

ホウ素の新しい電気化学的分析方法

Novel electrochemical analysis method of boron

九州大学大学院理学研究院化学部門 教授 理学博士 吉村 和久

Kazuhiisa Yoshimura (Professor)

准教授 理学博士 竹原 公

Kô Takehara (Associate Professor)

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University

タカオカ化成工業株式会社環境機器部 部長 原田 義一

Yoshikazu Harata (General Manager)

Department of Environmental Device, Takaoka Chemical Co., Ltd.

1. はじめに

ホウ素はガラス原料、陶器の上薬、洗剤や防腐剤等に利用され、国内では工業用途で使用できるホウ素鉱石は採掘されないため、トルコ、アメリカ、ロシア等から輸入している¹⁾。このため、温泉水を除くと、河川をはじめとする水道水源等、環境中から検出されるホウ素は工業用原料に由来するものが多いことが想定される²⁾。

ホウ素は植物の必須元素で肥料成分として使用されており、ヒトや動物においても代謝機能を整える有用な成分と考えられているが、過剰に摂取した場合は、皮膚炎、嘔吐、下痢等の症状をともなう毒性をもつ。このため、飲料水中のホウ素濃度について、WHOガイドラインでは2.4 mg L⁻¹以下を推奨しており、日本の水道水質基準では1.0 mg L⁻¹以下、加えて、排水基準においては10 mg L⁻¹(海域 230 mg L⁻¹)と規定されている。

現在、水資源の乏しい諸外国では海水を水源として

海水淡水化施設によって飲料水を生産しており、大半の施設では逆浸透膜(以下、RO膜)が利用されている。RO膜によってろ過することで、海水中のナトリウム、カルシウム等のミネラル成分を含むほとんどの不純物を取り除くことができるが、唯一、ホウ素はRO膜からリークすることが知られている。海水には水道水質基準を大きく上回る4 mg L⁻¹程度のホウ素が含まれており、海水淡水化施設ではホウ素の高度処理とその濃度のモニタリングが必要不可欠となっている。

また、水道水質基準の設定を踏まえて、平成13年にホウ素の排水基準10 mg L⁻¹が制定された。当初、対応が困難とされた特定業種向けの暫定基準も継続的な改定措置によって規制の強化が進められている。

ホウ素の定量分析は、現在、吸光光度法とICP法が公定法として利用されている。この他、テトラフルオロホウ酸イオンを生成させてイオン電極で測定する分析法³⁾やホウ素による放射線吸収を応用した分析法⁴⁾も提案

表1 ホウ素の分析方法

分析法	概要 ⁵⁾	評価 (◎>○>△>×)			
		測定範囲	所要時間	安全性	妨害成分
メチレンブルー吸光光度法	ホウ素化合物に硫酸とフッ化水素酸を加え、テトラフルオロホウ酸イオンとした後、メチレンブルーを加え、イオン会合体を生成させる。このイオン会合体を1,2-ジクロロエタンで抽出し、吸光度を測定する。	○ 0.1~1 mg B L ⁻¹	△ 反応時間: 1時間	× フッ化水素酸を使用	△ クロム酸イオン濁り成分
アゾメチンH吸光光度法	pH調整液およびアゾメチンHを添加してホウ素-アゾメチンH錯体を生成し、吸光度を測定する。	○ 0.2~10 mg B L ⁻¹	× 反応時間: 2時間	◎	△ 鉄、マンガン、銅、クロム等の重金属およびアルミニウム、濁り成分
ICP発光分光分析法	試料を高周波誘導結合プラズマ中に導入し、ホウ素の発光強度を測定する。	◎ 0.02~8 mg B L ⁻¹	◎ 作業時間: 数分	◎ 薬剤は不要	◎ 妨害成分 無
ICP質量分析法	内標準元素としてイットリウムまたはインジウムを少量添加した試料を高周波プラズマ中に噴霧し、ホウ素と内標準物質の質量/電荷の比率から定量する。	◎ 0.0005~0.5 mg B L ⁻¹	◎ 作業時間: 数分	○ 少量の硝酸を使用	◎ 妨害成分 無

されている。いずれの分析法も高い信頼性と安定性をもっている反面、作業性、安全性、コスト等の面で課題も多く、新たな分析法の開発が待たれていた。

上記課題を踏まえ、ホウ素錯体の電気化学的検出法を応用した新しい分析法を開発したので、その概要を紹介する。

2. ホウ素の分析法

表1にJIS法(JIS K0102:2008)に規定されるホウ素の分析法を示す。いずれの分析法も水道水質基準および排水基準に対する水質管理に対し、十分な感度を備えているが、吸光光度法では反応に要する時間が長いことが課題となる。加えて、未知の共存成分を含む排水を対象とした場合、定量を妨害する成分が存在したり、試料に含まれる、あるいは反応時に生成される濁り成分が測定精度に大きな影響を与える。

これに対し、ICP法は測定感度が極めて高く、微量のホウ素に対しても短時間で高精度な分析を実現でき、煩雑な作業も必要としない優れた分析法といえる。但し、高額な設備投資を要することから、導入できるユーザーは限定される。

以上の背景を踏まえ、各種プラントの維持管理を目的として、現場で手軽に利用できるホウ素の新しい分析法を開発した。

3. ホウ素の電気化学的分析法

専門知識を要さず、迅速で高感度な測定を実現できること、測定系が簡素に構成できること、加えて、取扱いが容易で安全なこと等、現状の分析法が抱える課題をクリアできる手法として、電気化学的検出法を選定した。

3.1 ホウ酸錯体の電気化学的応答特性

通常、ホウ素は水中でホウ酸($B(OH)_3$)として存在する。

ホウ酸は、電気化学的に反応性の乏しい成分であり、直接的な検出は困難なため、電極活性な錯体に変換して検出する手法を用いた。

なお、錯体形成には次に示す2種の試薬の適用を試みた。

1) タイロン

タイロン(1,2-Dihydroxy-3,5-benzenedisulfonic acid)は鉄をはじめとする各種金属の吸光光度分析に利用されており、毒物・劇物の指定を受けない安全な試薬である。

スキーム1-1にホウ酸-タイロン錯体の反応式を示す。ホウ酸は中性域(pH 6~8)でタイロンと1:1の反応が進み、安定な錯体を形成する。

0~5 mg B L⁻¹の各種濃度のホウ酸水溶液にタイロンを添加し、0.8~1.1 V間の電極応答を測定した結果を図1-1に示す。なお、本試験では、作用極にグラッシーカーボン電極、対極に白金電極、参照電極として銀-塩化銀電極を使用し、微分パルスボルタンメトリー(DPV)法で測定した。

0.9~0.95 Vの間にホウ素濃度と相関をもつ応答が確認され、電気化学的検出法適用の可能性が見出された。

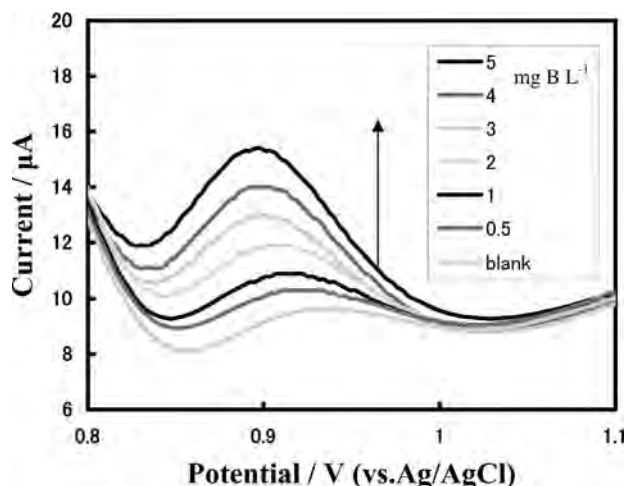


図1-1 ホウ酸-タイロン錯体のDPVによるボルタモグラム⁶⁾

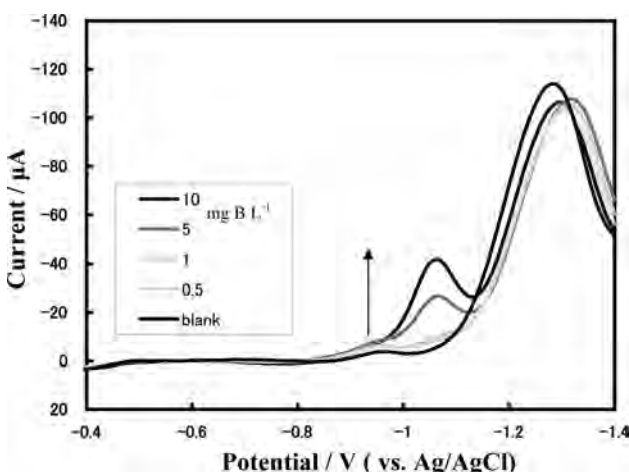
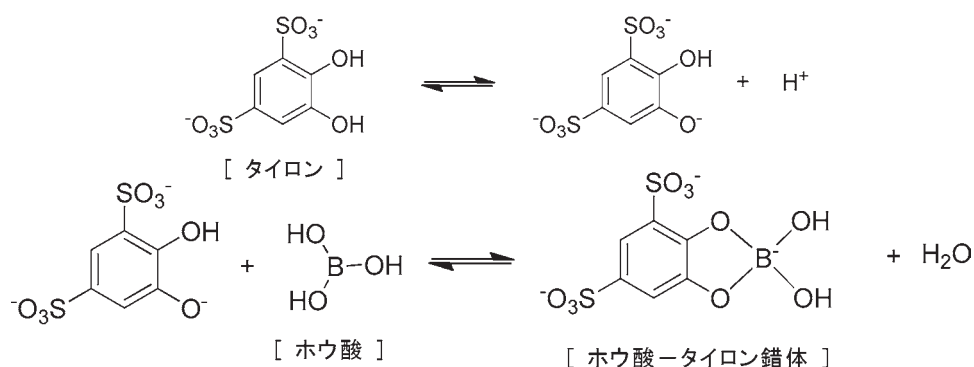


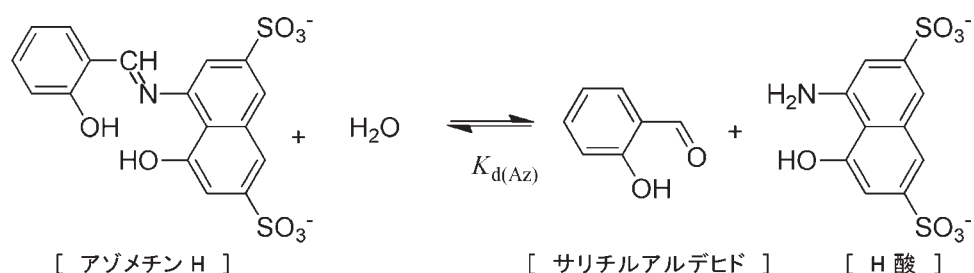
図1-2 ホウ酸-アゾベンゼンH錯体のSWVによるボルタモグラム⁷⁾



スキーム1-1 ホウ酸-タイロン錯体の生成反応⁶⁾



スキーム1-2 ホウ酸-アゾメチンH錯体の生成反応



スキーム2 アゾメチンHの解離反応

2) アゾメチンH

アゾメチンHは前述の吸光光度法を利用した公定法で使用され、タイロンと同様に毒物・劇物の指定を受けない、取扱いの容易な試薬である。

スキーム1-2にホウ酸-アゾメチンH錯体の反応式を示す。ホウ酸は弱酸性域 (pH 4~5) でホウ酸-アゾメチンH錯体を形成する。なお、タイロンに比べ、反応は緩やかに進行するため、20分間の反応時間を確保した。

0~10 mg B L⁻¹のホウ酸水溶液にアゾメチンHを添加し、矩形波ボルタンメトリー (SWV) 法で-0.4~-1.4 V間の電極応答を測定した結果を図1-2に示す。なお、本試験でも前記タイロンと同一の電極構成で評価を行った。

-1.07 V付近にホウ素濃度と相関をもつ応答が確認された。ホウ素濃度にとまないピーク位置のドリフトが確

認される前者に対し、ホウ酸-アゾメチンH錯体の場合はほぼ一定の電位でピークが出力される結果を得た。

以上、タイロン、アゾメチンHのいずれを使用した場合もホウ素の定量分析を実現するのに必要な濃度依存性をもつ応答を得ることができた。なお、ホウ酸-タイロン錯体では正電位を印加した際の錯体の酸化反応による電流が流れ、ホウ酸-アゾメチンH錯体では負電位を印加した際の還元反応による電流が流れる。

今回、電気伝導性、耐薬品性に優れたグラッシーカーボンを用いたが、前者の酸化反応下で使用した場合には電極面における酸化皮膜の形成や酸化物の付着など、短期間で電極性能を低下させるリスクをともなうことがわかった。

電極の繰返し応答性や電極寿命は実用性の高い分析法を確立する上で重要なファクターとなるため、長期

的に安定した電極応答が期待できるアゾメチンHを錯体形成の試薬に選定した。

3.2 検出感度の向上

アゾメチンHはサリチルアルデヒドとH酸(8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonic acid)から合成される試薬であり、スキーム2に示すように水に溶解させると二つの成分に解離する。

図1-2に示すホウ酸-アゾメチンH錯体のボルタモグラムでは錯体ピーク(約-1.07 V)に加え、-0.95 Vおよび-1.3 V付近にも応答が確認され、追跡調査によって、前者が未反応のアゾメチンH、後者がサリチルアルデヒドによるものであることが判明した。また、錯体のピークにはサリチルアルデヒド(-1.3 V付近)のピークの一部が重畳しており、0.1 mg B L⁻¹レベルの高感度な分析を行う上で影響が生じる可能性をもつ。

式1にスキーム1-2に示すホウ酸-アゾメチンH錯体の平衡定数($K_f(\text{AzB})$)を示す。

$$K_f(\text{AzB}) = [\text{AzB}] / ([\text{Az}][\text{B}]) \\ = K_d(\text{Az})[\text{AzB}] / ([\text{HA}][\text{SA}][\text{B}]) \cdots (\text{式1})$$

生成される錯体の濃度[AzB]はH酸[HA]、サリチ

ルアルデヒド[SA]、ホウ素[B]の濃度の積に依存する。スキーム2に示すようにアゾメチンHを添加した場合には、等量の[SA]および[HA]が生じ、添加量を増やすほど錯体の生成は進行するが、これにともない試料中のサリチルアルデヒド濃度も上昇する。

錯体生成に支障をきたすことなく、前記のサリチルアルデヒドの影響を抑制する施策として、サリチルアルデヒド濃度[SA]を最小限に止め、H酸濃度[HA]を高めた反応系の適用を検討した。

図2-1に試薬としてアゾメチンHを用いた場合、図2-2にサリチルアルデヒド、H酸の濃度比を1:12として添加した場合について、ホウ素濃度に対するホウ酸-アゾメチンH錯体の生成量を平衡定数を用いて計算した結果を示す。

ホウ素濃度0~10 mg B L⁻¹のホウ酸水溶液にアゾメチンH 6.9 mmol L⁻¹を添加した場合、サリチルアルデヒド濃度[SA]はホウ素濃度によらず、6 mmol L⁻¹付近で安定している。これに対し、サリチルアルデヒドおよびH酸を1:12で添加した場合、サリチルアルデヒド濃度を2 mmol L⁻¹以下に抑えつつ、前者と等量の錯体を生成できることになり、ボルタンメトリーによる定量分析で課題となるサリチルアルデヒドの影響を大幅に軽減できる見通しを得た。

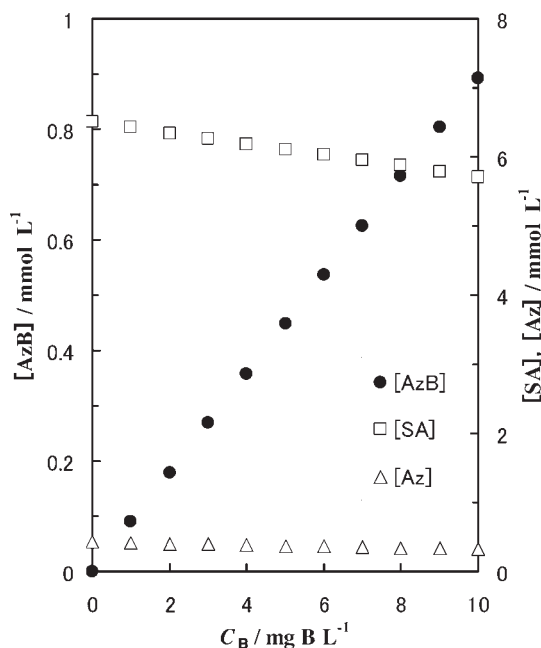


図2-1 各化学種濃度とホウ素濃度の関係
(アゾメチンHを添加した場合)
アゾメチン添加量: 6.9 mmol L⁻¹
ホウ素濃度: 0~10 mg B L⁻¹

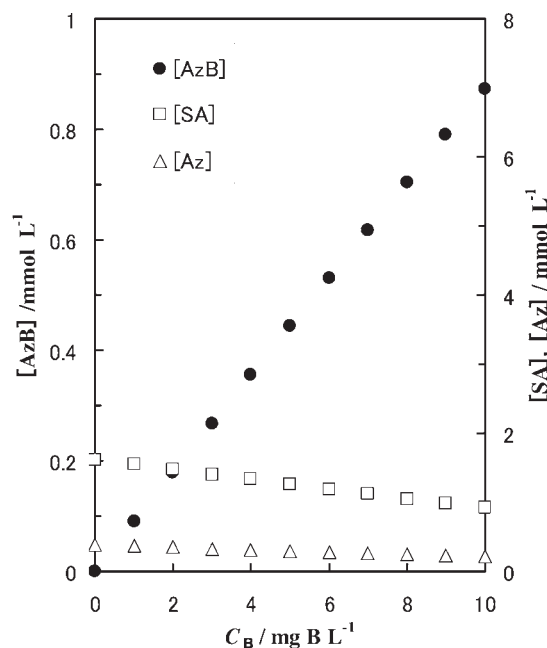


図2-2 各化学種濃度とホウ素濃度の関係
(サリチルアルデヒド、H酸を添加した場合)
サリチルアルデヒド添加量: 2.0 mmol L⁻¹
H酸添加量: 24.0 mmol L⁻¹
ホウ素濃度: 0~10 mg B L⁻¹

なお、後者のシミュレーションではホウ素濃度の最大値 10 mg B L^{-1} ($\approx 1 \text{ mmol L}^{-1}$) に対して、約2倍の物質比に相当するサリチルアルデヒドを添加する条件を設定した。

3.3 試薬の安定性評価

実用性の高い測定器を実現するにあたって、測定に要する試薬の安定性確保も重要なテーマとなる。一般にアルデヒドは揮発性が高く、酸化を受けやすい性質をもち、長期保存にとまなう変質が懸念されたため、サリチルアルデヒドの安定性を調査した。

エタノールにサリチルアルデヒドを添加し、高純度水で5倍希釈して 50 mmol L^{-1} のサリチルアルデヒド溶液を調製した。本法で1回の測定に要する分量 1.2 mL を専用のシール付き褐色容器に注ぎ、 N_2 ガスを封入して3ヶ月間の冷蔵保管を行った。なお、サリチルアルデヒドの酸化防止の目的で1 wt%のL-(+)-アスコルビン酸を添加したサンプル、未添加のサンプルで比較した。

図3に保管期間に対するサリチルアルデヒドの濃度変化を示す。サリチルアルデヒドはアスコルビン酸の有無に関わらず、保管期間に応じてゆっくりとした速度で濃度低下を生じる結果となった。したがって、測定試薬として採用することは困難であることがわかった。

以上の結果を踏まえ、ホウ酸-アゾメチンH錯体を利用し、安定した測定を実現する方策として、アゾメチンH、H酸の混合粉末試薬を採用した。

前述したように、アゾメチンHは水に溶解すると同じ物質質量(mol)のサリチルアルデヒドおよびH酸を与える。また、保存性の良好な粉末試薬であるため、安定したサリチルアルデヒドの供給源と成り得る。このアゾメチンHに同じく粉末試薬であるH酸を混合し、H酸で重み付けした専用試薬を構成することで、錯体生成に影響を与えず、サリチルアルデヒドの濃度を可能な限り抑える反応系を実現した。

なお、アゾメチンH、H酸の粉末試薬を個別に添加しても同様の結果を得られるが、試薬の計量⇒添加の一連の作業性を向上する目的で両者を配合した専用試薬を採用した。

図4に専用試薬を利用し、各濃度のホウ酸水溶液でホウ酸-アゾメチンH錯体を生成させた場合のボルタモグラムを示す。本測定では所定濃度のホウ酸水溶液に

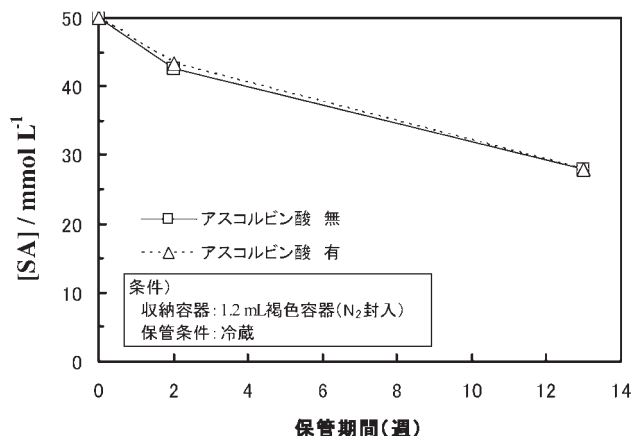


図3 サリチルアルデヒドの安定性

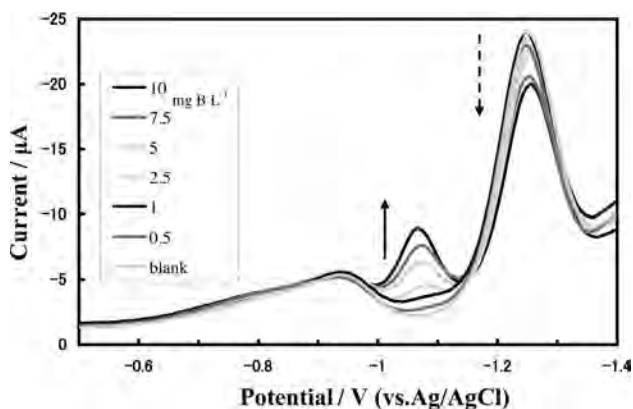


図4 専用試薬使用時のボルタモグラム

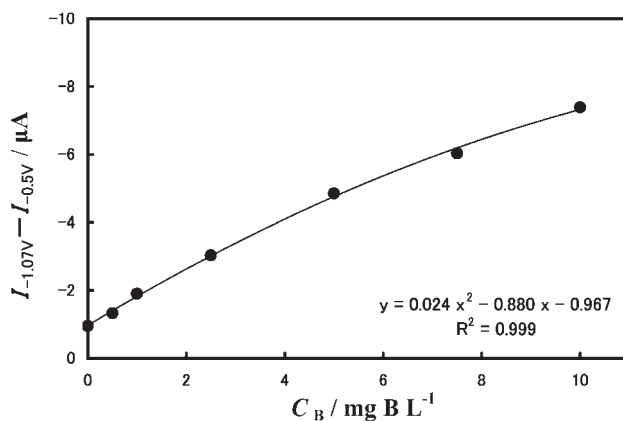


図5 ホウ素濃度と電極応答の関係

酢酸-酢酸アンモニウム溶液を添加してpH 4.5付近に調整した後、L-(+)-アスコルビン酸を加えH酸の酸化を予防した。この試料に、ホウ素濃度 10 mg B L^{-1} に対し 2 mmol L^{-1} のサリチルアルデヒドと 22 mmol L^{-1} のH酸を供給できる専用試薬を添加し、常温で20分間反応させた後に電極応答を計測した。

アゾメチンHのみを使用した場合(図1-2)に比較し、サリチルアルデヒドの応答(-1.3 V付近)による影響が解消された錯体ピーク(-1.07 V付近)を観測することができた。ホウ素濃度の上昇にともなって錯体ピークの高さは増加し、それに伴いサリチルアルデヒドのピーク高さは低下したが、定量性に影響はなかった。

なお、図1-2に対し、図4に示す錯体のピーク高さは約1/4に低下しているが、これは電極応答の信号処理方式が異なる影響であることを付け加えておく。

図5に試料のホウ素濃度と電極応答の関係を示す。低濃度域のサンプルに対して、錯体の応答はほぼ直線的に上昇しているが、5 mg B L⁻¹以上の高濃度域の試料に対しては徐々に応答が上に凸の曲線となることが

確認されている。これは、試薬大過剰一定系となっていないため、試料中のサリチルアルデヒド濃度の低下が錯体の生成を抑える結果を与えている。

以上、ホウ酸-アゾメチンH錯体の生成にアゾメチンH-H酸混合試薬(専用試薬)を採用することにより、安定した定量分析を実現できる見通しを得た。なお、アゾメチンHの配合比を高めることで高濃度域の電極応答を改善することもできるが、低濃度域の感度確保を優先し、定量評価には検量線に二次回帰曲線を適用することで高濃度域の測定精度を補完することにした。

3.4 共存成分の影響

これまでホウ酸-アゾメチンH錯体の生成法およびポ

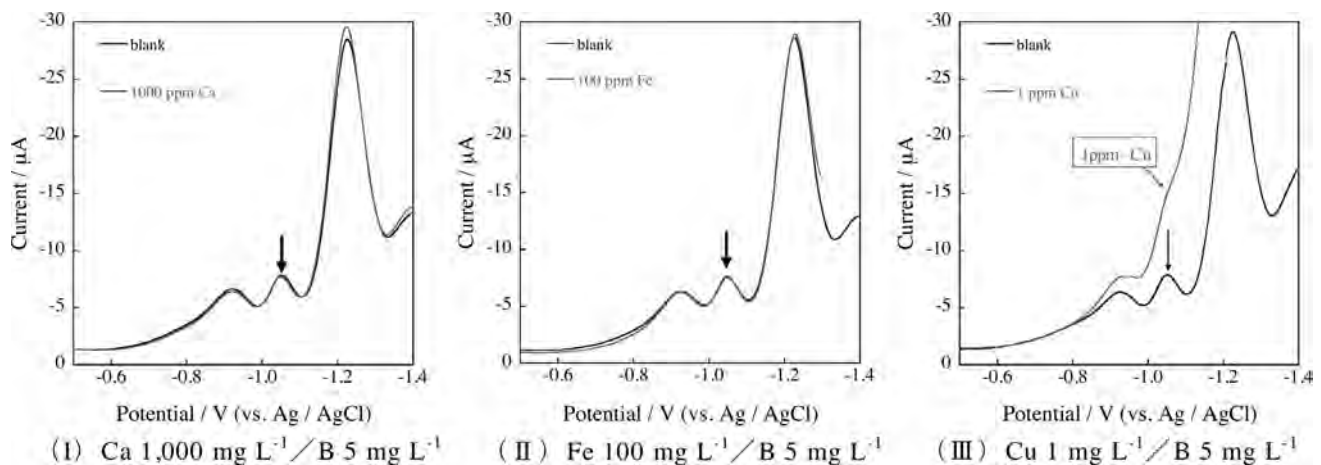


図6 金属イオン共存時のボルタモグラム (注) ↓:ホウ酸錯体のピーク位置

表2 金属イオンの影響評価

共存成分	妨害のない濃度 (mg L ⁻¹)	備考
カルシウム	1,000以下	—
マグネシウム	1,000以下	—
アルミニウム	100以下	—
鉄	100以下	—
銅	0.1以下	左記濃度以上で影響が生じる
亜鉛	100以下	—
鉛	10以下	左記濃度以上で影響が生じる

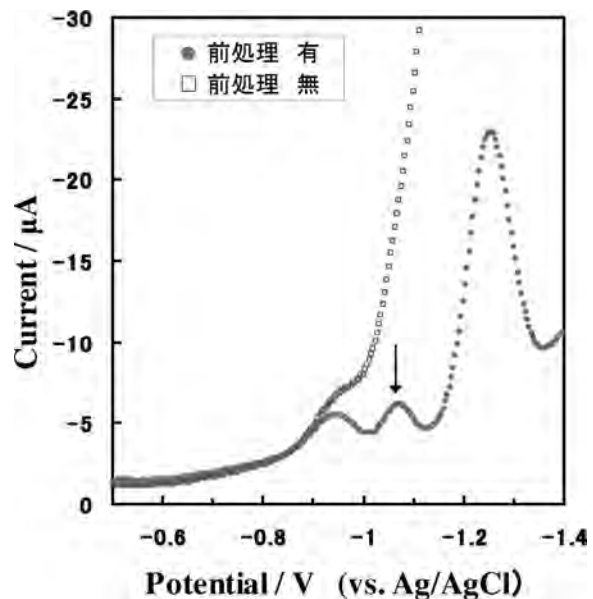


図7 キレート樹脂による前処理の効果 (注) ↓:ホウ酸錯体のピーク位置

ルタンメトリーによるホウ素濃度の測定について詳述した。なお、得られた結果はイオン交換水により所定濃度に調製したホウ酸水溶液を使用しており、共存物質をほとんど含まない試料の評価結果である。

一方、工場排水の水質管理用途を想定した場合、汚染源がホウ素に限定されるケースは少なく、大半は各種共存成分が混在することが想定される。

本分析法はアゾメチンHの添加により錯体を生成させる必要がある。金属イオンを含む試料では、これら共存イオンとの錯体生成でホウ酸-アゾメチンH錯体の生成が阻害されたり、他の錯体が電極応答に影響を与える可能性がある。このため、重金属イオンを中心に、共存成分が本分析法に与える影響を調査した。

図6に各種イオンを含む 5 mg B L^{-1} のホウ酸水溶液を使用した場合の電極応答の一例を示す。

カルシウム、鉄に対しては、高濃度共存しても、 -1.07 V 付近のホウ酸-アゾメチンH錯体の応答に影響は生じないことがわかった。なお、銅イオンについては、 1 mg L^{-1} 程度の低濃度であっても、 -1.2 V 付近に極めて大きなピークが出現するため、ホウ酸-アゾメチンH錯体のピークが隠れてしまう現象が確認された。

今回、調査を行った各種金属イオンの影響を表2にまとめた。本調査では、銅に加え、鉛についても 10 mg L^{-1} を超過すると影響が確認されたが、鉛は排水基準 0.1 mg L^{-1} が既定されているため、排水の水質監視に対して、実用上は障害にはならないと考えている。

工場排水には不特定多数の共存成分が含まれるケースも多く、かつ、濃度も様々であるため、更なるデータの集積を要すると考えているが、本分析法の適用性を拡大する確実な手法として、キレート樹脂を利用した前処理の導入を検討した。キレート樹脂は錯体を形成しやすい不純物、例えば、重金属イオンを取り除く有効なツールとして、水処理分野で数多く利用されている。

図7に 80 mg L^{-1} の銅イオンを含む 4 mg B L^{-1} のホウ酸水溶液を用い、キレート樹脂による前処理(ろ過)を施した後に錯体を生成させた場合の電極応答を示す。

微量の共存が著しい影響を与える銅イオンであっても、キレート樹脂による前処理を施すことで完全に影響が取り除かれ、高感度の定量分析が実現できることを確認した。この前処理の採用で銅イオンに限らず、未確認の各種重金属を含めた共存成分による影響を一掃

でき、幅広く本分析法を適用できる見通しが得られた。

4. ホウ素測定器

以上の研究成果から、既存の公定分析法が抱える課題を軽減できる汎用タイプのホウ素測定器を開発した。図8-1に測定器および構成要素の外観を示す。

■ 電極・セル(図8-2)

セルに 20 mL の試料を注入し、3種の試薬(pH調整液、専用試薬、安定化剤)を添加して20分反応させる。この後、3種の電極を適正な間隔および浸漬長に配置できるセルに装着し、ボルタモグラムを計測する。なお、いずれも毒物・劇物の指定を受けない試薬で構成されるため、取扱いや後処理等の煩雑な作業は解消される。

電極は、作用極にグラッシーカーボン電極、対極に白金電極、参照電極に銀-塩化銀電極で構成した。グラッシーカーボン電極はガスや液体を透過せず、化学薬品への耐性も高い。また、電気伝導性に富んでいるため、電気化学測定における電極材料として幅広く利用されている。

■ コントローラ

コントローラには、電極~パーソナルコンピューター間の検出信号の入出力機能を搭載し、検出信号には矩形波ボルタンメトリー(SWV: Square Wave Voltammetry)を採用することで高い検出感度と検出時間の短縮(測定時間:2分)を実現した。

■ 解析ソフト(図8-3)

既定濃度に調製したホウ素標準液を測定して得た検量線データを登録後、錯体を生成させた未知試料に電極をセットし、画面上の測定開始コマンドを実行すると電極の応答からホウ素濃度を演算する。

上水、排水等、各種用途への適用を踏まえ、低濃度領域 $0 \sim 1 \text{ mg B L}^{-1}$ 、高濃度領域 $1 \sim 10 \text{ mg B L}^{-1}$ の二つの測定レンジを設けた専用解析ソフトを構築した。なお、前述の電極応答特性から、検量線には二次曲線による回帰式を採用して、測定値の信頼性の向上を図った。

■ 排水対応(図8-4)

重金属イオンに対して高い選択性もちつつ、ホウ酸との相互作用の小さいイミノ二酢酸基を導入したキレー

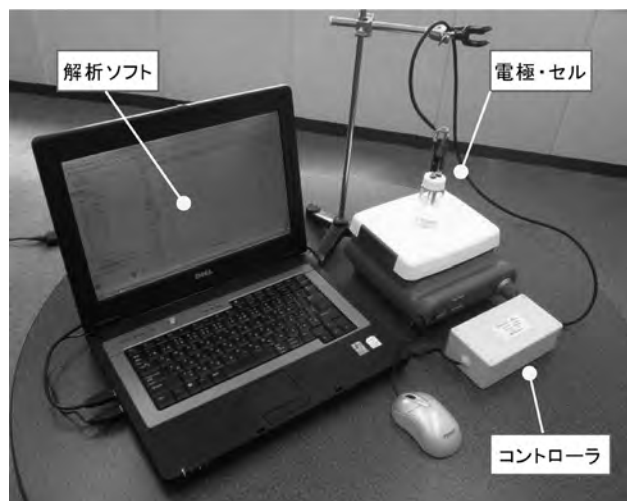


図8-1 ホウ素測定器 外観

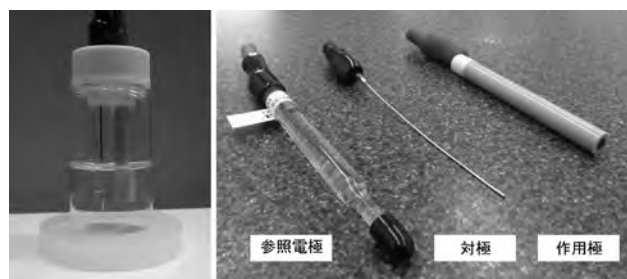


図8-2 セル・電極

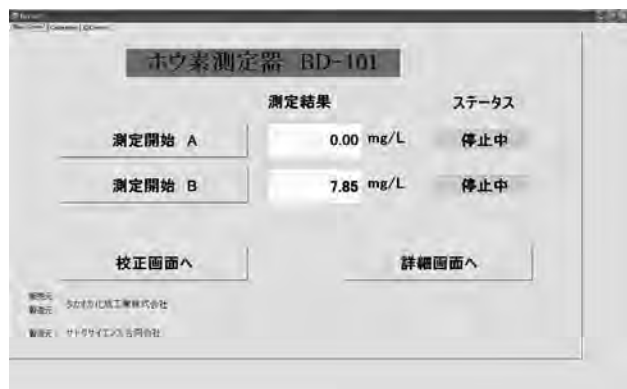


図8-3 解析ソフト(メイン画面)

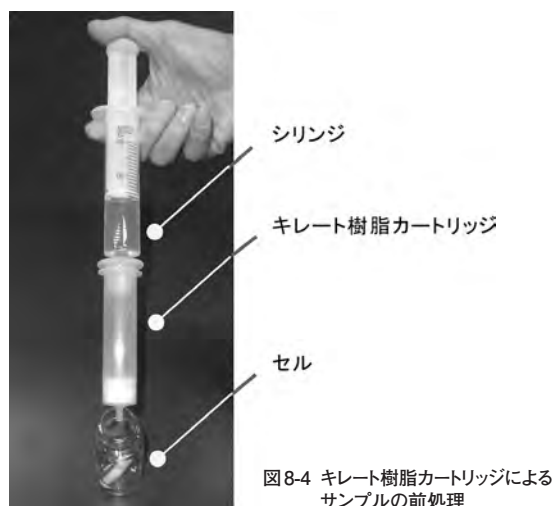


図8-4 キレート樹脂カートリッジによるサンプルの前処理

ト樹脂カートリッジを採用した。

キレート樹脂は0.5 mol L⁻¹程度の希硝酸を樹脂層に通すことで回収した重金属が脱離し、重金属の回収性能を再生することができる。この特性に着目し、樹脂充填量が僅か1 gのコンパクトなカートリッジを適用し、再生しながら繰り返し使用する方法をとる。

5. 実用例

前項で説明したホウ素測定器を用いて、実プラントの処理水を測定した事例を紹介する。

1) 海水淡水化施設の処理水

RO膜を利用した海水淡水化施設の各工程の処理水について、ホウ素濃度を測定した結果を表3-1に示す。なお、測定結果の信頼性を評価するため、アゾメチンH吸光光度法(公定法)による結果と対比した。また、本評価ではキレート樹脂カートリッジによる前処理は行わず、試料を直接使用した。

公定法との比較では、各種イオンが含まれる原水、最終放流水、高圧RO排水を含めても約10%以下の相違であった。また、繰り返し測定(3回)の変動幅も2%以下(0.1 mg B L⁻¹以下)となり、安定した測定結果が得られた。

2) 産業廃棄物処理施設の排水

対象とした施設では各種排水処理設備が装備されており、重金属イオン等の処理を経た後にイオン交換塔でホウ素の回収を行っている。本評価では、イオン交換塔前後の処理水を試料としてホウ素濃度の測定を行った。なお、イオン交換塔入口においては、カルシウム 約1,000 mg L⁻¹、フッ素 約5 mg L⁻¹が含まれているが、基礎検証の結果から測定への影響は少ないと判断し、1)項と同様に前処理を行わず、サンプルを直接使用した。また、同一サンプルをICP発光分光分析法(公定法)で測定し、比較評価した。

測定結果はいずれも公定法に近い値を示しており、当該排水のホウ素濃度監視に適用できることを確認した。

なお、イオン交換塔入口の試料で試薬添加後にサンプルが懸濁する現象が確認された。本分析法と同様のホウ酸-アゾメチンH錯体を利用した吸光光度法(公定法)では、試料の懸濁は大きな測定誤差を与える要因となるが、ボルタンメトリーによる検出手法を用いること

表3-1 海水淡水化施設 処理水の測定結果

試料	ホウ素測定器			アゾメチンH 吸光光度法	イオン強度
	ホウ素濃度 (mg B L ⁻¹) ※1	変動幅 (%)	対公定法比率 (%)	ホウ素濃度 (mg B L ⁻¹)	
原水(海水)	4.96 ± 0.01	±0.2	111	4.46	0.59
UFフィルタ処理水	4.76 ± 0.03	±0.6	102	4.68	0.56
高圧RO処理水	1.58 ± 0.03	±1.9	99	1.59	2.0 × 10 ⁻³
低圧RO原水	2.83 ± 0.01	±0.4	99	2.85	4.6 × 10 ⁻³
低圧RO処理水	0.74 ± 0.01	±1.4	96	0.77	4.1 × 10 ⁻⁵
生産水※2	1.46 ± 0.01	±0.7	110	1.33	1.7 × 10 ⁻³
最終放流水	7.44 ± 0.08	±1.1	103	7.19	1.1
高圧RO排水	8.82 ± 0.04	±0.5	110	8.05	1.3

※1 ホウ素測定器による測定結果:3回の繰り返し測定を実施し、平均値を記載。

※2 生産水:高圧RO処理水と低圧RO処理水をブレンドした水。

表3-2 産業廃棄物処理施設 排水の測定結果

試料	ホウ素濃度 (mg B L ⁻¹)		対公定法比率 (%)
	ホウ素測定器※1	ICP-AES法※3	
イオン交換塔入口	13.6 ※2	13	104
イオン交換塔出口	0.08	0.08	100

※1 ホウ素測定器による測定結果:繰り返し測定結果(3回)の平均値

※2 イオン交換塔入口:試料を2倍希釈して測定。

※3 ICP-AES法:ICP発光分光分析法

で、懸濁による影響を受けることなく、良好な測定結果が得られた。

6. おわりに

水資源が豊富な日本においては、水道施設の充実と施設の綿密な維持管理により、誰もが容易に飲料水を利用できる環境が整えられている。加えて、水道水質基準および排水基準における監視項目の拡充や管理値の強化等、継続的な規制の見直しが水道水の安全性を支えてきた。今後も、より高度な水質管理を要求される状況が予想される。

また、分析技術においても、測定感度や安定性の向上に加え、新しい分析手法を用いた各種測定器が実用化されているが、これまでホウ素を対象とした汎用性の高い分析手法は確立されていない。

今回、0.1 mg B L⁻¹の感度を備え、上水から工場排水に至るまで幅広い場面で利用できるホウ素の新しい分析方法を確立し、装置化を図った。環境計測、各種プラン

トの維持管理業務の一助となれば幸いである。また、今後は更なる高感度化や付帯時間(反応時間)の短縮、オンライン化等をテーマとして検討を進めていきたい。

参考文献

- 1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構. 鉱物資源マテリアルフロー2011. 2012, p303
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 財団法人化学物質評価研究機構. 化学物質の初期リスク評価書. 1.0(127) ほう素及びその化合物, 2008. 4-9.
- 3) 財団法人電力中央研究所. 排水中のホウ素を15分で自動計測. 電中研ニュース. 2006, (430), 3p.
- 4) 下垣久, 井野場誠治, 中井健二, 延山政八. 中性子を用いたホウ素濃度計測器の開発と適用性の評価. 電力中央研究所報告. 2009, V08060, 19p.
- 5) "47. ホウ素(B)". JIS K0102: 2008. 工場排水試験方法. 2010, 184-189.
- 6) Fujimori, T.; Akimoto, H.; Tsuji, Y.; Takehara, K.; Yoshimura, K. *Electroanalysis*. 2010, 22(12), 1337-1343.
- 7) Takehara, K.; Fujimori, T.; Inagi, K.; Kajiwara, M.; Harata, Y.; Yoshimura, K. *Electroanalysis*. 2013, 25(2), 387-393.