



本格的な販売が始まるオンラインホウ素モニター

## 排水中のホウ素を15分で自動計測

オンラインホウ素モニターを実用化

強まるホウ素規制

新しい電位差分析法を開発

オンラインホウ素モニターの製品化が決定

ひとこと 環境科学研究所 化学環境領域 上席研究員 大山 聖一

# 強まるホウ素規制

ホウ素は原子番号5の元素で、動植物の必須元素として自然界に存在しています。広く産業にも利用されていますが、長期摂取による健康被害が指摘され排水規制の対象となったため、工場などの現場で簡易・迅速に分析する技術の開発が求められています。

電力中央研究所では電位差分析法を利用した新しい分析方法を考案し、東亜ディーケーケー株式会社（東京）と共同でオンラインの自動計測機を製品化しました。

## 排水基準値が設定される

ホウ素は自然界では海水や温泉などに多く含まれ、うがい薬などの医薬品やめっき処理のpH調整剤など、産業でも広く利用されています。しかし、長期間摂取すると皮膚湿疹などの健康被害を起こすことがあり、WHO（世界保健機関）は1998年に飲料水水質ガイドラインを改訂しました。

これを受け、わが国でも1999年に改正された「水質汚濁に係わる環境基準」の人に係わる環境基準（健康項目）にホウ素とその化合物を追加、2001年には「水質汚濁防止法」が改正され、陸水域へ放流される排水について10mg/l、海域へ放流される排水について230mg/lの排水基準値が施行\*されました。

\*陸水域の排水については、特定の業種で19年度までの移行措置（暫定基準）が設けられている。

## 求められている画期的な計測機

このようなホウ素規制の強化に鑑み、当研究所では2000年から、工場や発電所などのプラントの現場で、排水中のホウ素を常時計測できる新しい分析法と装置の開発を始めました。

排水中のホウ素の分析技術はすでに開発されていますが、装置が大型で高価だったり、分析の作業が煩雑で長時間かかるなどの問題があります。特に、陸水域放流への排水基準に対する移行措置は、安価・簡便なホウ素の処理技術や計測技術が開発途上である現状が考慮されたもので、現場で簡易・迅速に分析する技術と、小型で低コストの自動計測装置の開発が産業界から求められていました。ホウ素の画期的なプロセスモニタリング装置が実用化すれば、新しい排水規制への対応やプロセス管理の効率化によるコスト削減などが可能になります。

### 人の健康に係わるもの

カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、ヒ素、総水銀、アルキル水銀、PCB、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン、チウラム、シマジン、チオベンカルブ、ベンゼン、セレン、硝酸性窒素および亜鉛酸性窒素、フッ素、ホウ素 など

### 水の汚染状態を示すもの

pH、BOD、COD、浮遊物質量、大腸菌群数 など

## ホウ素分析法の比較

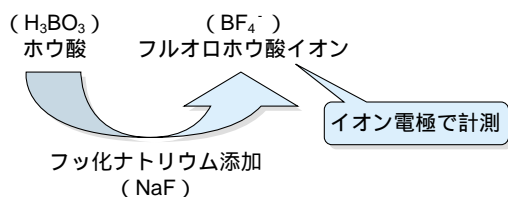
		測定原理	特徴	測定時間	装置の価格
公定法	アゾメチンH法	吸光光度法	・分析操作が煩雑 ・分析時間を要する	1時間	100万円程度
	メチレンブルー法	吸光光度法	・分析操作が煩雑 ・分析時間を要する	2時間	100万円程度
	ICP発光分析法	原子発光	・測定時間が短い ・装置が高価、大型	0.1時間	1000万円程度
非公定法	電位差分析法	イオン電極を用いた電位差測定	・分析操作が簡便 ・分析時間が長い	1時間	50万円程度
	電位差分析法（電中研方式）	イオン電極を用いた電位差測定	・分析操作が簡便 ・反応速度解析に基づく迅速測定	0.2時間	50万円程度

# 新しい電位差分析法を開発

## 分析時間を大幅に短縮

排水中のホウ素を簡便に分析する方法に、電位差分析法があります。この方法はホウ素をフッ化水素酸と反応させ、フルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ ) へ転換し、これをイオン電極 ( $\text{BF}_4^-$  電極) で計測しますが、フッ化水素酸は毒性と腐食性が高く、反応速度を早めるために加熱保持が必要など、取り扱いの難しい点がありました。

そこでフッ化水素酸の代わりに、薬物指定がなく取り扱いやすいフッ化ナトリウム ( $\text{NaF}$ ) を使い、さらに転換反応の反応速度を解析し、反応速度式に基づいて最終的なホウ素の濃度を推定する、新しい分析方法を開発しました。これにより従来の電位差分析法では1時間以上かかっていた測定時間を、15分程に大幅に短縮することができました。この分析方法の開発により、日本環境科学会から第14回環境化学技術賞を受賞しました。



### 開発した分析法の原理

フッ素源を添加して、試料中のホウ酸をフルオロホウ酸イオンに転換

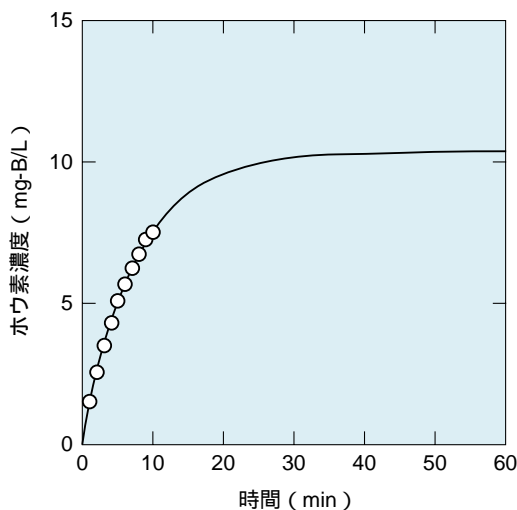
## 測定装置を共同開発

開発した分析方法（電中研方式）をもとに、 $\text{BF}_4^-$  電極の国内唯一のメーカーであり、各種プロセスモニターの製造メーカーでもある東亜デューケーと共同で自動測定装置を開発し、

- ・排水ラインからサンプルを採取
- ・純水を加えてサンプルを希釈
- ・フッ化ナトリウム水溶液を添加
- ・電圧の変化を計測
- ・ホウ素の濃度を計算

という一連の作業を全て自動化しました。この装置の測定範囲は1～300ppmですが、試料の希釈倍率を変えることで測定濃度範囲を高濃度まで調整することができます。

また、この装置はイオン電極を自動的に校正する機能や反応速度式に基づいて最終的なホウ素濃度を推定する機能を備えています。



### 10 mg/lのホウ酸溶液の測定例

#### ( $\text{BF}_4^-$ 濃度の経時変化)

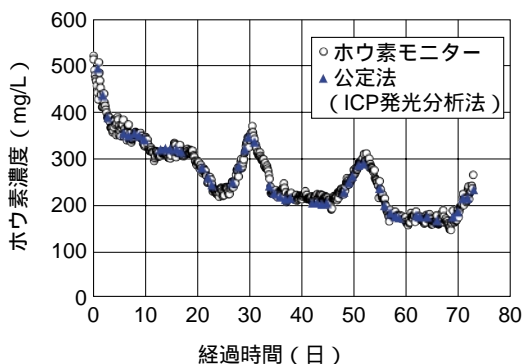
反応速度式に基づいて、反応初期の $\text{BF}_4^-$ の濃度変化から反応完結時のホウ素濃度を推定する。が実測値。10分間くらいの計測で濃度を推定するため、測定時間の大幅短縮が可能になった

## オンラインホウ素モニターの製品化が決定

### 実証試験を実施

実際にある工業プラントに設置してプロセス排水のホウ素濃度を測定し、ホウ素モニターが約3ヶ月間安定して分析できることを確認しました。比較対象のため従来の公定法分析（ICP発光分析法）も実施しましたが、測定結果は公定法とほぼ一致しました。排水中のホウ素の濃度は180～500mg/lの範囲で変動し、これは使用する原料のホウ素濃度を反映していることがわかりました。

このような排水中のホウ素濃度の変動は、オンラインの自動計測機を使うことで初めて明らかになりました。実証試験のこれらの結果から、ホウ素の排出管理に必要なリアルタイムデータを測定でき、監視モニターとして威力を発揮できることが確かめられました。



工業プロセス排水中のホウ素濃度

### 今秋に販売を開始予定

現在、東亜ディーケーケーと共同で製品化を進めており、今秋より販売を開始する予定です。メッキ工場や半導体工場などさまざまな規模の工場で、さらに廃棄物処理場の排水監視など、幅広いプラントで簡便な自動計測装置として利用できると期待しています。

#### 装置の仕様

寸法：幅500×奥行500×高さ1500mm  
 運転モード：自動運転 / 手動運転 / 自動校正  
 設備：電源 100V 500VA  
 純水供給量 0.5～5 l/分  
 計測用圧縮空気圧 0.4～0.7Mpa  
 測定原理：電位差分析法（イオン電極法）  
 測定濃度範囲：1～300ppm（濃度範囲は調整可能）  
 測定時間：15分

### ひとこと



環境科学研究所  
化学環境領域  
上席研究員

大山 聖一

メーカーとの共同作業により研究成果を2年半で製品化につなげることができました。最近、各種製造・処理プロセスにおいて、適切な環境管理のためのツールとしてオンライン・モニタリングの重要性が認識され、簡易で安価なプロセスモニターに対するニーズが高まっています。今回のオンラインホウ素モニターはこのようなニーズに対するソリューションのひとつです。電中研では今後も化学物質の簡易計測技術の開発とオンライン・モニタリングへの適用という切り口で研究を進め、微力ながら環境対策技術に貢献したいと考えています。

#### 既刊「電中研ニュース」ご案内

No.429 ヒートアイランド抑制対策の効果を予測  
No.428 CRIEPIのうごき 2006.7夏

No.427 CRIEPIのうごき 2006.4春  
No.426 フライアッシュ混合コンクリートの利用拡大