

報 文

フローインジェクション分析法によるボイラ給水中の
微量ヒドラジンの吸光光度定量坪井 知則^{®*}, 中村 孝洋^{*}, 松倉亜希子^{**}, 本水 昌二^{***}Flow injection analysis for spectrophotometric determination of
trace amounts of hydrazine in boiler feed waterTomonori Tsuboi, Takahiro Nakamura^{*}, Akiko Matsukura^{**} and Shoji Motomizu^{***}^{*}The Chugoku Electric Power Co., Inc., Technical Research Center, 3-9-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739^{**}Chuden Kankyo Technos Co., Ltd., 3-9-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739^{***}Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama 700

(Received 30 May 1996, Accepted 1 July 1996)

Trace amounts of hydrazine in boiler feed water were determined by a flow injection-spectrophotometric method with *p*-dimethylaminobenzaldehyde (DMBA). The DMBA solution for the color development was prepared by dissolving it in diluted hydrochloric acid without using any organic solvents such as alcohols. The reagent solution proposed in this work had several advantages, compared with the alcoholic solution usually used in the batchwise spectrophotometric method. The solution was easily prepared with hydrochloric acid and water, stable for longer times and did not evolve when the solution was mixed with sample solutions, and the waste treatment was easier than for the alcoholic solution. A carrier (H_2O) and the reagent solution were propelled at flow rates of 1.0 ml min^{-1} and 0.6 ml min^{-1} , respectively. They were merged to flow into a reaction coil (0.6 mm i.d. $\times$ 6 m) kept in a temperature-controlled air bath at 80°C . Samples were injected into the carrier stream, and the reaction product was measured at 458 nm. Metal ions and ammonia did not interfere with the determination of hydrazine. The calibration graph was linear up to 100 ppb of hydrazine, and the detection limit corresponding to a signal to noise ratio of 3 was 0.2 ppb. Relative standard deviations for seven replicates of 5, 50 and 100 ppb of hydrazine were 1.1, 0.9 and 0.4%, respectively. The proposed method was applied to the determination of hydrazine in boiler feed water samples.

Keywords : hydrazine ; boiler feed water ; FIA ; spectrophotometry ; *p*-dimethylaminobenzaldehyde.

^{*} 中国電力(株)技術研究センター: 739 広島県東広島市鏡山 3-9-1^{**} 中電環境テクノス(株): 739 広島県東広島市鏡山 3-9-1^{***} 岡山大学理学部化学科: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

1 緒 言

火力発電所のボイラ給水中には、機器や配管の材料などの腐食防止を図るため脱酸素剤としてヒドラジンが添加されている。一般にヒドラジンの添加量は、溶存酸素濃度の2倍量とされており、加えられたヒドラジンの一部は水中の溶存酸素と反応して水と窒素になる。残留しているものは約200°C以上の温度で熱分解して、アンモニアとなりpHを上昇させる。このため残留ヒドラジン濃度を一定の範囲内に制御する必要があり、微量ヒドラジンの定量は、ボイラ給水水質管理上最も重要な分析項目の一つである。

現在、火力発電所におけるボイラ給水中の微量ヒドラジンの定量は、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド(DMBA)とヒドラジンの脱水縮合反応の生成物であるシッフ塩基の吸光度測定法によるバッチ式マニュアル法¹⁾により行われている。試料中のヒドラジンは微量であり容易に酸化され、減衰するためサンプリング後、直ちに測定を行う必要がある。一般にこのような迅速性が要求される測定に対してFIAは大きな威力を発揮するものと考えられる。更に分析操作の自動化が可能で、発色反応温度等分析条件の厳密な設定も容易に行うことができ、しかも分析時間の大幅な短縮も図れる。これらのことから、ボイラ給水中のヒドラジンの高感度で迅速な自動化測定を目的として、FIAの適用についての検討を行った。

FIAによるヒドラジンの検出法としては、吸光検出法²⁾、蛍光検出法³⁾、電気化学検出法^{4)~8)}、ガス拡散-吸光検出法⁹⁾などが報告されている。これらのうち、電気化学検出法はヒドラジン濃度 10^{-4} mol dm⁻³ (3.2 ppm)程度を対象としたもので、ppb (10^{-9} g/g)オーダーの測定を目的とするボイラ給水への適用は困難である。又、酸塩基指示薬の発色反応を利用するガス拡散法の検出限界は10 ppbとされているが、アンモニアの妨害が大きい。オルトフタルアルデヒドとメルカプトエタノールを用いる蛍光検出法においてもアンモニアの妨害は大きい。

ヒドラジンの発色試薬としては、古くから用いられてきたDMBAのほかに、4-クロロ-5,7-ジニトロベンゾフランが最近開発されているが¹⁰⁾、水への溶解性が小さいためにアセトニトリルなどを用いなければならない¹¹⁾。

DMBAはJIS法でも用いられている入手しやすい吸光検出試薬であるが、従来用いられているバッチ式マニュアル法では、試薬液調製に多量のアルコール(約

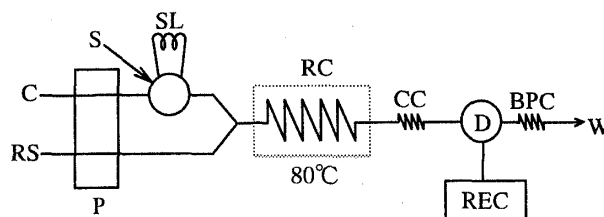


Fig. 1 FIA system for hydrazine determination with *p*-(dimethylamino)benzaldehyde (DMBA)

RS: reagent solution {18 g DMBA+45 ml HCl+945 ml H₂O}; C: carrier (H₂O); P: pump (carrier: 1 ml min⁻¹; reagent solution: 0.6 ml min⁻¹); S: sample; SL: sample loop (0.5 mm i.d.×1.5 m, 300 μl); RC: reaction coil (0.5 mm i.d.×6 m); CC: cooling coil (0.5 mm i.d.×1 m); D: detector (458 nm); REC: recorder; BPC: back-pressure coil (0.25 mm i.d.×1 m); W: waste

90% v/v)を用いている。これはDMBAそのものが水に溶解しにくいことに加え、アルコール存在下のほうが反応速度が速く、得られる吸光度も大きいことによるものと考えられる。現在までに報告されているFIAにおいてもDMBAのメタノール溶液が用いられている²⁾¹²⁾。

しかし、FIAは、元々反応の過渡的状态を利用することを本質としているものであり、反応速度及び吸光度の多少の低下は重大な欠点とはならず、むしろ試薬液の調製のしやすさ、安定性、廃液処理のしやすさなどの利点で十分償われるものと考えられる。

このような観点から、本研究ではアルコールなどの有機溶剤を用いず、水溶液で行うことができる試薬液の開発とそれを用いる高感度FIAについて検討した。その結果、微量のヒドラジンの定量法を開発することができた。

2 実 験

2.1 装 置

本研究で用いた流路をFig. 1に示す。プランジャーポンプ、16方バルブ及び反応コイル恒温槽等で構成されたフローインジェクション装置(日立製K-1000形)を用い、キャリアー流量1 ml min⁻¹、反応試薬液流量0.6 ml min⁻¹で送液した。キャリアー中への試料の導入には16方バルブ(サンプルループ0.5 mm i.d.×1.5 m, 300 μl)を用いた。キャリアー、試薬液流れを合流させた後に、空気加熱式恒温槽内の反応コイルに導いて、吸光検出器(日立製L-4200形UV-VIS検出器、フローセル: 光路長10 mm, 容量17.7 μl, 測定波長

458 nm) に導いた. ピークの記録にはクロマトデータ処理装置 (日立製 D-2500 形) を用いた. サンプルループ及び反応コイルは内径 0.5 mm, 加圧 (背圧) コイル (長さ 1 m) は内径 0.25 mm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを用いた.

2.2 試 薬

キャリアー及び反応試薬液の調製には電気脱塩水をミリ Q 装置 (ミリポア製) で処理した $18.3 \text{ M } \Omega \text{ cm}$ の超純水を用いた. 最終的に用いた FIA 用の反応試薬液は, DMBA 18 g を塩酸 45 ml と水 945 ml に溶解したものである. ヒドラジン標準液には, 塩化ヒドラジニウム ($\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) を正確にひょう量, 溶解し, 希釈して用いた. なお, 試薬はすべて関東化学製特級を用いた.

3 結果及び考察

3.1 反応試薬液の検討

発色反応試薬液としての DMBA の調製には, JIS 法をはじめ従来法では約 90% (v/v) のアルコール (メタノール又はエタノール) 溶液を用いている. 本研究では, 試薬調製の簡便化及び取り扱いの容易さ, 試薬液の安定化及び排水への負荷の軽減を目的として, アルコールなどの有機溶剤を用いない試薬液について検討を行った.

まず, アルコールを用いない DMBA の溶液を調製し, 従来法の反応試薬液との比較をバッチ式マニュアル法により行った. 得られた吸収曲線を Fig. 2 に示す. ここでは, 従来法に準じた試薬液 (試薬液 A とする) の調製量の比 {DMBA (g): 塩酸 (ml): アルコール (ml)} は (18:90:900) とし, 本法では, (DMBA: 塩酸: 水) = (18:45:945) とした (試薬液 B とする). Fig. 2 から分かるように, 試薬液 B を用いた場合, 吸光度はやや低い吸収曲線は両方ともよく似ており, 吸収極大波長はいずれも 458 nm であった.

又, 発色反応時間の比較について検討した結果を Fig. 3 に示す. 試料と試薬の混合後, 吸光度が増大し一定の吸光度に達するのに試薬液 A では 4.3 分であった. これに対して試薬液 B では 6.5 分を要し, 従来法による試薬液に比べ, アルコールを用いない本試薬液の反応速度がやや劣ることが分かった. 又, 定常状態に達したときの吸光度も本研究の試薬液のほうが約 10% 小さかった.

次に, FIA により DMBA 濃度及び塩酸濃度の影響について検討した. DMBA 量について, 希塩酸 990 ml 当たり 10~20 g の範囲で検討した結果, DMBA 量の増

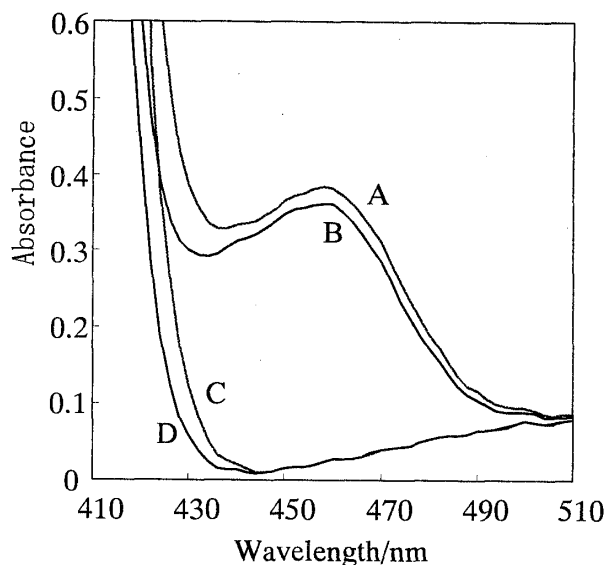


Fig. 2 Absorption spectra of the reaction product of hydrazine with DMBA

A and C: reagent A (18 g DMBA+90 ml HCl+900 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); B and D: reagent B (18 g DMBA+45 ml HCl+945 ml H_2O); A and B: 50 ppb of hydrazine; C and D: reagent blank. These were obtained at 25°C , 10 min after the solutions were prepared.

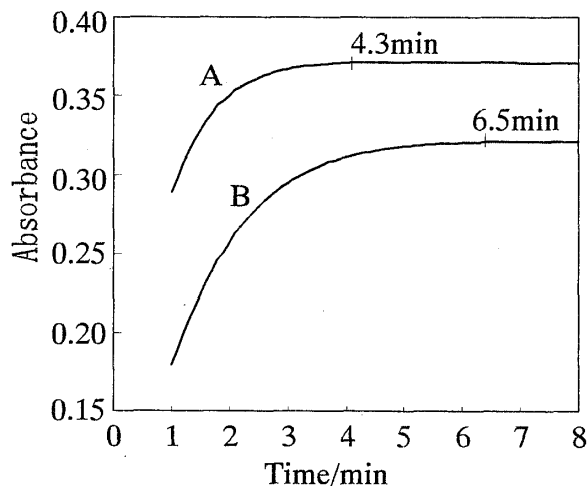


Fig. 3 Time course for the color development of hydrazine with DMBA

A: reagent solution A; B: reagent solution B. The components of the reagent solutions were the same as in Fig. 2. Twenty milliliters of sample (50 ppb) and 5 ml of each reagent solution were mixed at 25°C , and absorbances were measured at 458 nm.

加につれて感度（ピーク高）は増加したが、約 20 g 以上の DMBA は完全に溶解できなかった。従って、本研究では溶解できる 18 g (990 ml 希塩酸当たり) を用いることとした。

DMBA 量を 18 g とし、用いる塩酸の量の影響について濃塩酸 45~90 ml (990 ml 当たり) の範囲で検討したが、この範囲では塩酸の量による感度への影響はほとんど認められなかった。

以上の検討結果から、アルコールを用いない試薬液として DMBA (g): 塩酸 (ml): 水 (ml) の比が 18:45:945 のものを用いることとした。

3・2 FIA における測定条件

試薬液 A と試薬液 B を用いて、反応コイル長さ及び反応コイル恒温槽温度の影響について比較検討した。

反応コイル長の影響について、内径 0.5 mm の PTFE チューブを用い、1~6 m の範囲で検討した。Fig. 4 に示すように 1 m では試薬液 A のほうが試薬液 B に比べ感度（ピーク高）は約 2 倍であったが、コイル長が増すに従い両試薬とも感度が向上し、試薬液 A, B による差は縮まった。試薬液 A では 2 m 以上で感度はほぼ一定になり 4 m を超えると低下した。この低下の原因は、分散による寄与のほうが反応生成物の増加の寄与に優っているものと考えられる。一方、試薬液 B ではコイルが長くなるにつれて感度は向上するが、4 m 以上でほぼ一定となった。これは、コイル長を増すことによる反応の進行と分散効果がほぼ等しい状態になったためと考えられる。

恒温槽温度の影響について 40~110°C の範囲で検討した。Fig. 5 に示すように、温度が上昇するに従って試薬液 A, B 両方とも感度は向上するが、その割合は試薬液 A のほうが大きい。又、試薬液 B では 70~80°C で最大であった。

以上の結果、DMBA の溶解に塩酸と水を使用した反応試薬液でも、感度はアルコール溶液の場合に比べやや低いものの、定量には十分使用できることが分かった。なおアルコール溶液を用いた場合には、キャリアーと混合すると気泡を発生することがあった。特に 90°C 以上の高温領域で発生しやすく、しばしば測定が不可能となった。このような点からも、FIA では水溶液を用いたほうが好ましい。以下の実験には試薬液 B を用いて反応コイル長さ 6 m, 反応コイル恒温槽温度 80°C で実施することとした。

反応試薬液として、アルコールを含まない試薬液 B を用いて、流量を 0.6~1.4 ml min⁻¹ の範囲で変えて、

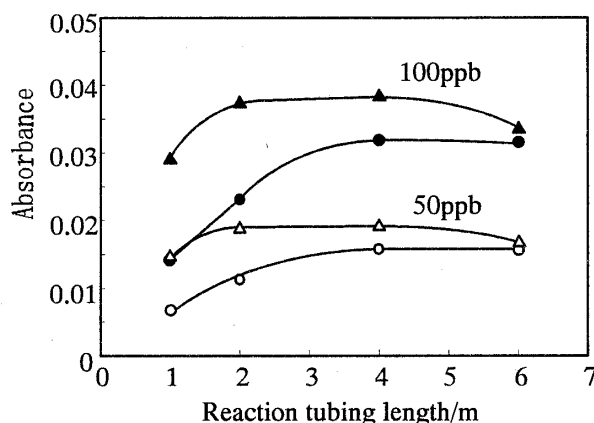


Fig. 4 Effect of reaction tube length

△ and ▲: reagent solution A; ○ and ●: reagent solution B; Temperature: 80°C. The components of the reagent solutions were the same as in Fig. 2.

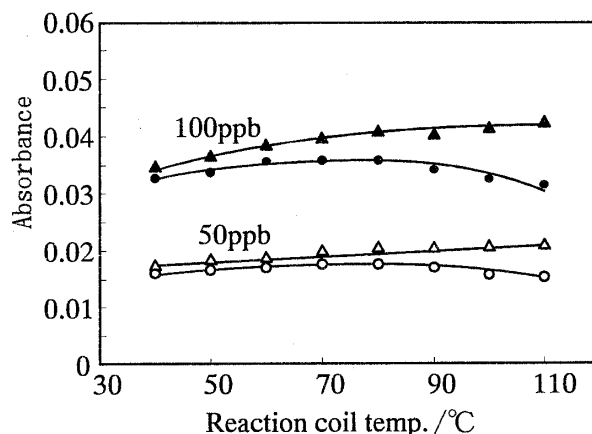


Fig. 5 Effect of reaction tube temperature

△ and ▲: reagent solution A; ○ and ●: reagent solution B. The components of the reagent solutions were the same as in Fig. 2.

その影響を検討した。その結果、キャリアー流量を 1 ml min⁻¹ に固定した場合、試薬液流量が増すにつれて感度の低下が見られた。これは反応試薬液による試料の希釈効果と、反応時間の短縮によるものと考えられる。試薬液流量は感度を考慮し、0.6 ml min⁻¹ を用いた。

試料注入量の影響について、40~400 µl の範囲で検討した。注入量が増すとともに感度は向上したが、分散度は 300 µl 以上でほぼ一定となったので、300 µl を注入することとした。

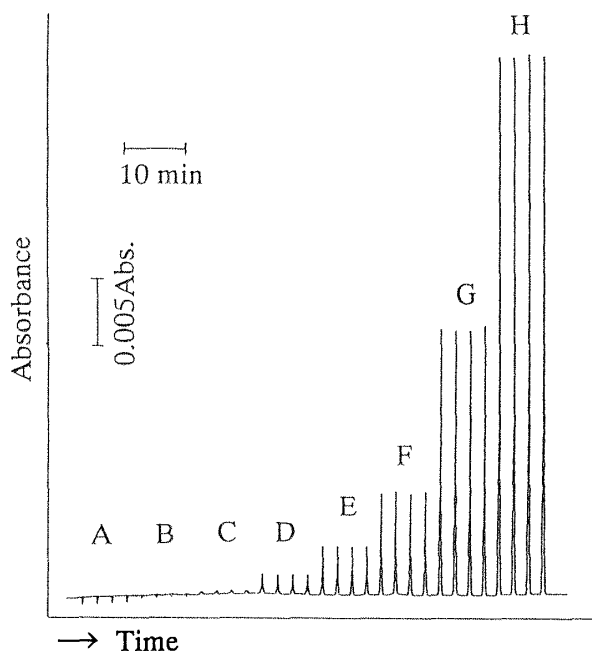


Fig. 6 Flow signals for hydrazine determination
 N_2H_4 , ppb: A, 0 (blank); B, 1; C, 2; D, 5; E, 10;
 F, 20; G, 50; H, 100.

3.3 実試料への適用

実試料へ適用するために、共存物質の影響について検討した。ボイラ給水中に存在する可能性のある Fe, Cu, Ni について、それぞれ 5 及び 50 ppb を添加して調べたが、これらの金属イオンはいずれもヒドラジンの定量に影響を与えないことが分かった。又、1 ppm のアンモニアも妨害しないことが分かった。

3.1, 3.2 の検討結果を基に、Fig. 1 のフローシステムを用いて検量線を作成した。得られたフローシグナルを Fig. 6 に示す。検量線は、 N_2H_4 として 0~100 ppb の範囲で良好な直線性を示した。S/N=3 に相当する検出限界は 0.2 ppb であった。又、7 回の測定に対する相対標準偏差は、5 ppb ヒドラジンのピーク高で 1.1%, 50 ppb で 0.9%, 100 ppb で 0.4% と非常に精度の良い定量法であることが分かった。

本法と従来から用いられているバッチ式マニュアル分析法とを用いて、ボイラ給水中のヒドラジンの定量を行った。結果を Table 1 に示す。従来のバッチ式マニュアル分析法¹⁾では長吸収セル (光路長 20 cm) を用いても、数 ppb オーダーのヒドラジンの定量では有効数字は 1 けたであるが、本 FIA では 2 けたとなる。Table 1 から分かるように、本法による結果は、従来法ともよ

Table 1 Analytical results for hydrazine in real boiler feed water samples

Sample	This method			Other method ^{d)}
	N_2H_4 , ppb ^{a)}	SD, ppb ^{b)}	RSD, % ^{c)}	
A	83.6 ± 1.5	0.88	1.1	84 ± 2
B	83.3 ± 0.9	0.48	0.6	82 ± 2
C	60.5 ± 1.2	0.64	1.1	59 ± 2

a) Mean values of seven determinations with largest deviations from the mean values. b) Standard deviations of seven determinations. c) Relative standard deviations. d) By the method used in reference(1).

く一致しており、従来法よりも再現性にすぐれている。

DMBA の水溶液を用いる微量ヒドラジンの吸光検出-FIA について検討した。本法では、ボイラ給水中の 1 ppb 以上のヒドラジンの定量が可能であり、現在のボイラ給水水質管理の要求を十分満足するものである。更に定量操作性、分析時間の短縮、試薬液の安定性、廃液処理の容易さ等実用的にも大きな利点がある。

文 献

- 1) JIS B 8224, ボイラの給水及びボイラ水の試験方法 (1986).
- 2) W. D. Basson, J. F. Van Staden: *Analyst* (London), **103**, 998 (1978).
- 3) A. Ríos, M. D. Luque De Castro, M. Valcárcel: *Anal. Chim. Acta*, **187**, 139 (1986).
- 4) K. M. Korfhage, K. Ravichandran, R. P. Baldwin: *Anal. Chem.*, **56**, 1514 (1984).
- 5) S. Ikeda, H. Satake, Y. Kohri: *Chem. Lett.*, **1984**, 873.
- 6) A. G. Fogg, A. Y. Chamsi, A. A. Barros, J. O. Cabral: *Analyst* (London), **109**, 901 (1984).
- 7) R. C. Schothorst, J. J. F. Van Veen, G. Den Boef: *Anal. Chim. Acta*, **161**, 27 (1984).
- 8) W. Hou, H. Ji and E. Wang: *Talanta*, **39**, 45 (1992).
- 9) K. J. Smith, G. E. Pacey: *Talanta*, **40**, 1961 (1993).
- 10) M. I. Evgen'yev, N. G. Nikolaeva, I. I. Evgen'yeva, F. S. Levinson, H. C. Budnikov: *Zh. Anal. Khim.*, **47**, 1123 (1992).
- 11) M. I. Evgen'yev, S. Y. Garmonov, I. I. Evgen'yeva, H. C. Budnikov: *Talanta*, **42**, 1465 (1995).
- 12) 日立テクニカルデータ UV-VIS, シート No. 86.

要 旨

火力発電所のボイラ給水中に脱酸素剤として添加され、酸素と反応後残留している微量ヒドラジンのフローインジェクション-吸光光度定量について、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド (DMBA) を用いて検討を行った。DMBA を用いる従来のバッチ式マニュアル分析法では、DMBA の溶解に塩酸と多量のアルコールを用いているが、試薬液調製の簡便化、取り扱いの容易さ、廃液処理の容易さから、アルコールを全く用いない反応系の開発について検討した。その結果、水と塩酸で調製した反応試薬液を用いても、従来法の反応試薬液と比較すると若干感度は劣るが十分定量に使用できることが分かった。FIA への適用の詳細な検討の結果、検量線は 0~100 ppb の範囲で良好な直線性が得られた。 $S/N=3$ に相当する検出限界は 0.2 ppb であり、5 ppb のヒドラジン試料に対する相対標準偏差は 1.1% であった。本 FIA は、共存金属イオンの影響もなく、微量ヒドラジンのボイラ給水管理分析に適用可能であることが分かった。