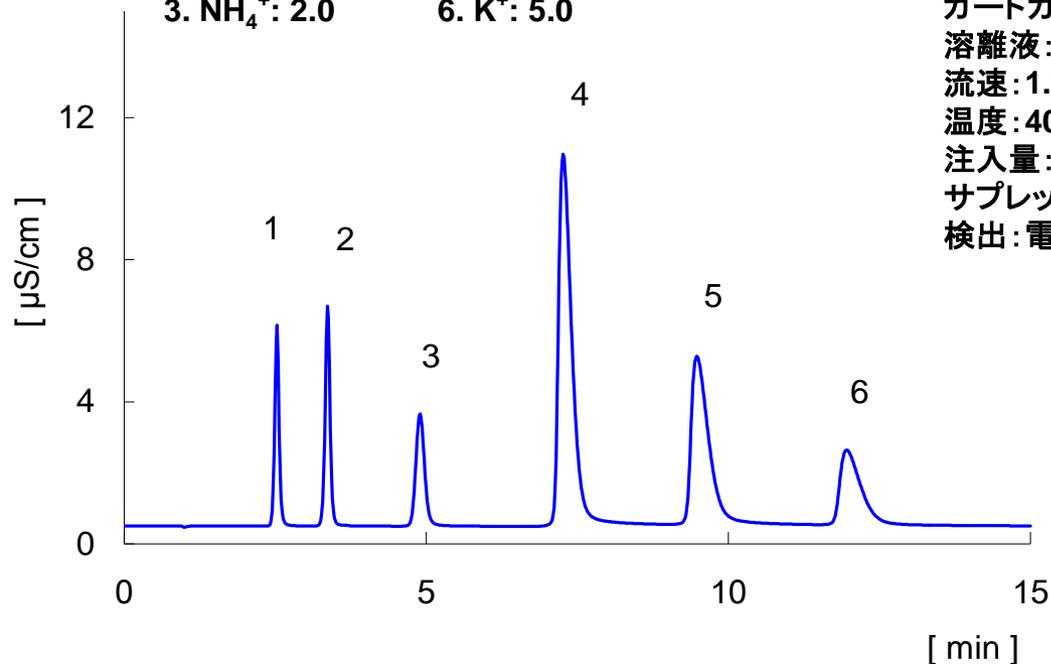
高速分析カラムTSKgel SuperIC-Cation HS IIを使用し、NaイオンとNH<sub>4</sub>イオンの分離、NH<sub>4</sub>イオンとアミン類との分離を考慮した条件を設定した。

### 【ピーク】

- |                                       |                           |
|---------------------------------------|---------------------------|
| 1. Li <sup>+</sup> : 0.5 mg/L         | 4. Mg <sup>2+</sup> : 5.0 |
| 2. Na <sup>+</sup> : 2.0              | 5. Ca <sup>2+</sup> : 5.0 |
| 3. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 2.0 | 6. K <sup>+</sup> : 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 <sup>-</sup>	0.05-25	$y=ax^2+bx+c$	0.9999	0.002	0.005	0.9 % (0.05 mg/L)
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.20-100	$y=ax^2+bx+c$	0.9999	0.007	0.018	1.0 % (0.20 mg/L)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.20-100	$y=ax^2+bx+c$	0.9999	0.007	0.017	0.8 % (0.20 mg/L)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.20-100	$y=ax^2+bx+c$	1.0000	0.005	0.013	4.7 % (0.03 mg/L)
Na <sup>+</sup>	0.05-30	$y=ax+b$	0.9998	0.002	0.006	1.5 % (0.05 mg/L)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.10-30	$y=ax^2+bx+c$	0.9989	0.006	0.014	1.4 % (0.10 mg/L)
Mg <sup>2+</sup>	0.20-50	$y=ax+b$	0.9998	0.008	0.020	1.3 % (0.20 mg/L)
Ca <sup>2+</sup>	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(NH<sub>4</sub>-N), 0.01 mg/L(NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-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(NH<sub>4</sub>-N), 0.01 mg/L(NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-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

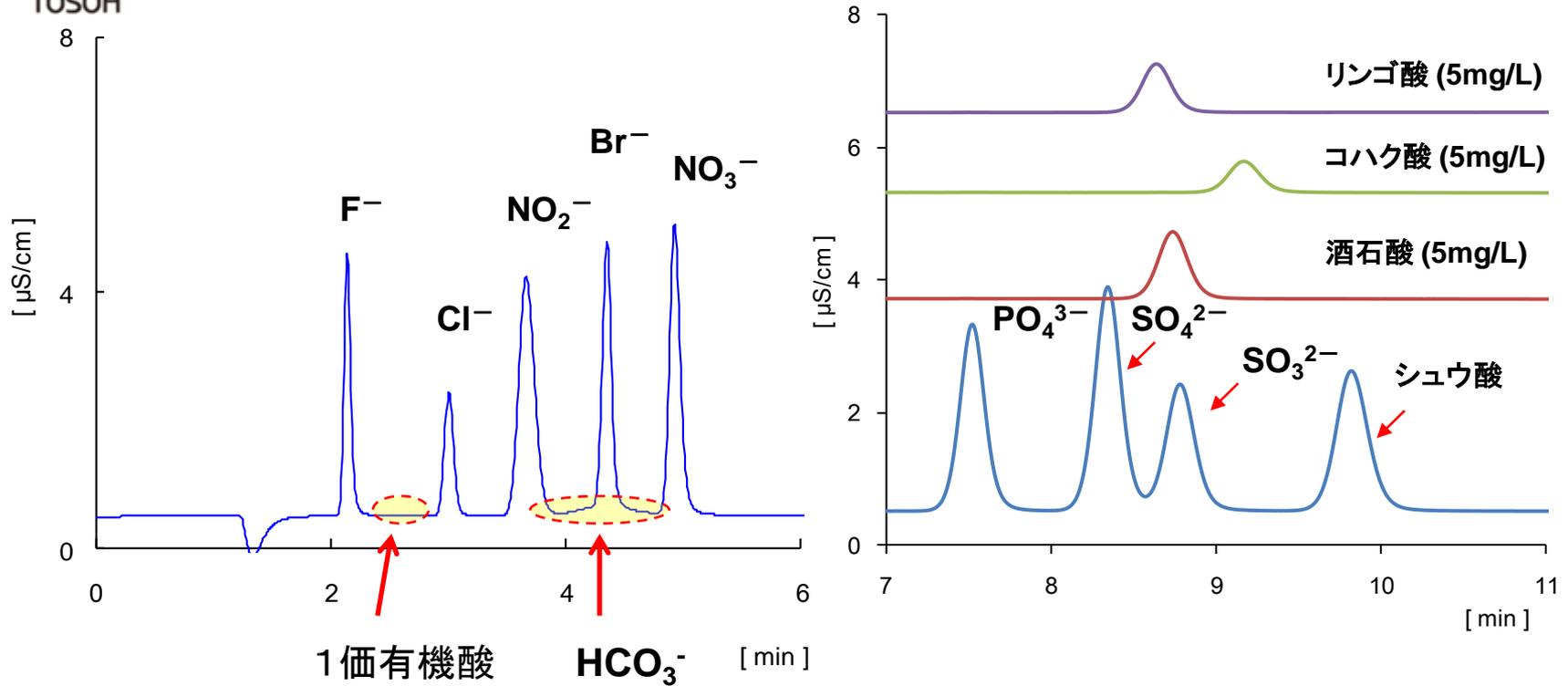
### 陽イオン分析

- 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

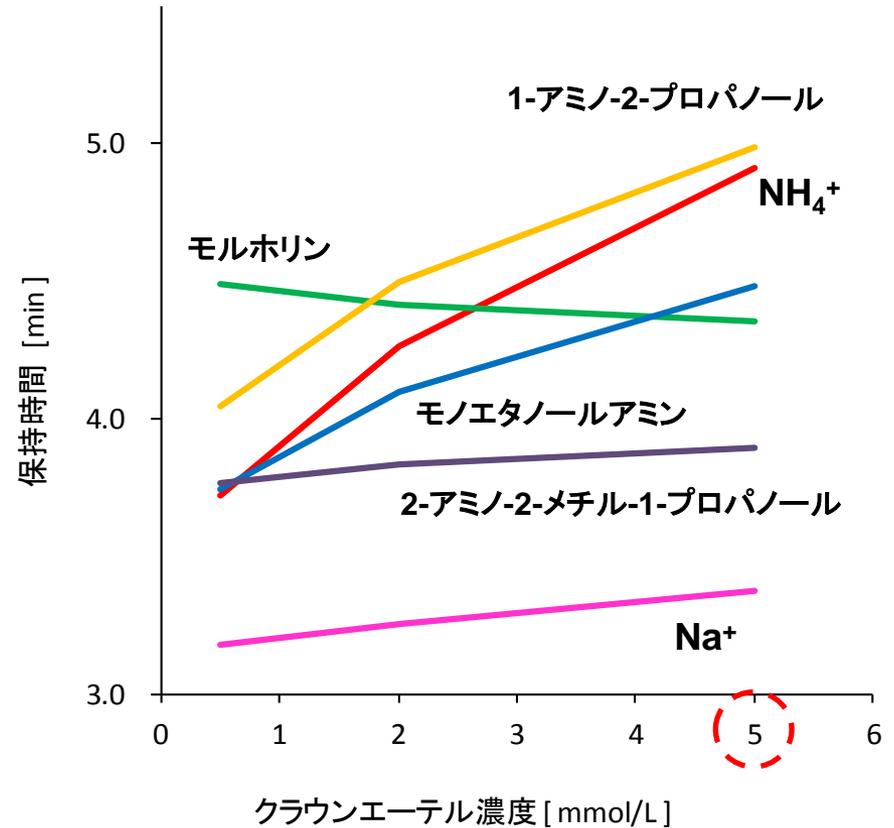
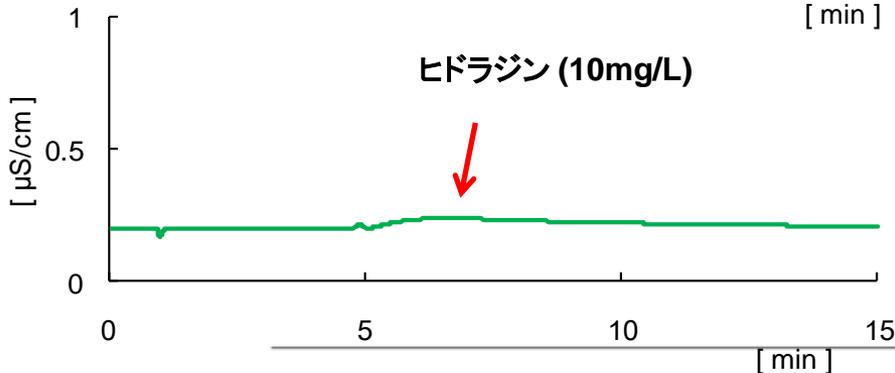
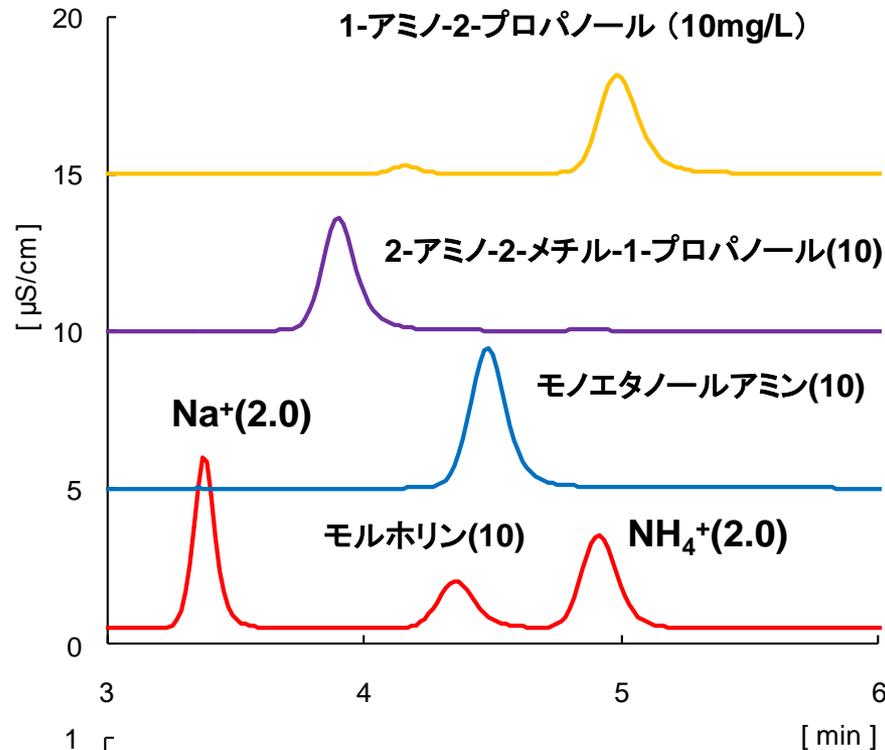
# 陰イオン分析における有機酸の影響調査



- ・1価有機酸(ギ酸, 酢酸, プロピオン酸等)は $\text{Cl}^-$ の前に溶出することから $\text{Cl}^-$ 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、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ 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



NH<sub>4</sub><sup>+</sup>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 メタンスルホン酸 + 5.0 mmol/L 18-クラウン-6



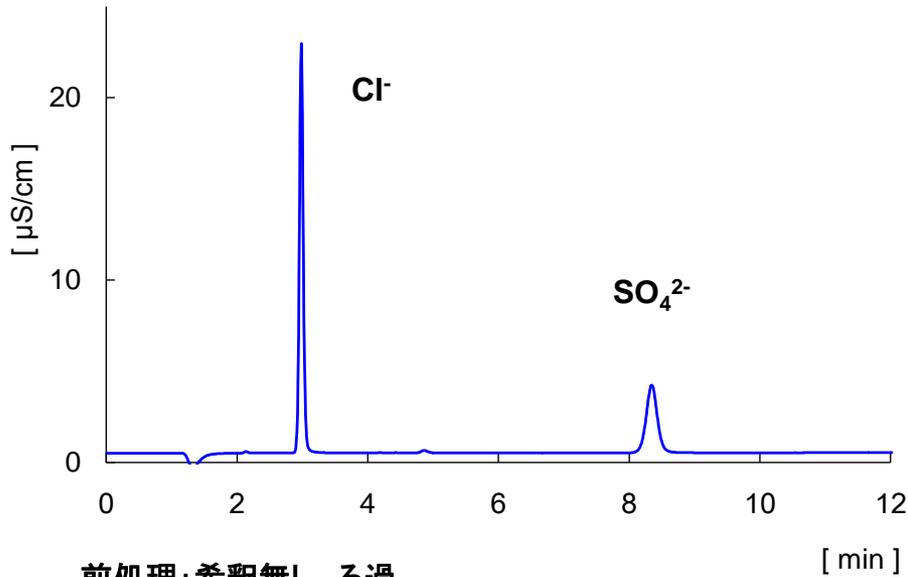
## 4. 実試料の分析例

---

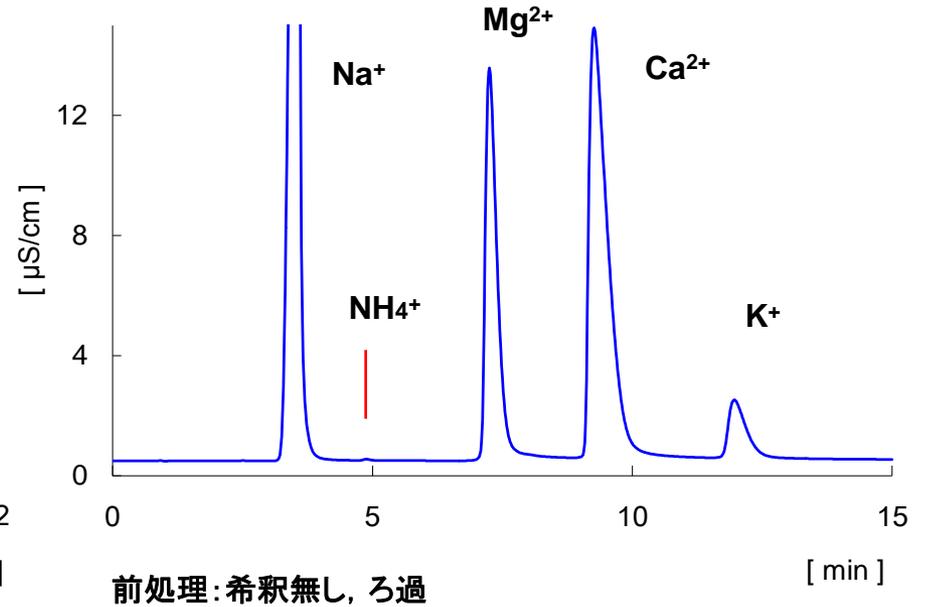


# 原水の分析

## 【陰イオン分析】



## 【陽イオン分析, 拡大クロマト】



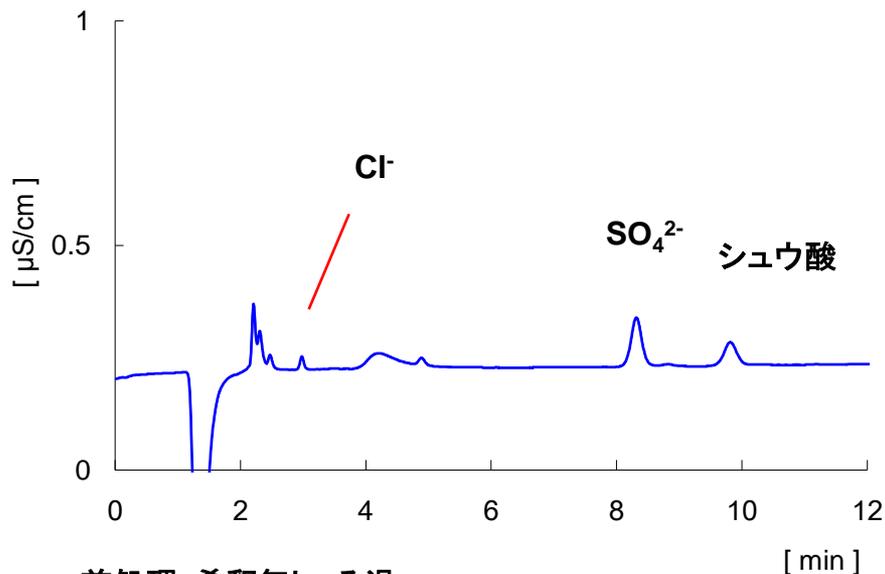
## 【定量結果】

	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
$\text{Cl}^-$	8.25	$\text{Na}^+$	27.6
$\text{SO}_4^{2-}$	5.77	$\text{NH}_4^+$	0.031
		$\text{K}^+$	4.59
		$\text{Mg}^{2+}$	6.49
		$\text{Ca}^{2+}$	17.6

\* ろ過は0.20 $\mu\text{m}$ フィルターを使用

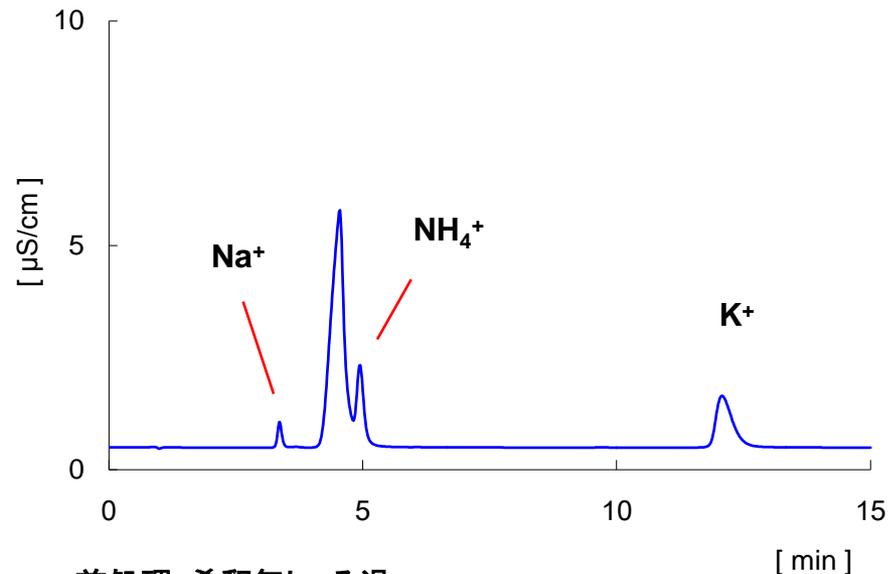
# ボイラ給水の分析

【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】

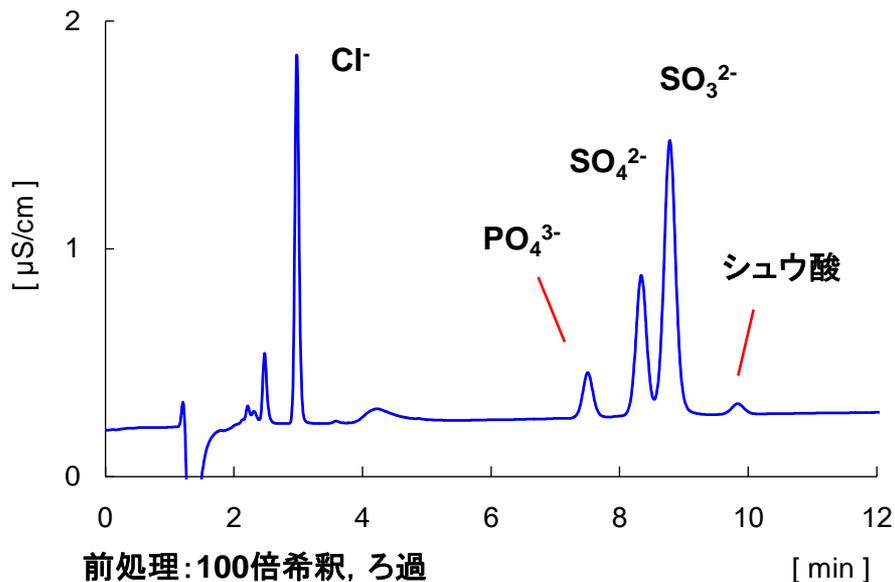
	濃度 (mg/L)		濃度 (mg/L)
Cl <sup>-</sup>	0.013	Na <sup>+</sup>	0.19
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.17	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.96
シュウ酸	0.12	K <sup>+</sup>	2.62

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の前には、アミン類と推測されるピークがみられた。

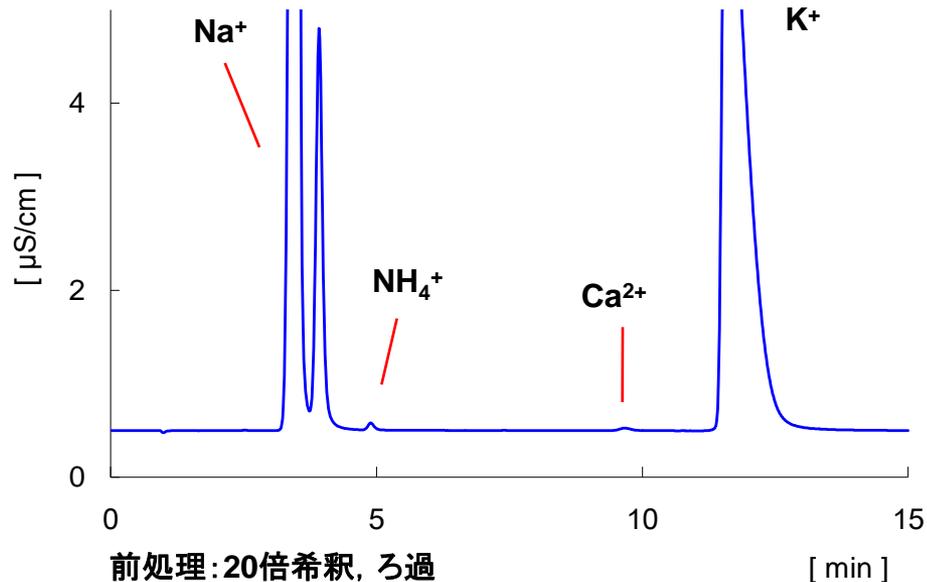


# ボイラ水の分析-1

## 【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 <sup>-</sup>	0.73	Na <sup>+</sup>	16.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.87	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.048
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.97	K <sup>+</sup>	21.1
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.0 (添加)	Ca <sup>2+</sup>	0.022 (*)
シュウ酸	0.11		

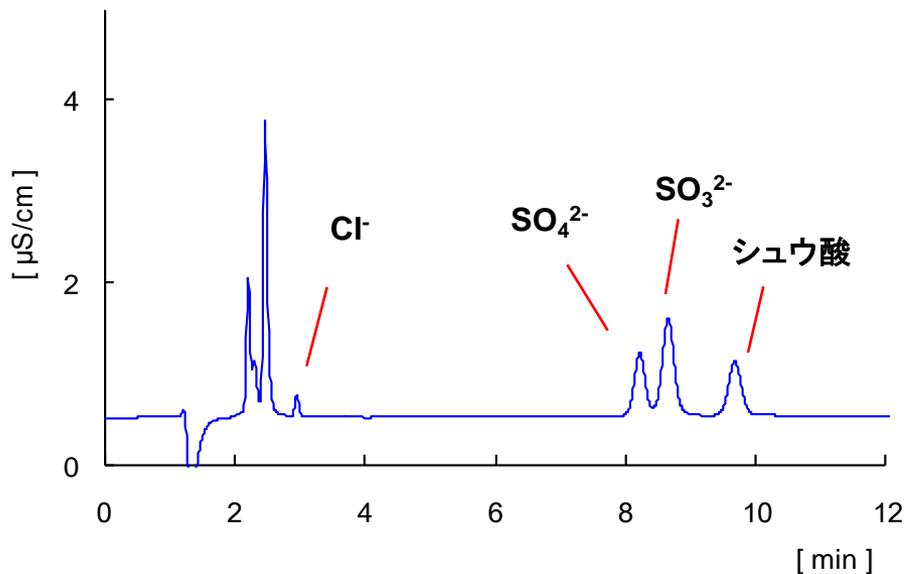
Na<sup>+</sup>の後には、アミン類と推測されるピークがみられた。

濃度は希釈時濃度

(\*) 定量下限 (MQL) 以下であることを示す

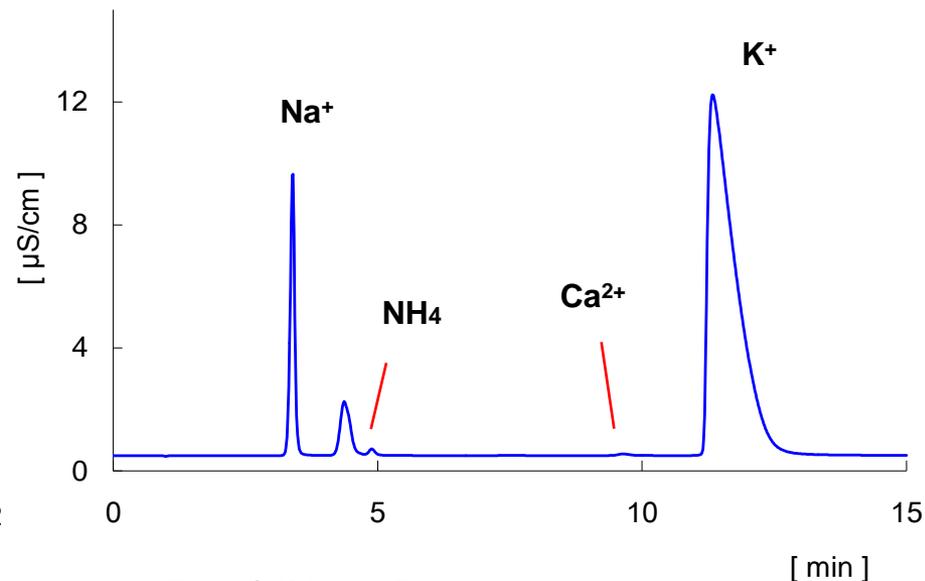
# ボイラ水の分析-2

【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 <sup>-</sup>	0.101	Na <sup>+</sup>	3.12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.04	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.115
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.0 (添加)	K <sup>+</sup>	41.9
シュウ酸	1.40	Ca <sup>2+</sup>	0.039

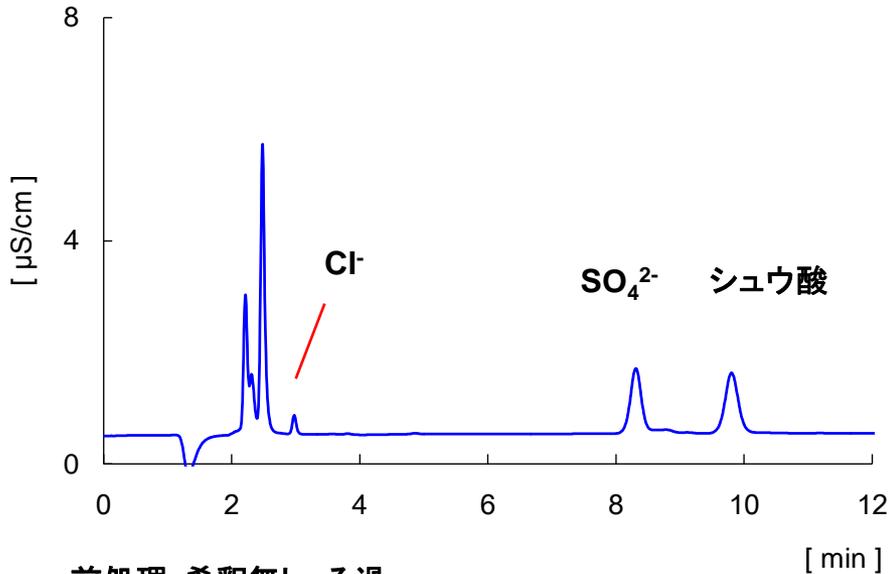
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の前には、アミン類と推測されるピークがみられた。

濃度は希釈時濃度

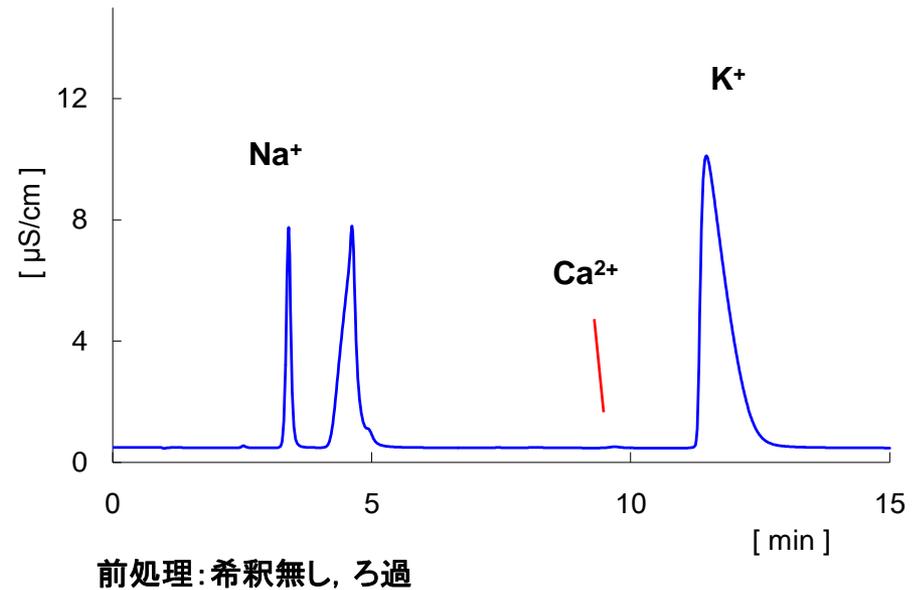


# 蒸気の分析

## 【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 <sup>-</sup>	0.14	Na <sup>+</sup>	2.73
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.88	K <sup>+</sup>	33.4
シュウ酸	2.59	Ca <sup>2+</sup>	0.033

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>付近には、アミン類と推測されるピークがみられ、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>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、 $\text{SO}_3$ イオンと $\text{SO}_4$ 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、 $\text{NH}_4$ イオン以外は分析上の問題はみられなかったが、 $\text{NH}_4$ 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。
-