
分 析 機 器 特 集

ボイラ用水の自動分析.....	107
ガルバニ電池形微量酸素計.....	112
塩化リチウムを使用した最近の湿度計.....	116
銅塩形樹脂カラムによるアミノ酸の液体クロマトグラフィー.....	122
昇温ガスクロマトグラフィーの諸問題.....	128
超遠心機用密度こう配作成装置について.....	134
質量分析計による有機化合物の測定.....	139
ペーパクロマト展開物質の吸収，蛍光スペクトル.....	145

ボ イ ラ 用 水 の 自 動 分 析

Automatic Analysis of Boiler Water

酒 井 馨* 丹 野 和 夫** 中 島 史 登**
Kaoru Sakai Kazuo Tanno Fumito Nakashima大 貫 計 時*** 諏 訪 志 朗***
Keiji Onuki Shirô Suwa

内 容 梗 概

最新の火力発電所や原子力発電所で用いられるボイラ給水中の各成分に対する制限値は、一般に 10 ppb 前後の低濃度であり、プラント各部の循環水もきわめて高純度でなければならない。これらの水質を自動計測管理するため、吸光光度測定方式のシリカ、全鉄、全銅分析計と、ガルバニ電池方式の溶存酸素分析計とを開発した。

1. 緒 言

最近の新鋭火力発電所では、プラントの高効率維持と安全操業の一手段として、ボイラ給水中のシリカ、全鉄、全銅、溶存酸素に対して 10 ppb 前後のきびしい制限値を設けているところが多い⁽¹⁾。また原子力発電プラントにおいても、多種成分について ppb 単位の制限値が要求されている⁽¹⁾。従来、各国で製品化されているボイラ用水管理の自動分析計では、溶存ガス分析計をのぞけば、このような低濃度を保証しえない。しかも、一般に用いられる熱伝導度方式の溶存酸素分析計は薬液注入後には真値を指示しない。そこで、昭和 35 年度鉱工業技術試験研究補助金の交付を受け、上記濃度付近のシリカ、全鉄、全銅、溶存酸素を精度よく迅速に分析する方法を開発し、その方式の自動分析計を試作するとともに、それを基礎として種々改良を加え、ほぼ所期の性能を示すことを認めたので、以下にその概要を記す。

2. 吸光度測定方式の分析計

2.1 精密吸光光度法の原理

試作したシリカ、全鉄、全銅分析計の分析原理である吸光光度法は、目的成分の錯塩の吸光度 (A_s) と濃度 (C) との関係

$$A_s = \log \frac{I_0}{I} = a_s \cdot b \cdot C \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 I_0 : 入 射 光 量

I : 透 過 光 量

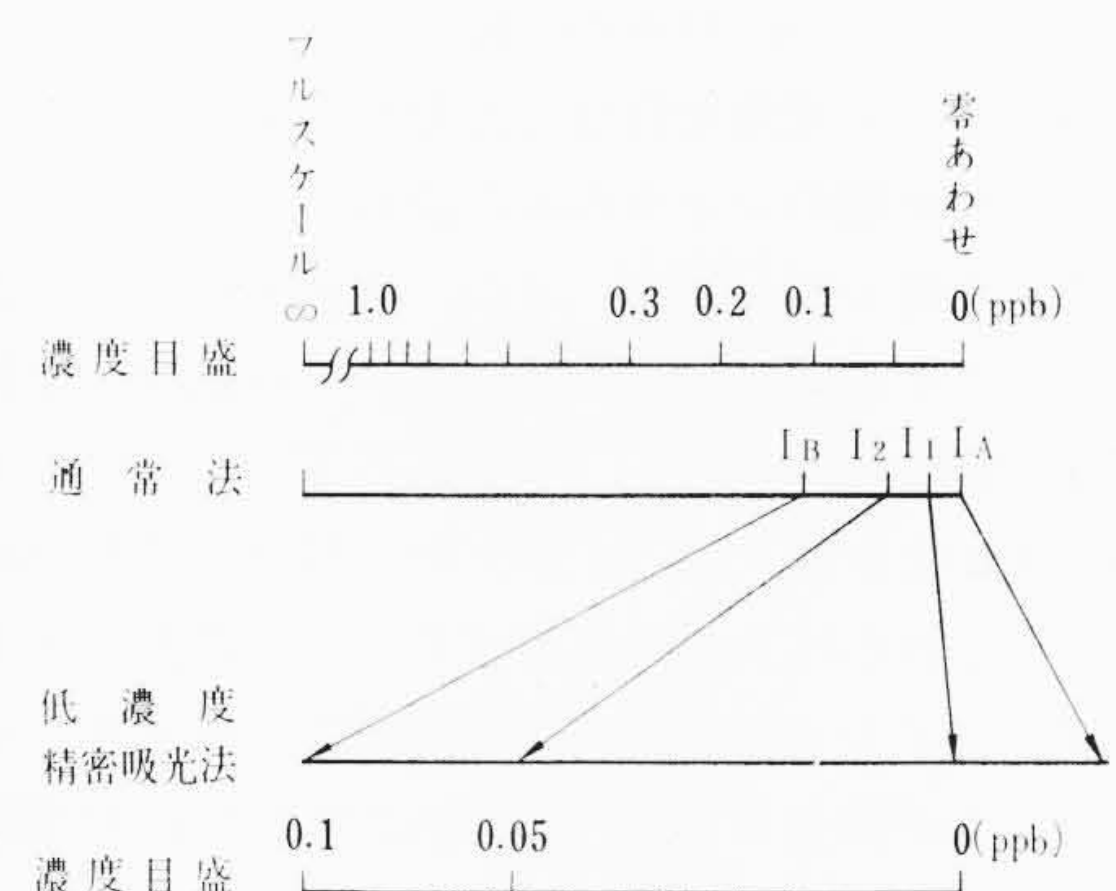
b : セルの厚さ

a_s : 吸光係数で、1 モル溶液の a_s を分子吸光係数 (a_m) とよぶ。

から目的成分の濃度を求めることを原則としている。

超微量成分を分析するためには、 a_s と b とを大きくして高感度分析を容易ならしめねばならない。 a_s を大きくするため、シリカ分析計ではモリブデン青 ($a_m \approx 27,300$)、全鉄分析計では Fe(II)-TPTZ ($a_m \approx 22,500$)、全銅分析計では Cu(II)-ジソコン ($a_m \approx 22,800$) と特に大きな分子吸光係数の錯塩を用いた。また b を大きくするため、200 mm の特殊長光路セルを用いた。

高精度分析を容易ならしめるためには、記録計の読みの誤差を低くすることと、ブランク補償方式の合理化とが特に望まれる。第 1 図において、通常法では純水を通過した光 (光量 I_A) による光電流値を記録計の濃度目盛りの零にあわせ、光を遮断したときのそれを



第 1 図 濃度目盛りのとり方

∞ (フルスケール) にあわせるが、そのときのよみの誤差 ($\Delta C/C$) は Twyman ら⁽²⁾によれば

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0.4343}{\left(\frac{I_2}{I_A}\right) \cdot \log\left(\frac{I_2}{I_A}\right)} \cdot \Delta\left(\frac{I_2}{I_A}\right) \dots \dots \dots (2)$$

であらわされる。一方、低濃度精密吸光法では対照液を透過した光 (光量 I_1) による光電流値を濃度目盛りの零にあわせ、予想される最高濃度溶液のそれをフルスケールに合わせるが、そのときの読みの誤差は Hiskey 氏⁽³⁾によれば

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0.4343}{\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \cdot \left[\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right) + \log\left(\frac{I_1}{I_A}\right)\right]} \cdot \Delta\left(\frac{I_2}{I_1}\right) \dots (3)$$

であらわされる。(2)式の場合は $I_2/I_A > 0.6$ となると急激に測定誤差が大きくなり、使用できないが、(3)式の場合は測定誤差がそれほど大きくなりにならないことになるので、分析計の指示方式はいずれも後者によった。その場合に、 $I_1 \sim I_B$ 間の読みのスケールが大幅に拡大されるが、それに伴って、試料水のわずかのにがりの時間的変動とか、試薬中の不純物量が調製ごとに変動することによる I_1 の増減もまた大幅に拡大されることとなる。従来の分析計はこの点の配慮がなかった⁽⁴⁾。 I_1 の増減による精度の低下を防止するためにとった対策については、個々の分析計について述べる。

2.2 シリカ分析計

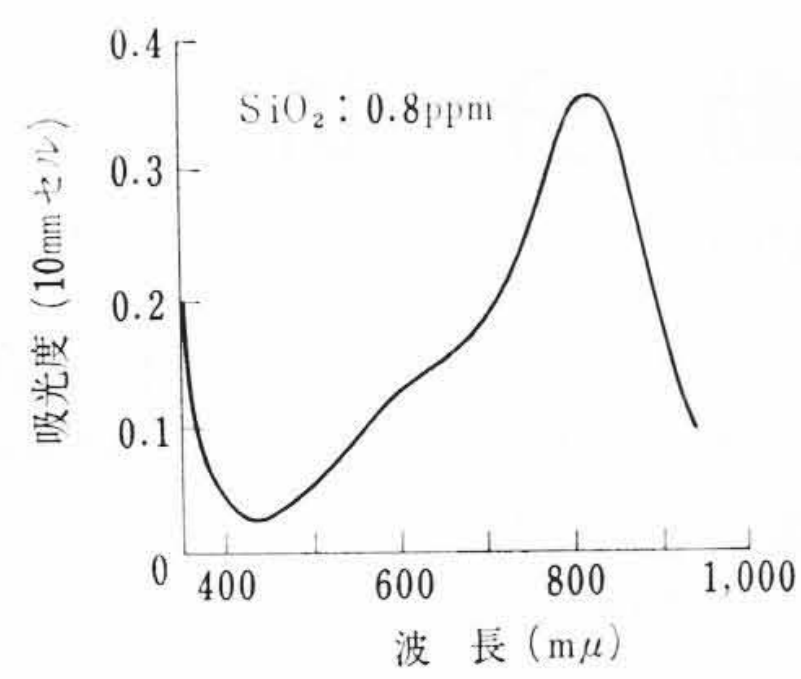
2.2.1 分析法の概要

分析原理はモリブデン青吸光光度法である。JIS 法は 50 ppb 以下のシリカの定量には適用できないとされているので、分析条件を再検討して、2.2.2 に示す分析操作が適当であることを確かめ、50 ppb 以下のシリカを 2 ppb 以下の精度で定量できるようにした⁽⁵⁾。この際のモリブデン青の吸収特性は第 2 図のように、815

* 日立製作所日立研究所 理博

** 日立製作所日立研究所

*** 日立製作所那珂工場



第 2 図 モリブデン青の吸収特性

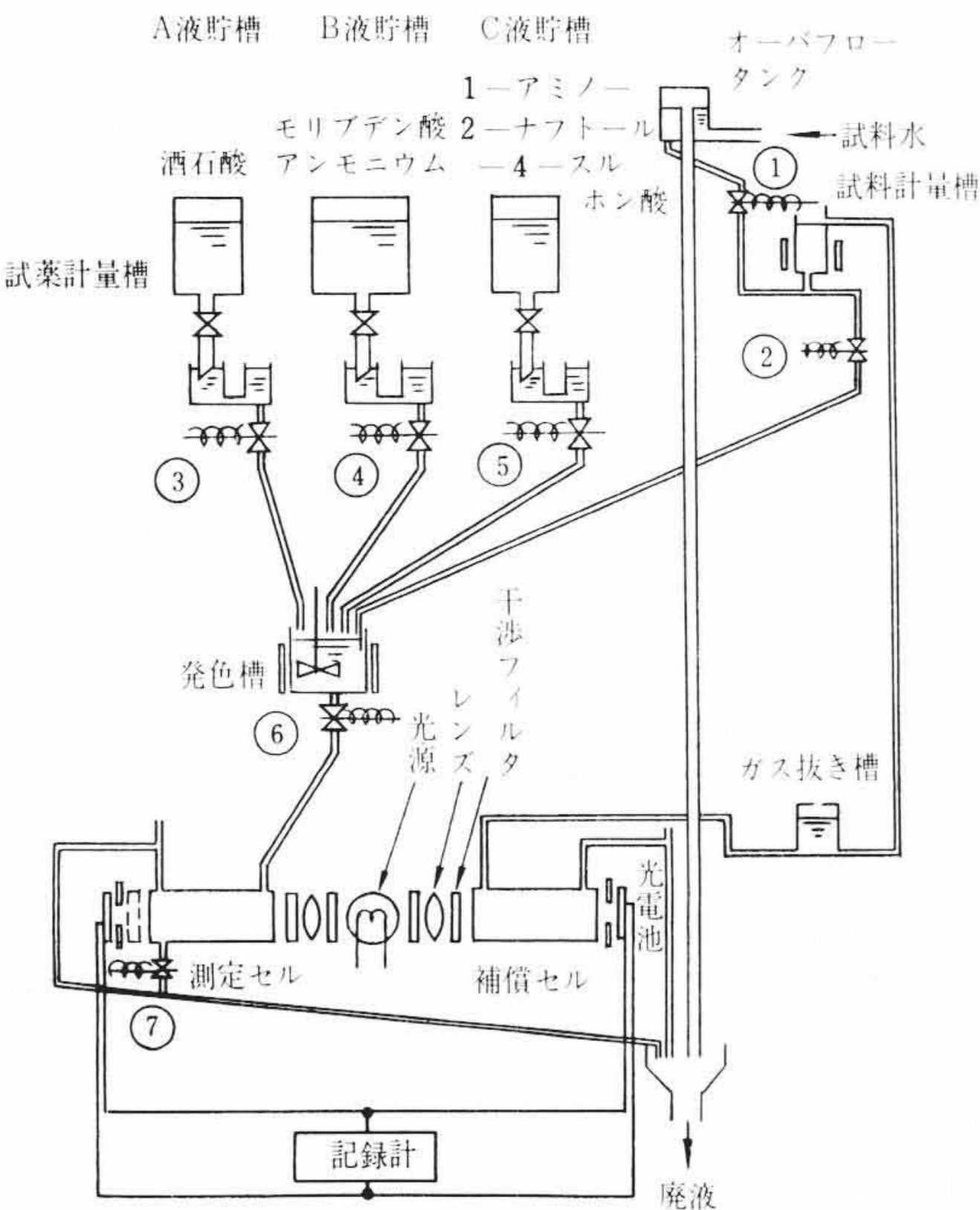
mμに極大吸収がみられる。なお、水中のシリカには

- (a) イオン状または分子状シリカ
- (b) コロイドミセル状または吸着状シリカ
- (c) 酸に可溶な微粒子状シリカ
- (d) 比較的安定な微粒子状シリカまたはシリケート

の存在が知られ⁽⁶⁾、(a)のみが直接吸光光度法で分析できる⁽⁷⁾。われわれが各地の発電所で行なった分析結果⁽⁸⁾からは、ボイラ水には通常(a)の形態のシリカのみが認められたので、コロイド状シリカは特に考慮しなかった。また、発電所によっては起動時に黒褐色のにごりを生ずることがあるが、ろ過物を分析したところ、大部分が鉄分(Fe₃O₄として63~75%)で、このほかに10%前後のNi, Cu化合物、1%以下のZn, Al, Cr, Pb, Sn, Co化合物があった。これらは大量に共存すると分析誤差を生ずるので、5または2μフィルタで試料水を分析前にろ過する。それでもなお完全ににごりが除去されないときは2.1のI₁の変動に影響を及ぼすこととなるので、試料水を同時サンプリングし、一方の試料水を対照液とする吸光度を測定するようにしている。また、使用するモリブデン酸アンモニウム中には必ず不純物としてシリカが混入しているので、その発色によってもI₁が変動する。これを防止するのに、2.2.2のような零あわせ操作を行なうようにした。以上の分析を行なうに当たり、標準溶液の保存に用いるポリエチレンビンの内部洗浄や純水の製造などの点については、特に細心の注意が望まれる。

2.2.2 分析計の概要⁽⁵⁾

第3図の分析計の系統図において、試料水は電磁弁①、②の動



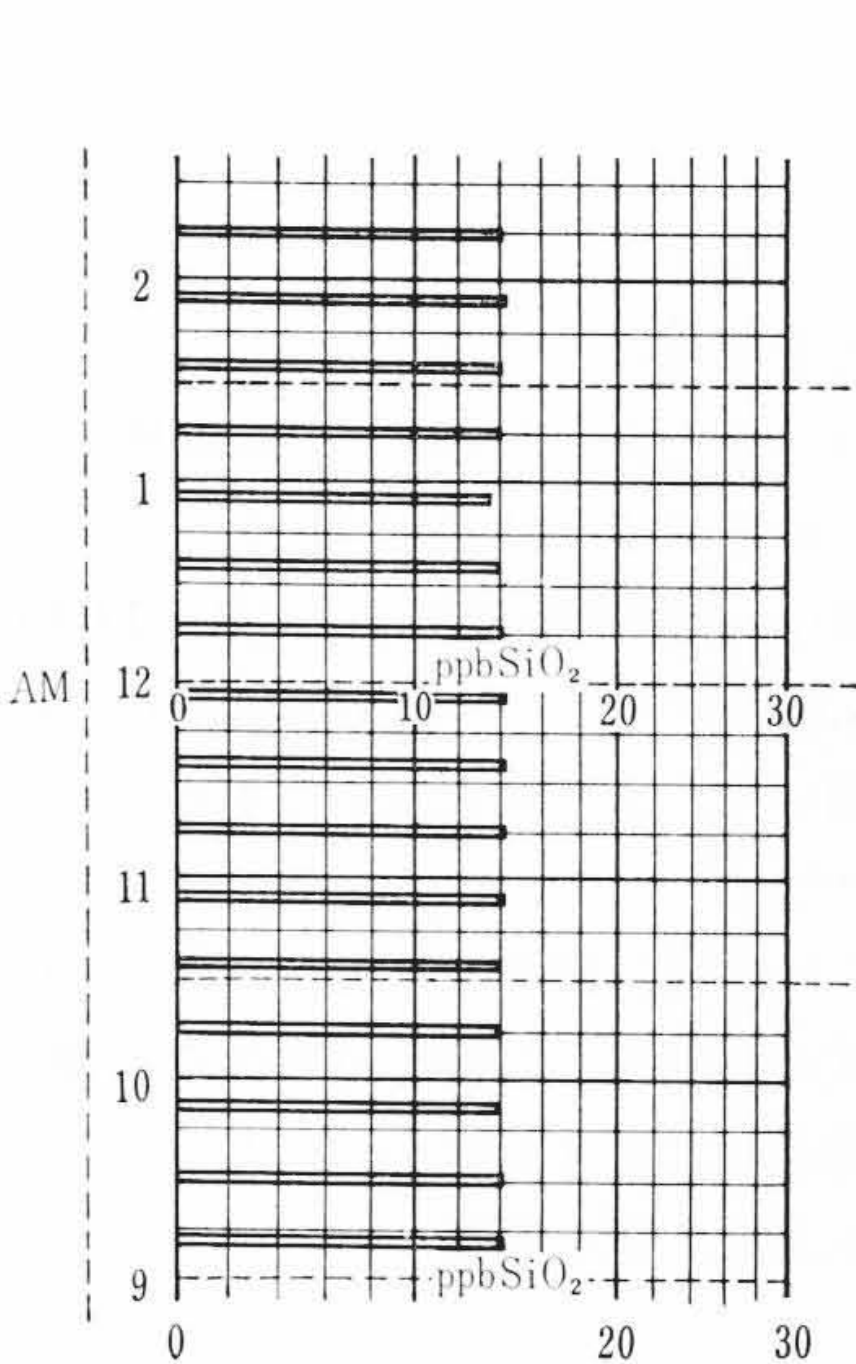
第 3 図 シリカ分析計の系統図

作でオーバフロータンク、試料計量槽を経て、その140 mlが発色槽に、オーバフローしたものが直接補償セルにはいる。ついで④の動作でB液(2.2 N 硫酸, 7.4% モリブデン酸アンモニウム)が発色槽にはいる。同様にして5分後に③の動作でA液(10% 酒石酸), 1分後に⑤の動作でC液(0.25% 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸, 1% 亜硫酸ナトリウム, 10% 亜硫酸水素ナトリウム)が添加されモリブデン青が生成する。3分後に⑥が開き、発色液と対照液との吸光度の差を2個の200 mmのテーパをつけた特殊セルと、シリコン光電池、光源、815 mμ干渉フィルタなどからなる吸光度測定装置で測定する。⑦の動作で測定液を排出させ、2回洗浄して、スタートに戻る。所要時間は20分である。試薬は6日に1回補充するが、その際の試薬中のシリカ量の変動は第4図のような零あわせ操作のタイムテーブルで測定して、その影響を除去するようにしている。第5図は14.1 ppbに調製したシリカ標準溶液の記録例である。測定濃度範囲0~30 ppbで、3~30 ppbの標準溶液で長期試験の結果、標準偏差0.2~0.4の精度であり、Fe, Cu, N₂H₄は100 ppbまで妨害しなかった。以上の動作はすべてカム形管制器により、自動的に制御される。第6図にASD-2形シリカ分析計の外観を示す。

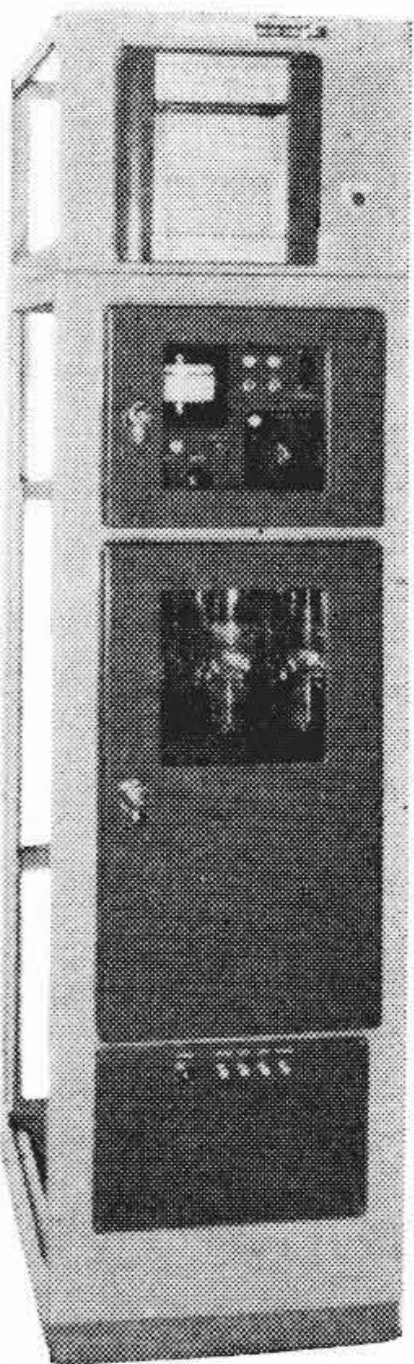
現在、以上の経験をもとにして改良したASD-3形日立-堀場シリカ分析計が製品化されている。試作機と大きく異なる点は次のようである。

カム記号	管制内容	動作内容	周期時間(分)					
			1	2	3	4	5	6
A'	試料水注入	② 開	■					
B'	A 液 注入	③ 開		■				
C'	かくはん			■	■			
D'	B 液 注入	④ 開			■			
E'	C 液 注入	⑤ 開				■		
F'	発色液送入	⑥ 開					■	
G'	記 録							■
H'	操 作 停 止							
	試料水採取	① 開	■					

第 4 図 零あわせ操作のタイムテーブル



第 5 図 シリカ分析計の記録例



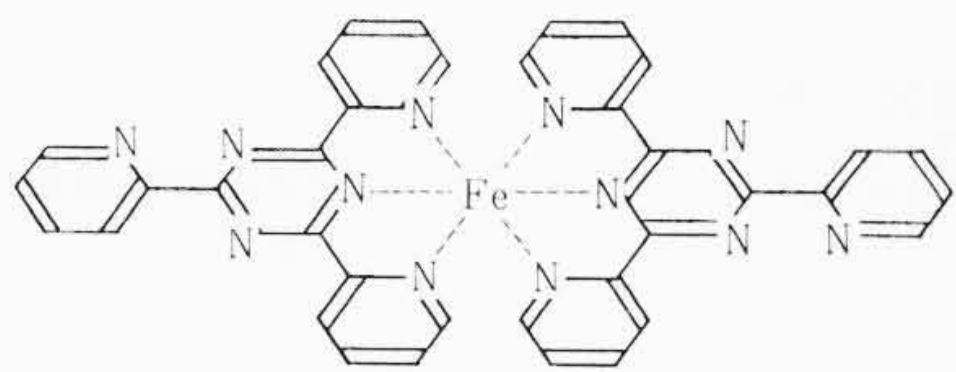
第 6 図 ASD 2 形シリカ分析計

- (1) 試料水採取量を発色に必要な量の2倍取り、半分をまず測定セルに入れて吸光度を測定し、その値を記録計の零とする。試料水を排出後、残りの半分を発色してから測定セルに入れ再び吸光度を測定する。したがって、補償セルは不要となった。
- (2) 吸光度測定用検知器に Ag-Ce 光電管を用い、その光電流を交流変換し増幅するとともに、自動絞り機構を用いてにがり補償方式を改良した。
- (3) 感度チェック機構を組み込み、3箇月に1回程度標準吸光度のチェックフィルタを光度計光路にそう入して、指示がチェックフィルタの等価濃度に一致するよう調整する。
- (4) アンプ回路チェック機構を組み込み、前置増幅器の正常動作を確認する。
- (5) 各種吸光度測定セルの交換を容易ならしめた。

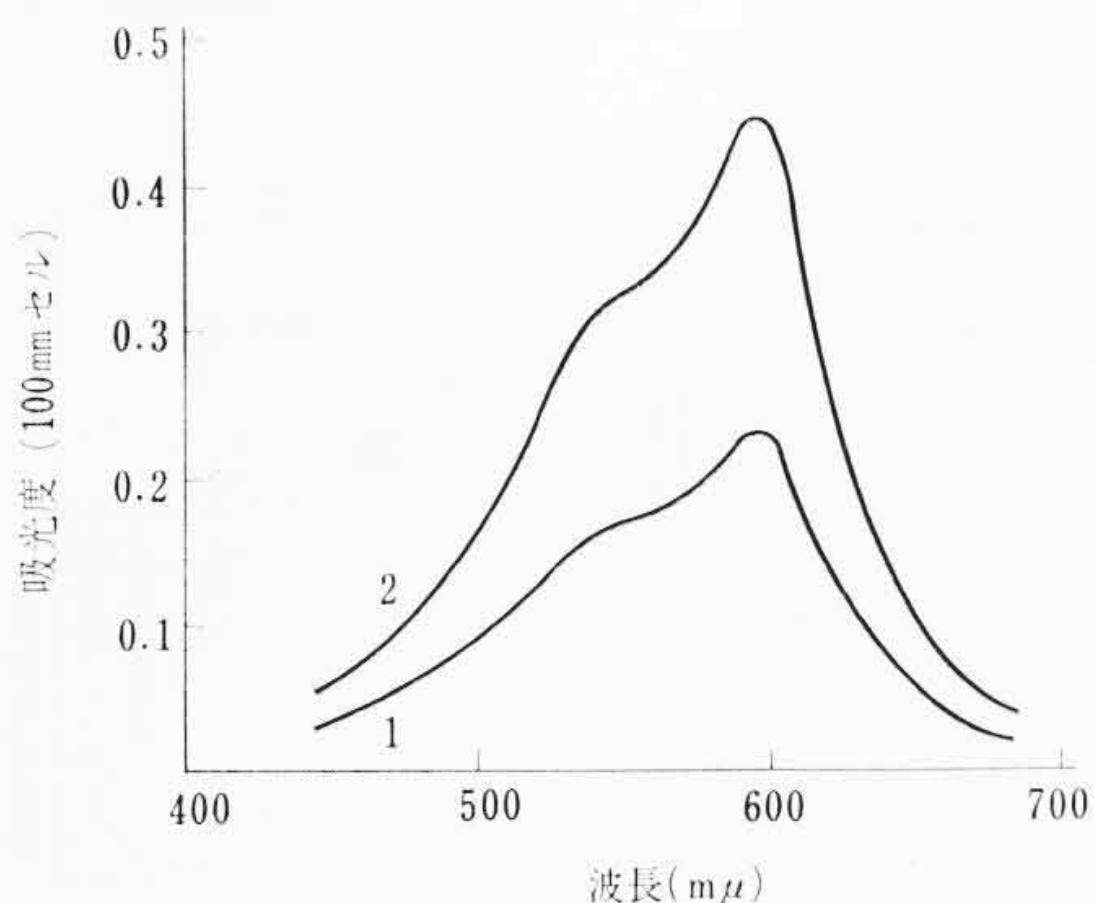
2.3 全鉄分析計

2.3.1 分析法の概要

ここに特に全鉄といっているのは、イオン状鉄 (Fe(II) と Fe(III) とを含む) とコロイド状鉄 (各種の酸化鉄など) との含量を分析するためである。コロイド状鉄の中で最も溶解しにくいものは四三酸化鉄である。筆者ら⁽⁹⁾は種々検討した結果、2 N 塩酸約 2 ml を試料水 140 ml に添加し、約 20 分間 70~80°C に加温すれば数百ミクロン程度のものは完全に溶解することを認めた。また、このように溶解した鉄イオンの分析には、一般には Fe(II) 還元して発色する方法がとられる。種々検討の結果⁽⁹⁾、TPTZ (2, 4, 6-トリピリジル-S-トリアジン) を Fe(II) と反応せしめて、第 7 図のような構造の錯化合物とし、595 m μ における吸収で低濃度 (0~30 ppb) を、470 m μ における吸収で高濃度 (0~150 ppb) を分析できるようにした。第 8 図は使用した Fe(II)-TPTZ 錯化合物の吸収特性である。全鉄の分析においても、シリカ定量の場合と同様に、純水製造、試薬ブランク対策、標準溶液調製などに細心の注意がのぞまれる。シリカの場合は発色試薬中のシリカを考慮する必要があったが、全鉄の場合は TPTZ 中の鉄含有量は一般にきわめて少量であり、使用量も少ないので、 I_1 の変動に影響することはない。しかし、還元剤 (塩酸ヒドロキシルアミン) や

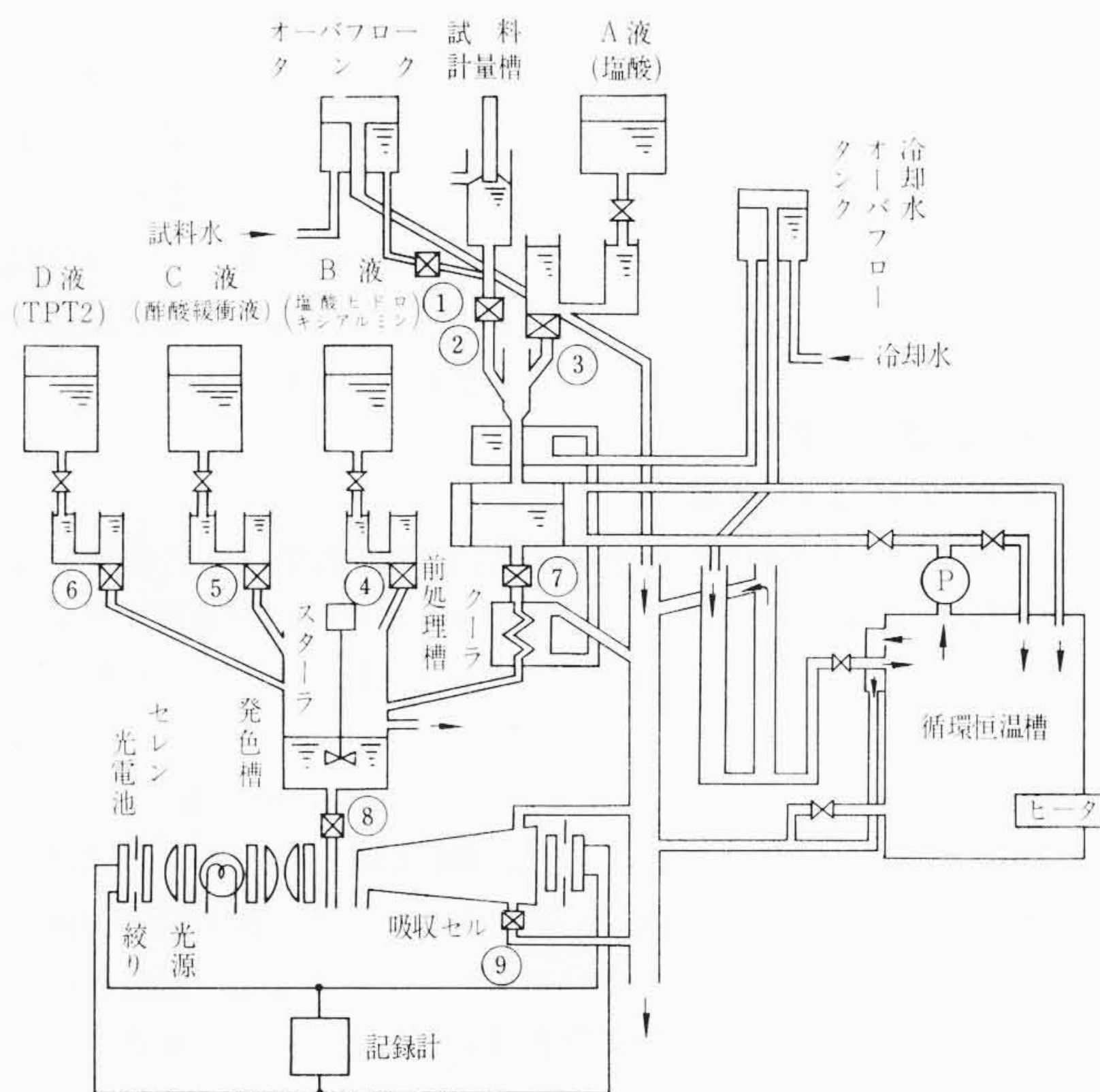


第 7 図 Fe(II)-TPTZ 錯化合物の構造



曲線 1: 1×10^{-6} M Fe 曲線 2: 2×10^{-6} M Fe

第 8 図 Fe(II)-TPTZ の吸収特性



第 9 図 全鉄分析計の系統図

緩衝剤 (酢酸ナトリウム) 中の鉄分は無視できない。そのため、TPTZ で鉄分と錯化合物を生成せしめ、ニトロベンゼンで溶媒抽出するという、いわゆる除鉄操作をあらかじめ行なう必要がある。そのほかの試薬についても、特級をさらに蒸留精製するか、取扱中に混入しないようにするなど万全を期することも必要となる。

2.3.2 分析計の概要⁽⁵⁾

第 9 図の分析計の系統図において、試料水 140 ml が電磁弁①、②の動作で、A 液 (2 N 塩酸) 2 ml が③の動作でそれぞれ前処理槽にはいり、70~80°C で 20 分間加温し、コロイド状の鉄分を溶解する。その保温には右下の循環恒温槽の温水が当てられる。ついで、⑦の動作で前処理液が発色槽にはいり、④の動作ではいった B 液 (10% 塩酸ヒドロキシルアミン) 2 ml により、鉄イオンが 2 価に還元される。次に⑤の動作で C 液 (2 M 酢酸ナトリウム緩衝液) 5 ml がはいって pH が約 4.2 となり、⑥の動作で D 液 (2.5 mM TPTZ) 2 ml がはいり、発色が行なわれる。⑧の動作で発色溶液は 200 mm のテーパ付吸収セルにはいり、595 m μ または 470 m μ における吸光度が測定される。以上の動作もシリカ分析計と同様、同期電動機により回転されるカム形管制器により行なわれ、1 回の分析所要時間は 30 分である。

以上の分析計において、前処理槽、循環恒温槽、各部材質、零あわせ操作について、次のようにした。前処理槽内筒はコロイド状鉄分の加熱酸処理するに耐えるよう、熱伝導度を下げず、しかも金属材料との接触を避けるため、黄銅製の容器に四フツ化エチレン樹脂をライニングして用いた。前処理槽内の試料水温度の定常化試験結果は、試料水温が 10°C 以上相違しても 8 分以内に同一温度となり、また設定温度へは 15 分前後で到達することが知られた。前処理液は 70°C 以上あるので、これを発色槽 (メタアクリル樹脂製) に移すときは、樹脂の耐熱性 (60°C 以下で安定) を考慮し、1.5 ϕ の絞り穴で流速を下げ、クーラを経て流出させた。なお、各配管、電磁弁のパッキング材、恒温槽などには耐薬品性、耐熱性材質を選んだ。

零あわせ操作には 2.3.1 のような検討の結果、ブランク値は慎重な試薬調製を行なった場合には、吸光度 (100 mm セル) で常に 0.01 と一定であることが確認されたので、記録紙の目盛りに際し、

蒸留水の吸光度を S 、吸光度 0.01 の位置を 0 ppb、フルスケールを 30 ppb とする対数目盛とし、使用前に蒸留水で S 合わせし、チェックフィルタでフルスケール（または任意の選定濃度）合わせすることとした。全鉄分析ではコロイド状物質は前処理によって全部イオン状となるので、特にシリカ分析計の場合のようにごり補償対策を必要としない。本分析計による各種合成試料水の分析結果は標準偏差で 0.18~0.24 ときわめて良好である。

2.4 全銅分析計

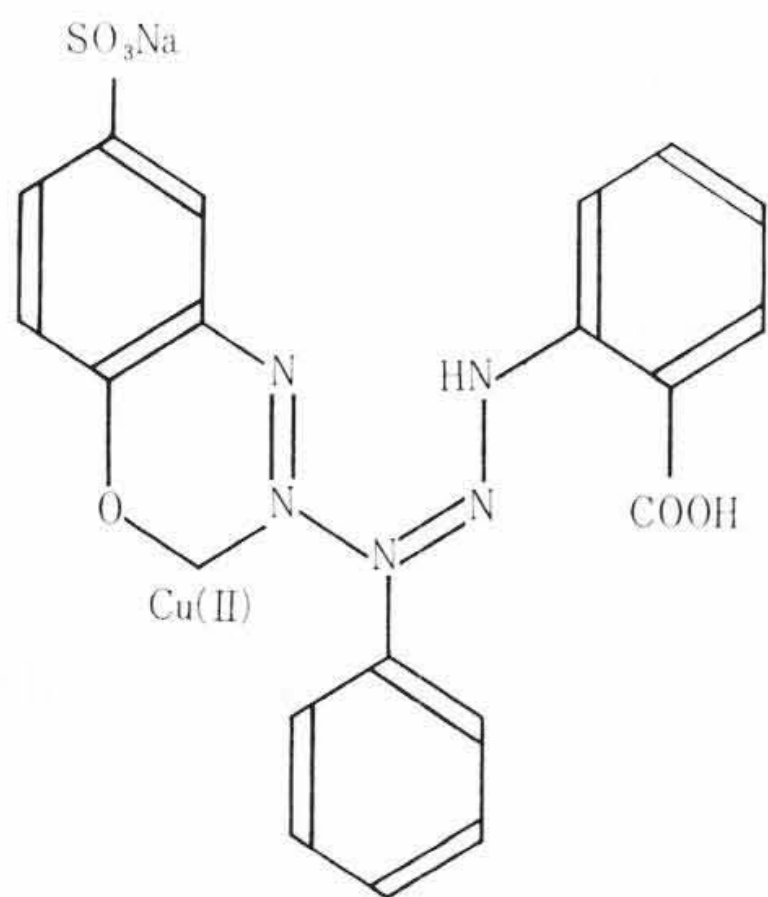
2.4.1 分析法の概要

全銅を分析するための溶解操作は、検討の結果、2.5 N 硝酸 1 ml を試料水 80 ml に添加することにより、2 分後には数百ミクロン程度のコロイド状銅分でも完全にイオン状となることが知られた⁽⁵⁾。

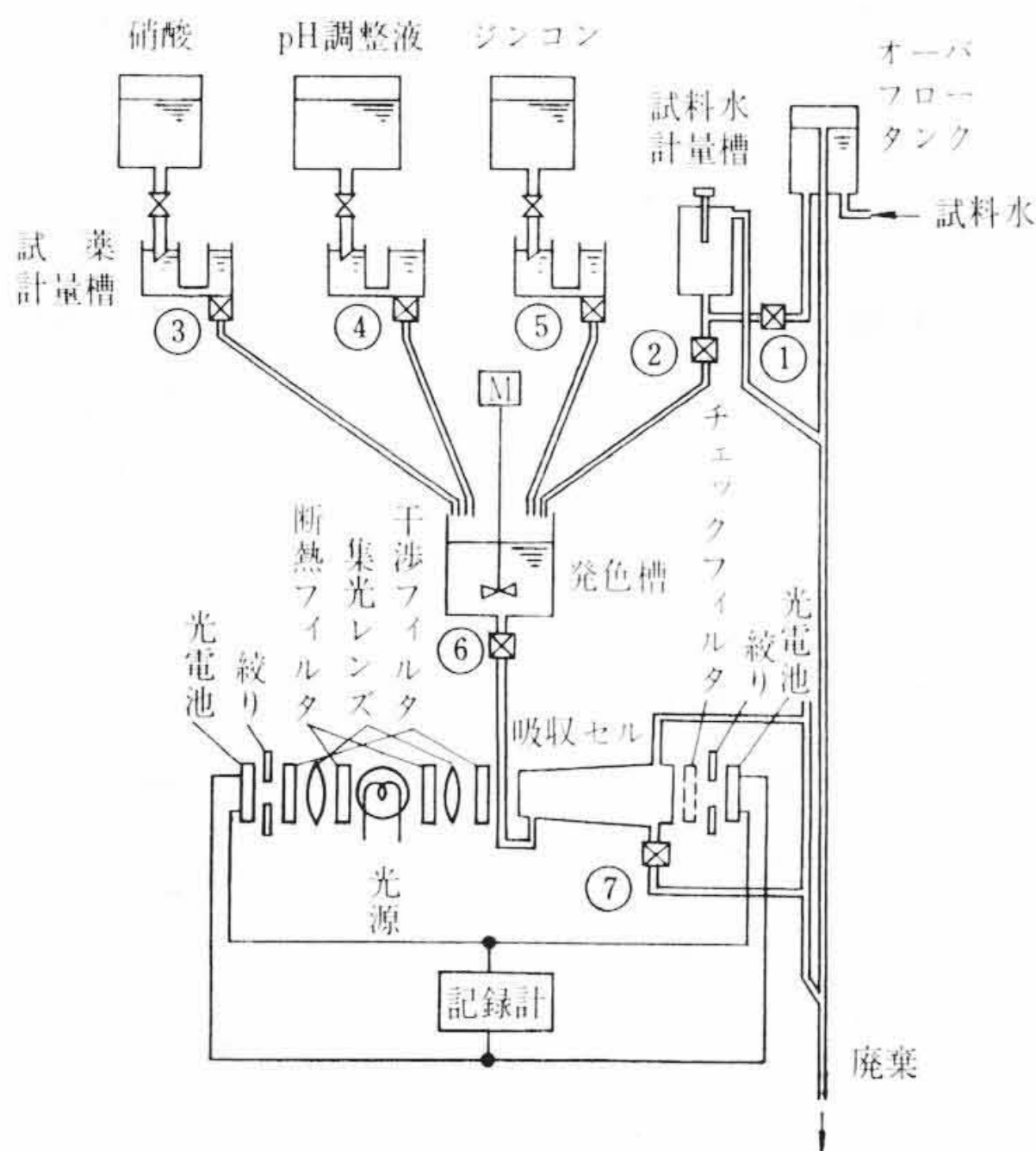
Cu(II) とジンコン (2-カルボキシ-2'-ヒドロキシ-5'-スルホホルマジルベンゼン) と化合すると、第 10 図のような構造の錯化合物を生じ、分子吸光係数(約 22,800)もシリカ、鉄の場合と同程度であり、極大吸収位置も 600 m μ でセレン光電池の感度範囲にあるので、若干の修正で全鉄分析計をそのまま利用できる⁽⁵⁾。本法の定量下限は 200 mm セルで 2 ppb であり、現行 JIS 法に比べて溶媒抽出が不要で迅速定量できる特長がある。なお、本分析に用いる試薬の銅含有量はきわめて少ないので、特に除銅操作は行なわなくてよいが、特級品は慎重に取り扱うことが望まれる。

2.4.2 分析計の概要

第 11 図に示す分析計の系統図において、各部の動作は第 12 図のタイムテーブルにしたがって行なわれる。また、零あわせ操作



第 10 図 Cu(II)-ジンコン錯化合物の構造



第 11 図 全銅分析計の系統図

タ ム 記 号	管 制 内 容	動 作 内 容	周 期 時 間 (分)																			
A	試 料 水 注 入	(2) 開																				
B	硝 酸 添 加	(3) 開																				
C	か く は ん	M 動																				
D	pH 調 整 液 添 加	(4) 開																				
E	ジ ン コ ン 添 加	(5) 開																				
F	発 色 液 送 入	(6) 開																				
G	記 録																					
H	警 報																					
I	測 定 液 排 出	(7) 開																				
J	第 1 回 洗 浄 液 注 入	(1), (2) 開																				
K	か く は ん	M 動																				
L	洗 浄 液 排 出	(6), (7) 開																				
M	第 2 回 洗 浄 液 注 入	(1), (2) 開																				
N	か く は ん	M 動																				
O	洗 浄 液 排 出, 試 料 水 採 取	(1), (6), (7) 開																				

第 12 図 全銅分析計のタイムテーブル

は全鉄分析計のように、蒸留水の吸光度で S 合わせ、ブランクの吸光度(100 mm セル)値(0.022)を 0 ppb、チェックフィルタの吸光度値で標準濃度目盛りに合わせる方式がとられる。測光部、発色槽、電磁弁、測定濃度範囲などの仕様は全鉄分析計と同一のものである。本分析計による各種合成試料水の分析結果は標準偏差で 0.2~0.4 でほぼ良好な精度である。

3. ガルバニ電池方式溶存酸素分析計

3.1 分析計の構成

ボイラ用水用溶存酸素計には種々の方式のものがあるが⁽⁴⁾、従来は熱伝導度検知方式(たとえば日立 AH-701)が広く用いられてきた。しかし、薬液注入後も真値を示し、しかも連続指示も可能で高感度なところから、本方式のものが注目されつつある。その原理は銀電極、鉛電極および水酸化カリウム溶液からなる電池に、酸素を含むガスを導入するとき、次のような電極反応を生じ、その電流値から酸素濃度を求めるにある。

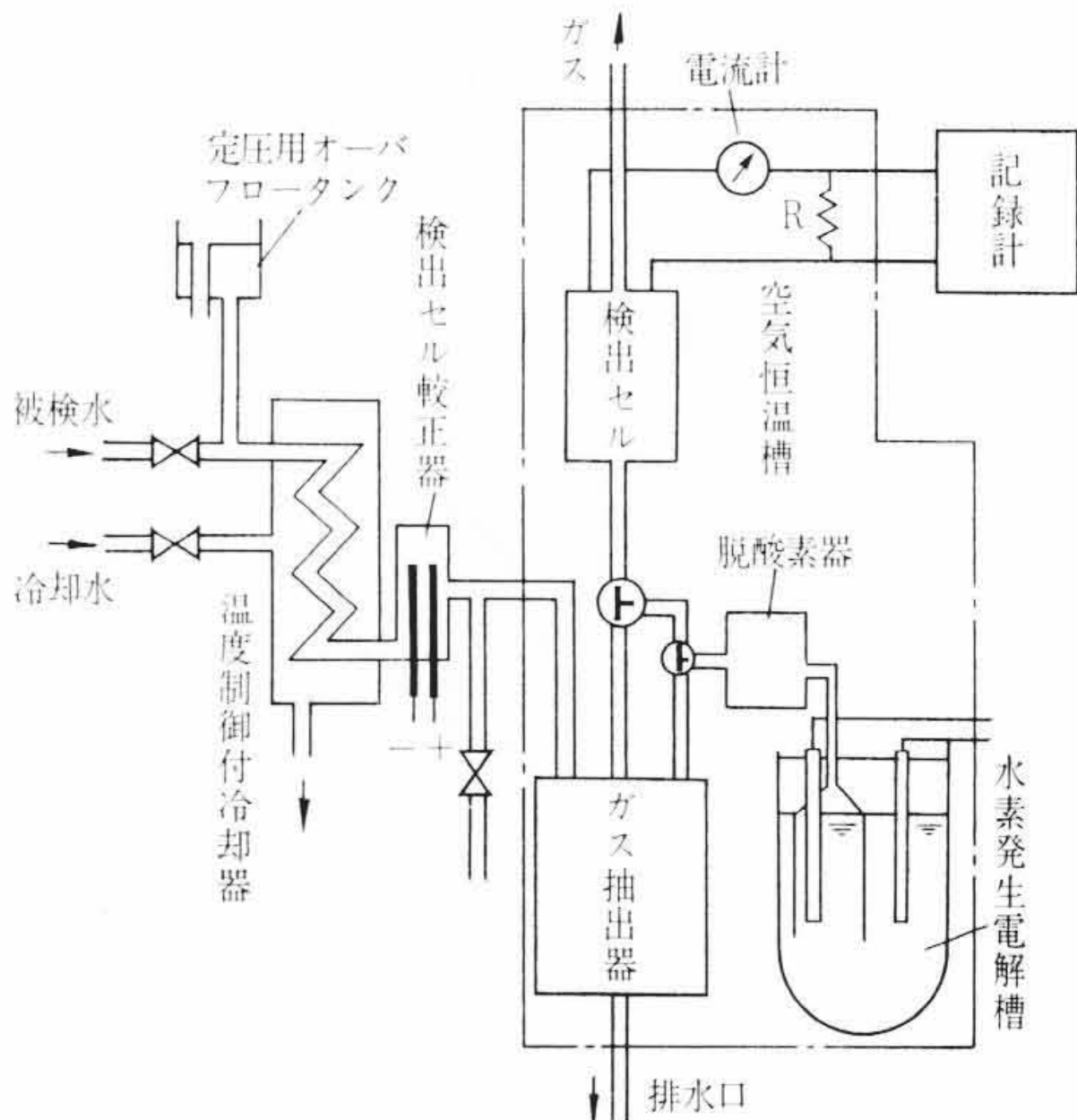
カソード反応 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

アノード反応 $2Pb + 6OH^- \longrightarrow 2HPbO_2^- + 2H_2O + 4e^-$

この酸素検出セルを用い、第 13 図の系統に接続する溶存酸素分析計を試作した。被検水を一定流量、一定温度としてガス抽出器に導き、抽出器には水素発生電解槽より水素を供給する。被検水と水素とは抽出器でよく混合されて、溶存酸素濃度に比例した酸素分圧をもつ水素-酸素混合ガスが得られる。このガスを酸素検出セルに導いて酸素を測定する。本機の較正は検出セル較正器で既知量の酸素を与えて行なわれる。

3.2 ガス抽出と電池の特性

溶存酸素濃度 C (ppb) の被検水が流量 f_w (ml/min) でガス抽出器



第 13 図 ガルバニ電池方式溶存酸素計

に送られ、水素ガスで抽出されて、 $f(\text{ml/min})$ の流量で放出される
ときの水素ガス中の酸素分圧 p は

$$p = \frac{0.7 \times 10^{-6} \cdot r \cdot C}{\alpha + r \cdot \frac{f}{f_w}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 r ：抽出効率

α ：酸素のブンゼン吸収係数

であらわされる。水素の分圧はほぼ 1 であり、水に溶解して持ち去られる水素量は $r \cdot \alpha' \cdot f_w$ であるから、抽出器に送られる水素の流量 $f_H(\text{ml/min})$ は

$$f = f_H - r \cdot \alpha' \cdot f_w \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 α' ：水素の吸収係数

となる。(5)式を(4)式に代入し、分圧 p の代わりに、濃度 $P(\mu\text{l/l})$ であらわすと、

$$P = \frac{0.7 \cdot r \cdot C}{\alpha - r \cdot \alpha' + r \cdot \frac{f_H}{f_w}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

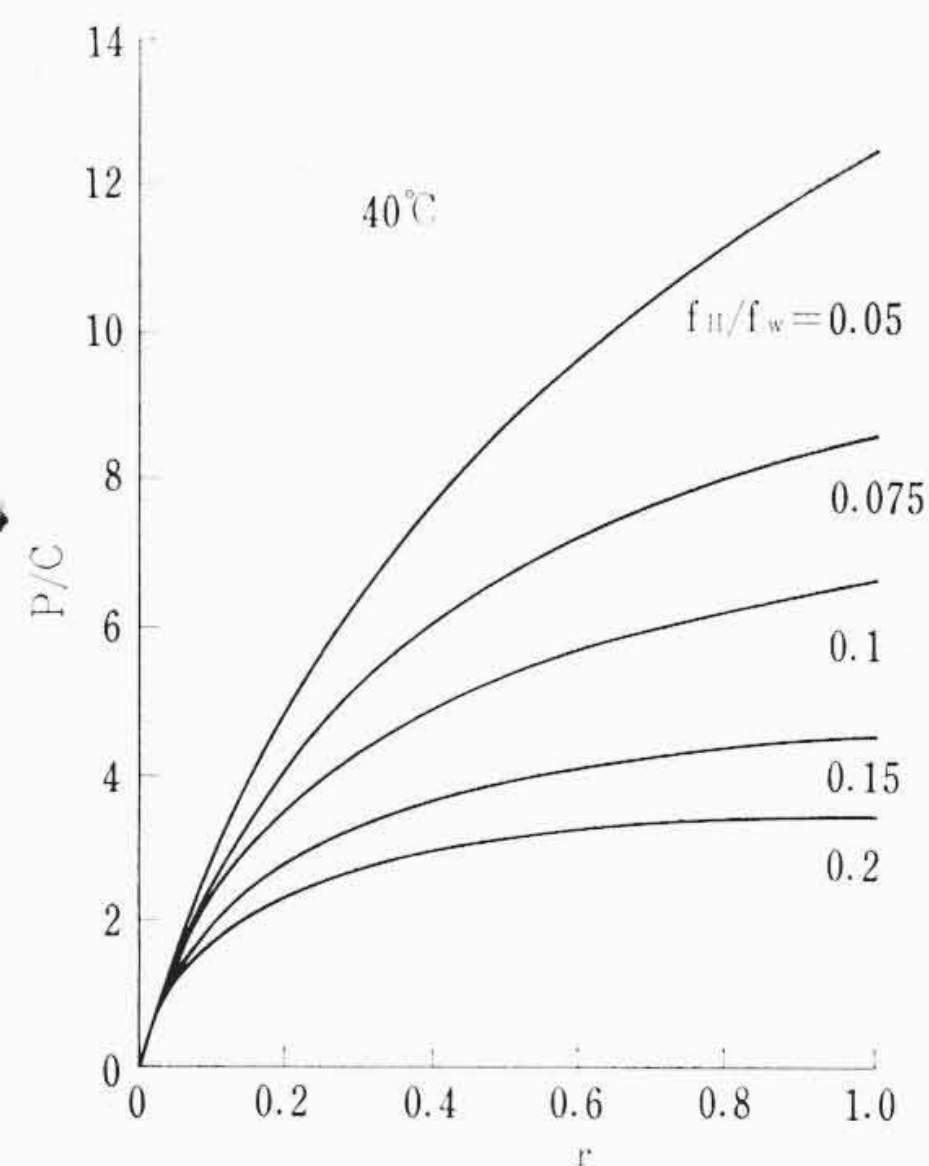
となる。したがって、ガス中の酸素濃度は温度一定で、被検水や水素の流量が一定に保たれるならば、溶存酸素濃度に比例することになる。また、感度を増大するには、抽出効率 r を大にし、温度を高くして α を小さくすること、および可能な範囲で f_H/f_w を小さくすることが有効である。

第 13 図の分析計による検討の結果、指示は被検水の流量の増大とともに、ほぼ直線的に増大し、水素の流量を増すと減少することが認められた。また、あらかじめ既知感度の検出セルと、既知濃度の被検水を用いて P を実測すれば、抽出効率 r は(6)式により求められる。この方法で r を検討すると、流量 f_H, f_w に無関係にほぼ一定であり、抽出器の構造によって異なることが知られた。そこで(6)式に基づき、 f_H/f_w のいろいろな値について P/C と r との関係をプロットすると、第 14 図のようになる。抽出効率 r がほぼ 0.2 で、 $f_H=25, f_w=250$ の抽出器と、フルスケール $70 \mu\text{l/l}$ の検出機構とを用いる場合、溶存酸素は、ほぼ 0~20 ppb の濃度範囲を測定することができる。なお、検出セルの感度は電極面積の大きさおよび負荷抵抗の大きさを変えることにより、ある程度任意に変えることができる。

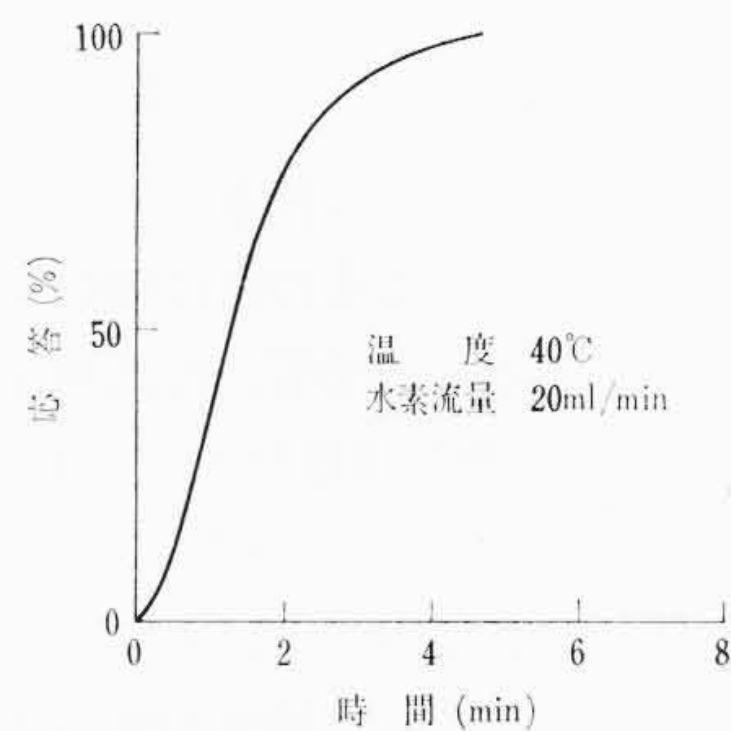
つぎに、検出セル校正器で酸素を与えて指示の応答速度を求めると、第 15 図のように、約 5 分で定常値に達することが認められた。これは検出セル自体の応答速度に等しく、抽出器における遅れは非常に小さい。この種分析計としては、従来の分析計に比べて応答は早いといえる。なお、標準溶存酸素検定のために、ppb 単位の脱気水の製造設備と、ウインクラ試薬定着—電流滴定方式の分析計とを試作している⁽⁴⁾ので、各種濃度の溶存酸素を吸有する試料水を調製して、両分析計による計測を試みたところほぼ満足すべき結果を得た。

4. 結 言

以上は最近のボイラ用水の自動分析について、各種の分析計を通



第 14 図 P/C と r と の 関 係



第 15 図 応 答 速 度 例

して概観した。ボイラ用水の純度があがるにつれて、種々の分析手段による管理と、それらの精度とが要求される。したがってこの方面の分析計は新しい方式を生み出し、さらに発展して行くことが期待される。

なお、以上述べた 4 分析計の開発研究は、昭和 35 年度鉱工業技術試験研究補助金の交付を基礎として発展したものであることを記し、心から謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 酒井：“最新の分析化学第 15 集，第 6 章”(化学同人)(1964)
- (2) F. Twyman, G. F. Lothian：Proc. Phys. Soc., (London) 45, 643 (1933)
- (3) C. F. Hiskey：Anal. Chem., 21, 1440 (1949); 22, 1464 (1950)
- (4) たとえば S. Siggin：“Continuous Analysis of Chemical Process System”(John Wiley & Sons, Inc.) (1959)
牧野，黒羽：分析化学 10, 308 (1961)
酒井：“最新の電子計測，第 6 章”(電気通信学会東京支部)(1963)
- (5) 丹野：工化誌 投稿中
- (6) 大蔵，後藤：分析化学 4, 173 (1955)
大蔵：用水と廃水 1, No. 4, 1 (1959)
- (7) 岩崎，樽谷，桂，有野：日化誌 75, 857 (1954)
- (8) 酒井，佐藤：日立評論 43, 489 (昭 36-4)
- (9) 中島，酒井：分析化学 11, 74 (1962)