



Application Note AN-PAN-1059

高純度塩水中のストロンチウムおよびハリウムのオンライン分析

塩素と苛性ソーダは、世界で最も多く生産されている化学物質のです。これらは数多くの中間体化学物質の製造に使用され、それらはハルフ・紙、石油化学、医薬品など、様々な産業にとって重要な原料となっています。塩素アルカリ法は、塩素と苛性ソーダの生産の大部分を担っています。

塩素アルカリ法は、塩化ナトリウム(または塩化カリウム)塩水を電気分解することで、これら2つの生成物をほぼ同程度の割合で生成します。このプロセスを可能な限り効率的にするには、塩水に不純物(アルカリ土類金属など)が含まれていないことが重要です。不純物が混入すると、高価な膜が汚れ、予期せぬ

高額なメンテナンス費用が発生する可能性があります。

メトロームフロセスアライサは、原液から超純水まで、このプロセスの様々な段階で使用できます。本プロセスアフリケーションノートでは、オンラインプロセスイオンクロマトグラフィーを用いて、膜ファウリングの早期検出として、塩水中的ストロンチウムとハリウムの濃度を測定する方法について解説します。このマルチハラメータ分析技術を用いることで、膜ファウリングの早期発生リスクを低減し、24時間365日自動分析による予期せぬメンテナンスや高額なユーティリティコストを回避できます。

はじめに

塩水から塩素および苛性ソーダ(NaOH)を製造する方法には複数ありますか、ヨーロッパにおいて最も広く採用されている電解技術は、**膜電解法**です。この方法は、他の選択肢のように水銀やアスベストを使用しない点で優れています。

図1は、飽和食塩水を原料とした塩素製造における膜電解法の模式図を示しています。クロルアルカリ法における膜電解技術では、陽極と陰極は選択的なイオン交換膜によって隔てられており、この膜は陽に帯電したナトリウムイオン(Na⁺)のみが陰極側へ

移動することを許容します。

精製された塩水は電解質として陽極側のセルへ送られます。塩水中に含まれる陰に帯電した塩化物イオン(Cl⁻)は陽極で酸化され、塩素ガス(Cl₂)へと変換されます。一方、陰極側では水が還元されて水素ガス(H₂)となり、その際に生成される水酸化物イオン(OH⁻)が、膜を通過してきたNa⁺と反応することで、最終的に水酸化ナトリウム(NaOH)が生成されます。

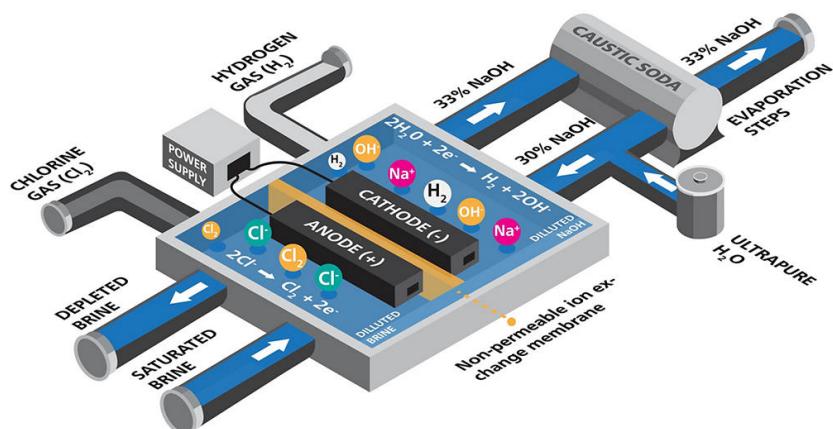


図1. 飽和食塩水から塩素を製造するためのクロルアルカリ膜電解法の模式図

はじめに

本フロセスを可能な限り効率的に行い、膜の早期ファウリング(目詰まりや劣化)を防ぐためには、供給される塩水から不純物が除去されている必要があります。そのため、塩水の化学分析は不可欠となります。

塩水の起源によって、含まれるイオン性不純物の種

類は異なります。なかでもカルシウムおよびマクネシウム(いわゆる硬度成分)は、最も一般的なイオン性不純物です。これらの成分をモニタリングすることにより、電解工程前の不純物除去の効率に関する重要な情報が得られます(図2を参照)。

しかしながら、ストロンチウムおよびハリウムも微

量ながら存在する可能性があり、これらは膜にとって極めて有害です。通常、Sr²⁺およびBa²⁺は多価イオンの中でも最初にイオン交換膜を通過する傾向があるため、イオン交換樹脂の寿命を評価する指標として非常に有用です。

精製された塩水中のストロンチウムおよびハリウムの微量レベルを継続的に監視することにより、カル

シウムやマクネシウムによる膜のファウリングが起こる前段階での「フレークスルー(突破現象)」を早期に検出することが可能となります。これらの成分に対する望ましい測定範囲は、それぞれ10~100 $\mu\text{g/L}$ です。

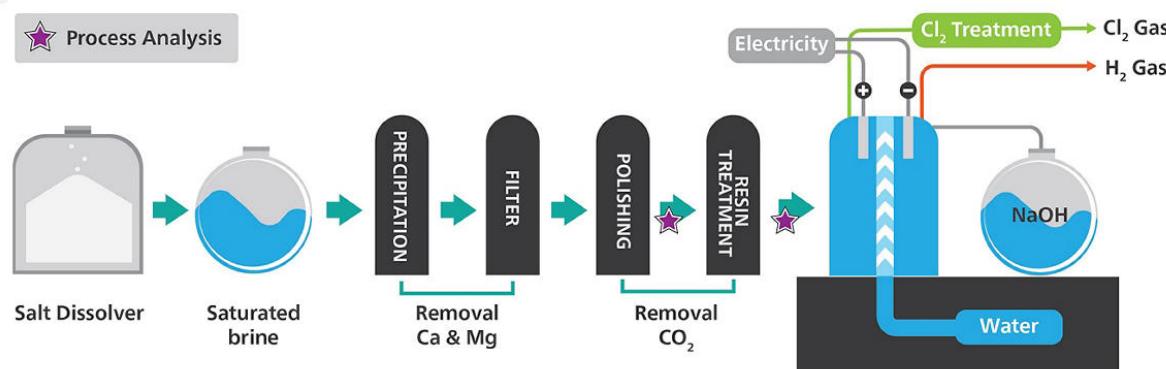


図 2. クロルアルカリ法全体の模式図。星印は、オンラインでのプロセス分析を行うのに適したポイントを示しています。

塩水中のストロンチウムおよびハリウムの定量に最も頻繁に用いられる分析手法は、イオンクロマトグラフィー(IC)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)、および誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-OES)です。IC法は、多成分を広範囲にわたって分析できる手法である一方で、コストが高く、オンラインでの実装が容易ではなく、専門的な知識を持つスタッフが必要となります。

さらに、ストロンチウムおよびハリウムの検出下限については、ICと比較するとICPでは十分に低くない場合があり、高純度アルコンを大量に消費することから、ICPの運用コストはICよりも高くなります。

メトローム・フロセス・アナリティクスは、塩水中のストロンチウムおよびハリウムのモニタリングに対するソリューションとして、2060 ICフロセスア

ナライサーを提供しています。この装置は、インライン濃縮(Inline Preconcentration)およびインラインマトリックス除去(Inline Matrix Elimination)を組み合わせた機能を備えています。

1回のインシェクションで、ストロンチウムおよびハリウムの定量が可能です。分析システムには、フロセスラインのハイバスを通してサンフルか直接かつ連続的に供給されます。

自動校正により、優れた検出下限と高い再現性および回収率が保証されます。さらに、2060 ICフロセスアナライサーは、あらかじめ設定された警告濃度や介入濃度の限界に達した場合にアラームを発信し、膜の早期ファウリングを防ぐことでコスト削減に貢献します。

アプリケーション

分析は、インライン濃縮(Metrosep Chel PCC 1 VHC/4.0)とインラインマトリックス除去を組み合わせた完全自動方式で行われます。ストロンチウムおよびハリウムの微量検出は、導電率検出器によって実施されます。この技術の組み合わせにより、高濃度

度塩水中の非常に微量なストロンチウムおよびハリウムの測定が可能となり(図3参照)、両分析対象物に対して12~120 $\mu\text{g}/\text{L}$ の測定範囲を実現しています。

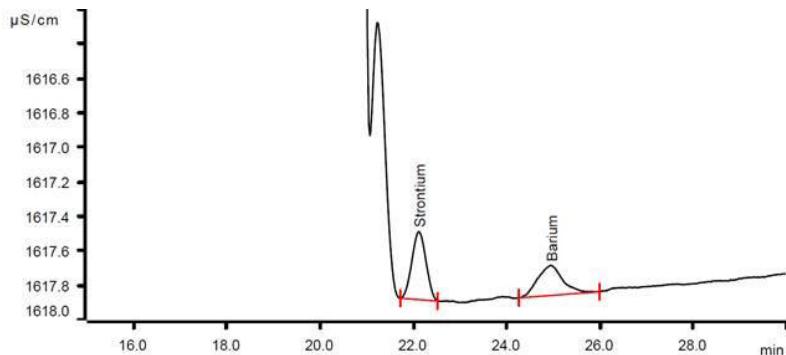


図3. 塩分濃度300 g/Lを超える塩水試料にストロンチウムおよびバリウムを添加したクロマトグラムです。4 mLのサンプル分取液を Metrosep Chel PCC 1 VHC/4.0にて前濃縮し、その後Metrosep C6分離カラムで溶出させています。ストロンチウムおよびバリウムのピークは、大きなナトリウムマトリックスピークから明瞭に分離されています。この方法により、高濃度塩水中の多価カチオンを非常に低い検出限界で測定することができます。

メトロームのイオンクロマトクラフィーが提供するさまざまな高度な試料前処理技術(例えば、前濃縮やマトリックス除去)により、塩水中の陽イオン性不純物の分析をオンラインで簡便かつ確実に実施できます。さらに、内蔵の溶離液生成モジュールと、

ELGA®のPURELAB® flex 5/6(連続的で無圧の超純水供給用オフション)を組み合わせることで、24時間体制での自律的なオンライン運用が容易に可能となります。

表1. 超精製飽和 NaCl 塩水中のストロンチウムおよびハリウムをオンライン IC で測定するための仕様

	濃度範囲	検出下限 LOD
ストロンチウム	12~120 $\mu\text{g}/\text{L}$	12 $\mu\text{g}/\text{L}$
ハリウム	30~120 $\mu\text{g}/\text{L}$	30 $\mu\text{g}/\text{L}$

一般的な濃度範囲



図 4. 2060 ICプロセスアナライザー

結論

メトロームフロセスアナリティクスの2060 ICプロセスアナライザーは、クロルアルカリ産業で一般的に使用される工業用塩水中のストロンチウムおよびバリウムの微量分析を信頼性高く行うことかできま

す。本分析法により、クロルアルカリ製造業者は、フロセスで使用される高価なイオン交換膜の早期ファウリングを防止するとともに、交換やメンテナンスにかかる多大なコストの削減に寄与できます。

関連文献

[White Paper: Optimizing chlor-alkali production through online chemical analysis](#)
[AN-PAN-1058 Online determination of lithium in brine streams with ion chromatography](#)
[AN-PAN-1005 Analysis of calcium, magnesium in](#)

[brine](#)

[Flyer: Trace monitoring of strontium in brines](#)

[Brochure: Chlor-Alkali Industry – Dependable online, inline, and atline solutions for your process needs](#)

オンライン分析のメリット

- 膜の早期劣化を防ぎ、運用・保守コストを抑えられます。
- インライン溶離液調製により、安定したヘースラインと24時間365日の連続運転が可能です。
- 自動サンフリンクにより、安全な作業環境が確保されます。

- 自動サンフリンクおよび校正により、優れた検出下限、高い再現性および回収率を実現しています。
- 複数の検出器オプションにより、幅広い分析対象物に対して高精度な分析が可能です。

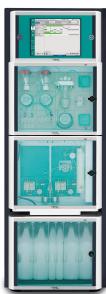


CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



2060 IC Process Analyzer

Metrohm Process Analytics製の2060 Ion Chromatograph (IC) Process Analyzerは、モシュラー2060 フラットフォームコンセフトに基づいたものです。このモシュラーアーキテクチャにより、フロント周辺の様々な箇所におけるキャビネットの分離、ならびにフロント内部の複数のエリアにおける、時間を節約する連続的な分析のための最高20までのサンフル流との接続が可能になります。

このアライサーには、ハートウェア、ソフトウェア、ならびにアプリケーションのカスタマイズにおいて限界はありません。連続的な溶離液製造モジュールから、サンフルコンティショニングのための湿部モジュール、また複数のIC検出器フロックに至るまで、2060 IC Process Analyzerはあらゆる産業アプリケーションのための全てのオプションを有しています。

2060 ソフトウェアは、異なる操作メソット、タイムシート、およびトレントチャートを有する、ルーチン分析を実行するためにアライサーをコントロールする「オールインワン」のソフトウェアソリューションです。くわえて、フロセスコミュニケーションフロトコルの多様性のおかげで（例えはModbusまたはDiscrete I/Oなど）、2060ソフトウェアは自動フィートハックを送信するフロクラミングが可能で、フロセスに警告を発し、必要であればアクションを起こします（例えはサンフルの再測定、または洗浄サイクルの開始など）。これら全ての特徴が、産業フロセスの完全自動診断を24時間365日保証します。



Metrosep Chel PCC 1 VHC/4.0

多価陽イオン用の濃縮カラム。一価陽イオンは、注入前にマトリックス除去によって取り除かれます。