



TOSOH

SEPARATION REPORT

ボイラー給水及びボイラー水のイオンクロマトグラフィーにおける分析

——目 次——

| | ページ |
|-------------------------|-----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 分析結果 | 3 |
| 2-1. アニオンの分析 | 3 |
| 2-2. カチオンの分析 | 4 |
| 2-3. シリカの分析 | 4 |
| 2-4. ボイラー給水及びボイラー水の総合分析 | 5 |
| 3. おわりに | 5 |

1. はじめに

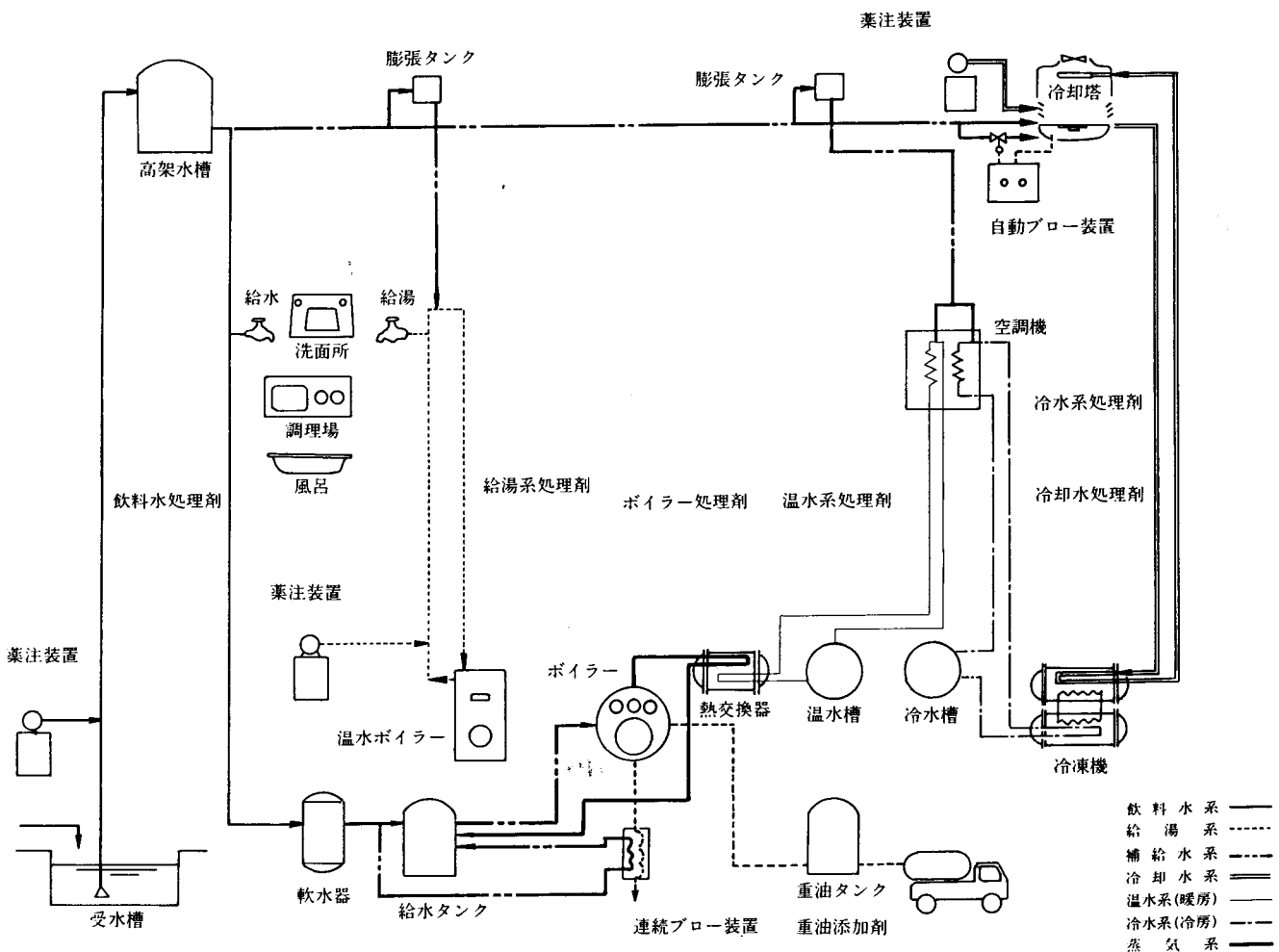
一つの建物の中でも、水は様々な用途に使われています。図-1にホテル、病院等のビルにおける水の循環例を示しますが、飲料水等の給水用のほか、調理場、風呂等の給湯用として、あるいは暖房等を目的とした熱源であるボイラーにも水は使用されています。このようにさまざまな目的で水が使用されており、ビルを管理するうえでも水質管理は重要です。その中でボイラーに関しては、JISでその水質が規格化されています。

ボイラーに使用される水は多くの場合、純水ではなく様々な不純物、イオン成分を含んだ水です。これら不純

物を含んだ水は、ボイラー内で高温に熱せられ、蒸発濃縮されることにより、様々な障害を起こします。例えば、ボイラー内面に不純物が付着しスケールとなったり、腐食を起こしたり、また蒸気と共に蒸気系統に移行し、キャリーオーバーという現象を起こしたりします。特にボイラーは圧力容器であるため、単なる障害にとどまらず、破裂事故等、大きな事故に結びつくこともあります。

そこで、このような障害を未然に防ぐため、スケールの硬度成分を除去する軟水器を取り付けたり、清缶剤と呼ばれるpH調整用のアルカリ剤や、スケール防止用のリン酸剤等を含んだ薬品を投入しています。

図-1 ビル(ホテル、病院等)における水の循環



このようにボイラープラントを水質による障害から守り、安全かつ高い熱効率で、しかもできるだけ安い経費で運転するには、水質管理すなわち水質分析が不可欠です。

この水質分析に関しては、ボイラー給水及びボイラー水の試験方法としてJIS B8224に規格化されています。現在改訂版が検討されていますが、特に塩化物イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオンの試験方法としてイオンクロマトグラフィー(IC)の採用が目されています。またリン酸イオン、カルシウムイオン及びシリカもボイラー水の分析では重要です。

表-1にボイラー給水及びボイラー水における水質管理の意義について示します。塩化物イオンは、腐食を促進する性質がありますが、非常に安定に存在しているのでボイラー給水、ボイラー水中の各濃度を測定することにより、塩化物イオンの濃縮の度合いが推定できます。

スケールを生成しやすい物質として硬度成分がありま

すが、ボイラーに流入した硬度成分が全てスケールになるのではなく、スケールになる前に、ボイラー底部にたまってスラッジにもなります。

他にもスケールを生成しやすいものとしてシリカがあります。またシリカは、蒸気に溶けやすいという性質上、キャリーオーバーによるスケール付着を起こしたりもします。

リン酸イオンは、スケール防止のために清缶剤に使用されます。リン酸系清缶剤の場合、リン酸イオンを測定し、投入量を管理することにより、清缶剤濃度を適正範囲に維持できます。

以上のような背景から、本報では、実試料をイオンクロマトグラフィーで測定した結果について報告します。

表-1 ボイラー給水及びボイラー水における水質管理の意義

| 管理項目 | 意義 |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| 塩化物イオン | 腐食の抑制 及び 加熱管内の濃縮度の推定 |
| リン酸イオン | スケールの防止等を目的として投入されている薬剤濃度の維持管理 |
| 硬度(Mg ²⁺ /Ca ²⁺) | ボイラー内面のスケール付着防止 及び ボイラー底部のスラッジ堆積防止 |
| シリカ | キャリーオーバーによるスケール付着防止 |

2. 分析結果

イオンクロマトグラフィーシステムには、表-2に示す装置を使用しました。試料は、全て0.45 μ mフィルタで濾過したものを使用しました。

2-1. アニオンの分析

図-2に、TSKgel IC-Anion-PWを用いたボイラー水中のアニオンの分析例を示します。各種アニオンが20分以内に同時に分離定量されています。またボイラー水は、タンニン系清缶剤が投入されている場合、着色試料となります。このような着色試料を分析する場合、JIS B8224塩化物イオン分析方法（硝酸水銀(II)滴定法、硝酸銀滴定法）やリン酸イオン分析法（モリブデン青吸光度法）に比較して、イオンクロマトグラフィーでは、試料の濁りや着色が強くても前処理が簡単で、妨害を受けることもなく、しかもアニオン成分が同時に定量できるので大変効率良く測定できます。

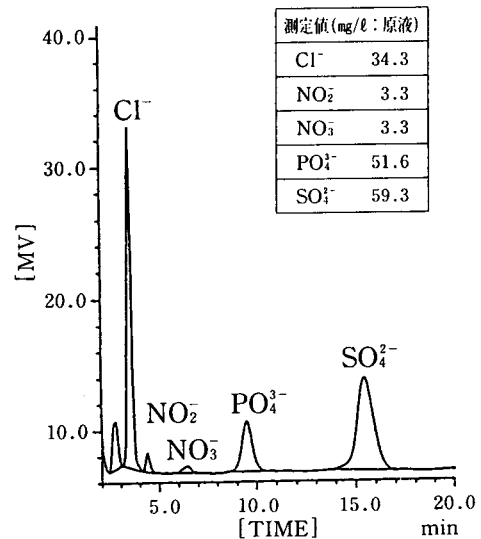


図-2 ボイラー水(5倍希釈)のアニオンの分析

カラム ; TSKgel IC-Anion-PW (4.6mmI.D.×5cm)
 溶離液 ; 1.3mMグルコン酸カリウム+1.3mMホウ砂
 +30mMホウ酸+10%アセトニトリル

流速 ; 1.2ml/min

温度 ; 40°C

検出 ; CM

試料 ; ボイラー水(5倍希釈), 100 μ l

表-2 使用装置

送液ポンプ

電気伝導度検出器

オートサンプラ

スーパーシステムコントローラ

2-2. カチオンの分析

図-3にボイラー水中のカチオン(硬度)の分析例を示します。図のようにカルシウムイオンの小さなピーク(10倍希釈値で0.086mg/l)が認められますが、マグネシウムイオン(約2.9分に溶出)は検出されません。

一方、同一試料をEDTAによるキレート滴定(JIS K0101)で分析すると、ほとんどの場合が硬度指示薬で青色を呈します。イオンクロマトグラフィーで、カルシウムイオンがCaCO₃換算で7~8 mg/l位ある様な場合でも、滴定法では、数mg/l程度となり、滴定法による分析値の方が、イオンクロマトグラフィーにおける分析値よりも低い値になります。これは滴定法が試料をアルカリにして測定するのに対し、イオンクロマトグラフィーでは、酸性(溶離液が酸性)にして測定することに起因しています。ボイラー水には、清缶剤(リン酸剤等)が入っており、滴定法では、アルカリ状態にあるため、リン酸とカルシウムが結合するのでカルシウムイオンとしてカウントされませんが、イオンクロマトグラフィーではカウントされます。尚、上記の現象はボイラー水測定においての事であり、ボイラー給水やボイラー給水用原水(井水、水道水)

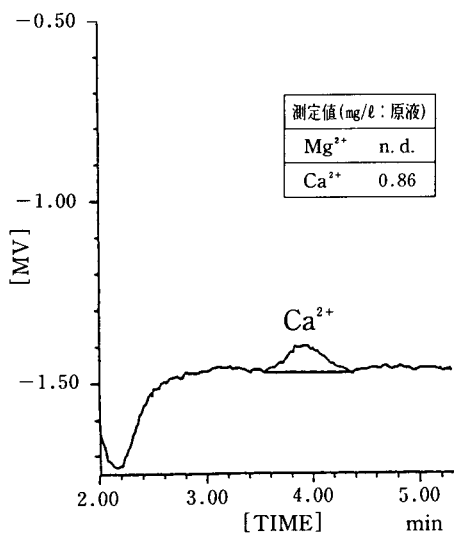


図-3 ボイラー水(10倍希釈)のカチオン(2価)の分析

カラム; TSKgel IC-Cation (4.6mm I.D.×5cm)
 溶離液; 0.5mM エチレンジアミン+1.0mM 酒石酸
 流速; 1.2ml/min
 温度; 40℃
 検出; CM
 試料; ボイラー水(10倍希釈), 50 μ l

における分析値は、滴定法及びイオンクロマトグラフィーにおいて差は見られません。

2-3. シリカの分析

図-4にボイラー水中のシリカ(SiO₂)の分析例を示します。シリカは、約2.6分にHSiO₃(ケイ酸イオン)として溶出します。約3.7分に出現するピークは不明です。

表-3にシリカの分析に関してモリブデン青吸光度法(JIS B8224)とイオンクロマトグラフィー法による比較を示します。表よりわかるように、ボイラー水No.1~No.4においては、吸光度法とイオンクロマトグラフィーで分析方法による差はほとんどありませんが、ボイラー水No.5のように特に低濃度(数mg/l)の場合、イオンクロマトグラフィーでは、測定誤差が大きくなったり、測定不能になります。イオンクロマトグラフィーでの定量限界値は50mg/lです。

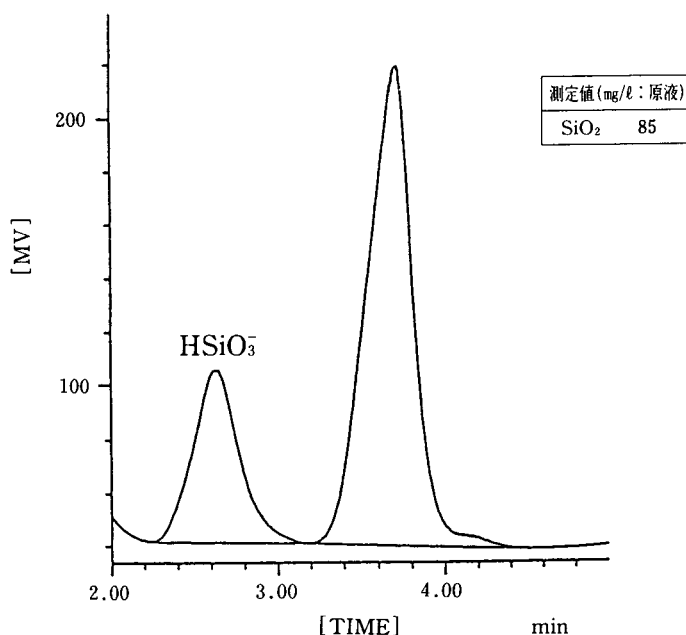


図-4 ボイラー水(10倍希釈)のシリカの分析

カラム; TSKgel IC-Anion-PW (4.6mm I.D.×5cm)
 溶離液; 2mM KOH
 流速; 1.2ml/min
 温度; 40℃
 検出; CM
 試料; ボイラー水(10倍希釈), 100 μ l

2-4. ボイラー給水及びボイラー水の総合分析

表-4 にボイラー給水及びボイラー水をイオンクロマトグラフィーで測定した結果を示します。参考のため、pH値も載せています。ボイラー水は、ボイラーの種類によって、その管理基準が異なります。例えば、ボイラー水Dにおいては、その管理基準値は、pH11.0~11.8、塩化物イオン400mg/l以下、 PO_4^{3-} 30~70mg/lであり、表中の分析結果より基準値内で管理されていることがわかります。ボイラー給水及びボイラー水の水質は純水に近いもの(高压ボイラー用給水など)から、高濃度に濃縮されたもの(低压ボイラー水など)まで、幅広い水質になりますが、これらをイオンクロマトグラフィーで簡単に測定することが可能です。

3. おわりに

イオンクロマトグラフィーは低濃度のシリカ分析等の問題点はありますが、分析感度の向上(特に低濃度における Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+})、分析の自動化、効率化など大きな利点があります。今後、環境水質の測定のうえて、イオンクロマトグラフィーの応用は、ますます広がるものと考えられます。

(このレポートは、(株)東京科研 堀内邦子様のご厚意により、ご発表の一部内容を変更してまとめたものです。)

表-3 ボイラー水中のシリカ分析

| 測定法 | ボイラー水 | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 |
|---------|-------|------|------|------|------|------|
| 吸光光度法* | | 97 | 105 | 103 | 179 | 0.46 |
| イオンクロマト | | 94 | 104 | 95 | 172 | 測定不能 |

*JIS B8224 モリブデン青吸光光度法

(mg/l, SiO_2 換算)

表-4 ボイラー給水及びボイラー水の総合分析

| | pH | Cl^- | PO_4^{3-} | SO_4^{2-} | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SiO_2 |
|--------|-------|---------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|----------------|
| ボイラー給水 | 8.43 | 0.1以下 | 1以下 | 1以下 | 0.1以下 | n. d. | 測定不能 |
| ボイラー水A | 11.61 | 52.1 | 72.1 | 77 | 1.3 | n. d. | 158 |
| ボイラー水B | 11.73 | 73.3 | 150 | 107 | 1.4 | n. d. | 151 |
| ボイラー水C | 11.10 | 76.7 | 154 | 135 | 1.0 | n. d. | 66 |
| ボイラー水D | 11.39 | 183 | 42.1 | 226 | 0.9 | n. d. | 86 |

n. d.: 検出できず

(mg/l)