

# H-レゾルシノール吸光光度法を用いたほう素分析計の開発

樋崎直美

東亜ディーケーケー株式会社 センサ技術部

## 概要

水質汚濁防止法施行令が2001年7月に改正され、排水基準の有害物質にほう素、ふっ素、アンモニア等が追加された。そのうちほう素の自動分析について検討した。数多く紹介されているほう素の定量分析は煩雑な操作を伴う場合が多く、自動化が困難であった。

今回、開発したほう素分析計は、発色試薬にH-レゾルシノールを用いた吸光光度法の採用により、煩雑な操作をなくし自動化を実現した。発色試薬は、弱酸性溶液中でほう酸イオンと反応して錯体を生成する比較的安定な試薬であり、この方法によるほう素の検量線は0~5 mg B/Lの範囲で得られた。また、実試料(排水、海水など)で想定される共存イオン類の影響についても確認した。

## キーワード

ほう素分析計、 H-レゾルシノール、 ほう酸イオン、 テトラフルオロほう酸イオン

## 1 はじめに

溶液に含まれるほう素の測定方法は、原子吸光光度法、ICP、滴定法、比色法等があるが、一般にはICPが用いられている。原子吸光光度法とICPは、水素、アルゴン等の高圧ガスを常時使用する必要があり装置も大型となる。滴定法は高濃度でかつ共存成分の存在が不可という、制約があるため一般的でない。比色法は、用いる発色試薬により数種の方法が実用化されている。JIS法のアゾメチンH吸光光度法は、発色液が酸化されやすく、還元剤を添加して冷暗所保存でも、寿命が1週間程度しかなく金属イオンの妨害を受ける。このように、いずれの測定方法も自動化が困難であった。その中であって、H-レゾルシノールは、還元剤の添加も不要であり、弱酸性中でほう酸イオンと反応する安定で高感度な試薬である。反応時間は長い、加熱によって短縮できる。そこで、開発した装置は試料水に発色液としてH-レゾルシノールを用い緩衝液、マスキング液を加え、一定時間加熱し冷却後、比色計にて吸光度を測定する構成にした。

開発したほう素分析計はほう酸イオンを測定することになるが、ほう素は多くの場合、ほう酸塩の形で存在するので、ほう酸イオンを測定すればほう素に追従する値が求められる。また、硫酸アルミニウムの添加でテトラフルオロほう酸イオンも分解して、ほう酸イオンとして測定ができるので、排水基準をモニターするのに適した装置が完成した。

## 2 ほう素分析計の構成

図1にほう素分析計の構成図を示す。分析動作は以下のとおりである。1. 反応セルに試料水を8 mL 計量する。2. 発色液4 mL、緩衝液5 mL、マスキング液5 mL、イオン交換水20 mLを添加して攪拌する。3. 70℃-30分に加熱する。4. その後、さらにイオン交換水28 mLを添加し冷却する。5. 比色計に導入し吸光度を測定する。

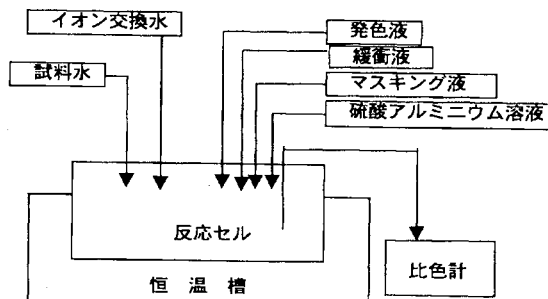


図1 ほう素分析計の構成図

## 3 分析条件の検討項目と結果

最終的には下記の諸条件によりほう素1 mg/L 当り0.082 absの吸光度差を得た。(セル長10 m) また発色液であるH-レゾルシノールは、調製後1ヶ月間を経過しても問題なく使用することができた。

### 3.1 反応温度と反応時間

反応温度を高くすると反応が促進されるが、熱水循環供給用ポンプの耐久性を考慮し、反応温度を70℃とした。また、反応時間は測定周期を1時間とするため30分とした。

### 3.2 測定波長

図2にH-レゾルシノールとほう酸イオンの錯体の吸収曲線を示す。吸収極大波長は510 nm付近にあるため測定は510 nmに決定した。図2から発色液の吸収と生成した錯体の吸収が一部重なっていること、また、測定波長で発色液自体の吸収が大きいため、発色液の経時変化などが測定値に大きな影響を及ぼすことが推定された。そこで、測定毎に発色液の吸光度測定を行い補正することとした。

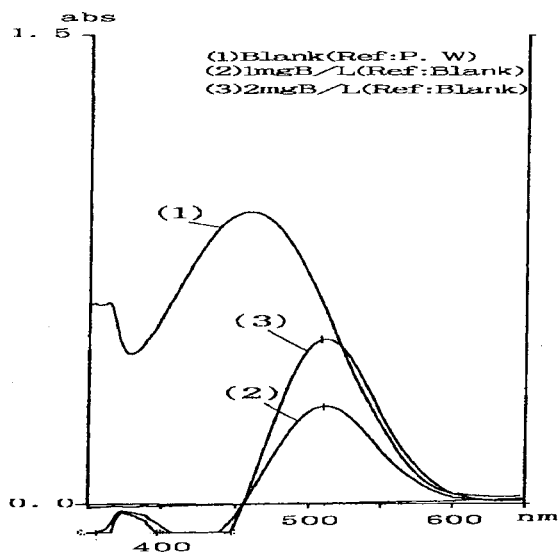


図2 吸収曲線

### 3.3 pHの影響と緩衝液について

図3に反応時のpHと吸光度の関係を示す。pH5.5付近で最大吸光度が得られた。また、pHが低くなると発色液の吸収も低くなることがわかった。

当初、酢酸アンモニウム緩衝液を使用し、pH5.5での測定を検討したが、共存する鉄イオンの妨害を受けることが確認された。原因は、マスキング剤として添加しているEDTA溶液と鉄が安定な錯塩を形成していないと考えられた。

そこで、別の緩衝液を検討した結果、酢酸酸性でpH3~5においてはEDTA-Fe錯形成がすみやかに起こること<sup>(1)</sup>から発色条件をpH5とした。また、他の妨害成分としてアルカリ金属イオンがあることが判明したが、アルカリ金属イオンの妨害は、一定の低い値を示すことから、アルカリ金属イオンを多く含む酢酸酸性の酢酸ナトリウムと硝酸カリウムの混合緩衝液(pH5)を使用することとした。以上の結果、試薬は発色液：H-レゾルシノール、緩衝液：酢酸ナトリウム、硝酸カリウム、酢酸の混合液、マスキング液：EDTA・2ナトリウム塩、EDTA・4ナトリウム塩の混合液の3種類とした。

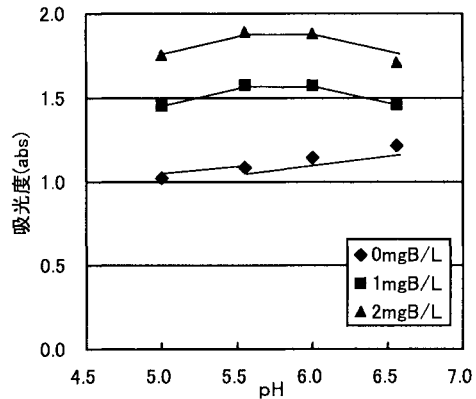


図3 pH特性

#### 4 特性

##### 4.1 直線性と繰返し性

図4に示すような0~5mgB/Lの範囲で良好な直線性が得られた。試料液の導入部に希釈装置を取りつけることにより、0~500mgB/Lの濃度まで適用できることを確認した。また、繰返し性については、B=400mgB/L、n=10を希釈測定し、最大偏差-2.2%と良好な結果が得られた。

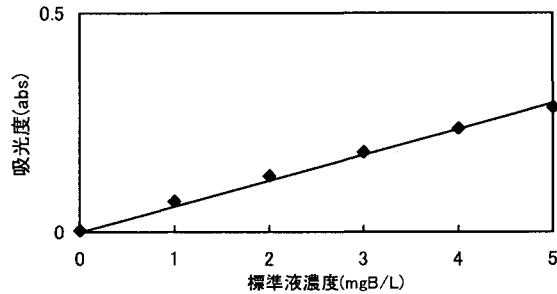


図4 直線性

##### 4.2 共存イオンの影響について

共存イオンの影響について調べた結果を表1に示す。調査したイオンは全てほう素の定量を妨害しなかった。鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)、銅イオン(Cu<sup>2+</sup>)、アルミニウムイオン(Al<sup>3+</sup>)の影響を受けないのはマスキング液の効果である。

表1 共存イオンの影響

イオン種	共存濃度
Fe <sup>3+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Mn <sup>2+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、Ni <sup>2+</sup> 、Al <sup>3+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、F <sup>-</sup> 、	100mg/L
K <sup>+</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、	1000mg/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1500mg/L
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10000mg/L

##### 4.3 テトラフルオロほう酸イオンの測定

本分析計の測定は、ほう酸イオンである。テトラフルオロほう酸イオンの測定では約9%程度の回収率である。これは、テトラフルオロほう酸イオンが溶液中で比較的安定<sup>(2)</sup>であり、多くがBF<sub>4</sub><sup>-</sup>のまま存在し、H-レゾルシノールとの錯体を生成しないためと考えられる。しかし、テトラフルオロほう酸イオンに対しては加熱反応前にアルミニウムイオンを添加することにより容易に測定が可能である。

図5にテトラフルオロほう酸イオン、ほう酸イオン、その混合したものを試料とした測定結果を示す。アルミニウムイオンとして硫酸アルミニウムを添加することにより、測定値はほう酸イオンとテトラフルオロほう酸イオンの含量として求められることが確認できた。

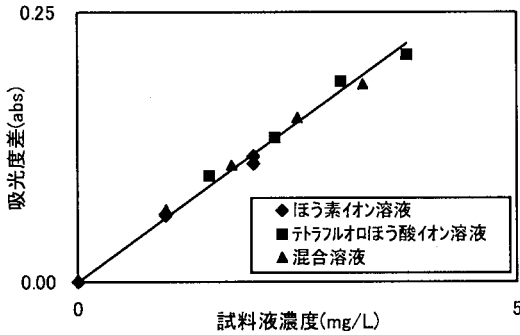


図5 テトラフルオロほう酸イオンの測定結果

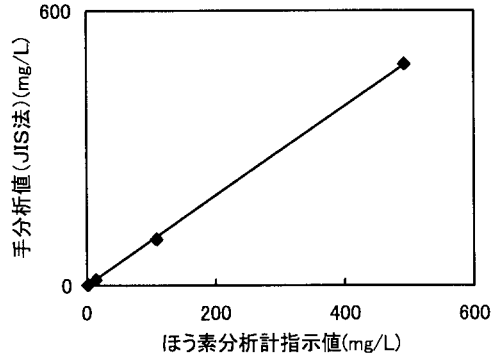


図6 実試料の測定結果

4. 4 実試料の測定

図 6 に希釈装置を用いて測定範囲を 0 ～ 500 mgB/L とし、実試料として石炭火力発電施設の放流水及び処理工程水を測定した結果を示す。手分析と良好な直線関係が得られた。

5 まとめ

本装置の主な仕様を表 2 に示す。

- ・開発したほう素分析計は、0 ～ 5 mgB/L から 0 ～ 500 mgB/L の測定範囲の設定が可能である。
- ・共存イオンの影響もなく、排水、環境水、海域の測定が可能である。
- ・発色液は補正機能により約 1 ヶ月の使用が可能である。
- ・JIS法のICPと良好な相関関係が得られた。

表 2 主な仕様

測定対象	工場排水、環境水
測定項目	水中のほう酸イオン
測定方式	比色分析法
繰返し精度	± 5 %FS 以内
使用試薬	発色液(H-レゾルシノール溶液) 緩衝液 (pH5) マスキング液 (EDTA)
測定間隔	1 時間に 1 回/バッチ測定
外形寸法	W800×H1525×D600(mm)
使用電源	AC100V、50/60Hz

6 おわりに

2001年7月に水質汚濁防止法施行が改訂され、陸水域では環境基準の10倍に当たる10mgB/L、海域では230mgB/Lが設定された。今回開発したほう素分析計は、石炭火力発電施設の排煙脱硫排水を始めとする工場排水を対象として、排水基準に指定されているJIS法ICPと良い相関関係が得られることが確認できた。

また、本分析計は平成14年7月よりフィールドでの実証試験中である。

注記

H-レゾルシノール → (1-(2,4ジヒドロキシ-1-フェニルアゾ)-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸)

参考文献

- (1) 上野景平著：(株)南江堂 キレート滴定 1989年
- (2) G. シャルロー著：共立全書 定性分析化学Ⅱ 1974年