

助成番号 0621

RO 処理水中の微量ホウ素の新規モニタリング法の開発

吉村 和久¹, 秋本 裕¹, 瓜生 総¹, 竹原 公¹, 松岡 史郎², 宮崎 義信³¹九州大学大学院理学研究院化学部門, ²新潟大学理学部, ³福岡教育大学教育学部

概要 ホウ素は動物体内に摂取されると嘔吐、腹痛などの急性毒性や生殖阻害毒性を引き起こすことが知られている。ホウ素は上水の監視項目として 1.0 mg dm^{-3} が基準値に設定されているが、RO による海水淡水化では、ホウ酸として海水に 4.8 mg B dm^{-3} 含まれるホウ素の除去が困難である。RO 処理水中のホウ素のモニタリングの必要性は、その需要の増大とともに大きくなっていくことが予想される。そこで、RO 水中の微量ホウ素分析の簡易化、自動化が可能な流れ分析法の開発を目指して、ホウ酸の HPLC および電気化学的分析法の二つの方法について検討を行った。

1. イオン交換カラムを反応・濃縮・分離媒体とする HPLC の開発

クロモトロープ酸が pH 3 付近でホウ酸とほぼ瞬時に結合比 1 : 2 (ホウ酸:配位子) の錯体を生成し、中性からアルカリ性では一旦生成した錯体は分解しない(水素イオンが反応の触媒)。ただし、高次錯体生成のためには呈色試薬が高濃度であることが必要であり、陰イオン交換樹脂に呈色試薬を担持させることでそれが可能となる。導入する試料量を 13.4 cm^3 にした時の検出限界は $0.05 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ であり、ICP-MS と同等の感度を有する。しかし、カラム内での反応、濃縮、脱着定量の操作に 30 分を要した。フリー試薬と目的錯体の段階溶離に際して NaClO_4 水溶液によるバックフラッシュ法の有効性について検討を行ったところ、分析に要する時間を 15 分に短縮でき、試料 2 cm^3 を用いた時の検出限界は $0.004 \text{ mg B dm}^{-3}$ であった。また、 0.1 mg B dm^{-3} 溶液について繰り返し測定の際のばらつきは相対標準偏差は $\pm 0.3\%$ ($n=3$) となった。

2. 電気化学的に不活性なホウ素の電気化学的定量法の開発

ボルタンメトリーは、装置やランニングコストが安価であり、また測定が容易で小型化も可能な電気化学測定法のひとつである。しかし、ホウ酸は電気化学的に不活性である。そこで、電気化学的に活性なポリオールであるタイロンを配位子として用いることで、電気化学的に活性なホウ酸-タイロン錯体を生成させ、ボルタンメトリーにより間接的にサンプル中のホウ酸の濃度を測定する手法の開発を試みた。タイロンは電気化学的に活性な分子であり、約 500 mV に酸化ピークが観測された。ホウ酸をタイロン溶液に加えたとき、タイロンのピークに加えて約 900 mV に新たなピークが現れた。ホウ酸濃度を増加するにつれて、遊離のタイロンのピークが減少し、新たなピークは増加した。新たなピークはホウ酸-タイロン 1 : 1 錯体に帰属された。ホウ酸-タイロン 1 : 1 錯体のピークが現れた $800 \sim 1,200 \text{ mV}$ の範囲において、より高感度な手法である微分パルスボルタンメトリーを用いて測定を行ったところ、 $0 \sim 50 \text{ mg B dm}^{-3}$ のホウ素濃度に対するピーク電流値は良好な直線性を示し、検出限界は 0.3 mg B dm^{-3} であった。海水中の濃度から上水の管理基準以下の濃度まで、海水淡水化全過程に渡る微量ホウ素濃度の監視に十分に利用できると思われる。

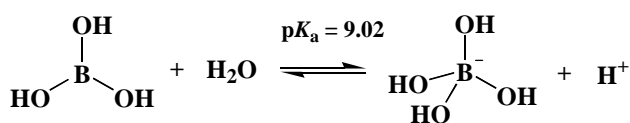
1. はじめに

ホウ素は海水中に 4.8 mg dm^{-3} 含まれており、ホウ酸-ホウ酸イオンの平衡状態で存在している (Scheme 1)¹⁾。逆浸透膜法では、逆浸透膜に対して浸透圧以上の圧力で海水を通過させることでイオンを除去する。しかしながら、ホウ酸の pK_a は 9.02 であり、海水中 (pH 8.2) ではそのほとんどがイオン化していないため、分子径の小さなホウ酸は逆浸透膜を通過してしまう。また、逆浸透膜はカルボキシル基を細孔内に突出させることで、水素結合により水分子

をより選択的に通過しやすくしているが (Fig. 1)、ホウ酸も水分子と同様にヒドロキシル基を持っているため、構造的にもホウ素の除去が困難となっている。これらの大きな二つの要因によりホウ素は RO 水中に漏出する²⁾。

ホウ素は動植物にとって必須微量元素であるが、動物体内に過剰に摂取されると生殖阻害毒性を引き起こす。また、ヒトに対する急性毒性として、吐き気、嘔吐、腹痛、下痢などの障害を生じることが知られている。ホウ素は上水の監視項目として 1.0 mg dm^{-3} が基準値に設定されてお

り、RO による海水淡水化ではホウ素の除去が困難であるため、RO 処理施設におけるホウ素のモニタリングの必要性はその需要の増大とともに大きくなっていくことが予想される。水道水中の微量無機成分に関する水質監視には ICP-AES あるいは ICP-MS が主に用いられるが、淡水化プラント毎にそれを用意することはコストパフォーマンスの上からも困難である。そこで、RO 水中の微量ホウ素分析の簡易化、自動化が可能な流れ分析法の開発を目指して、ホウ酸の HPLC および電気化学的分析法の二つの方法について検討を行った。



Scheme 1 Acid dissociation of boric acid.

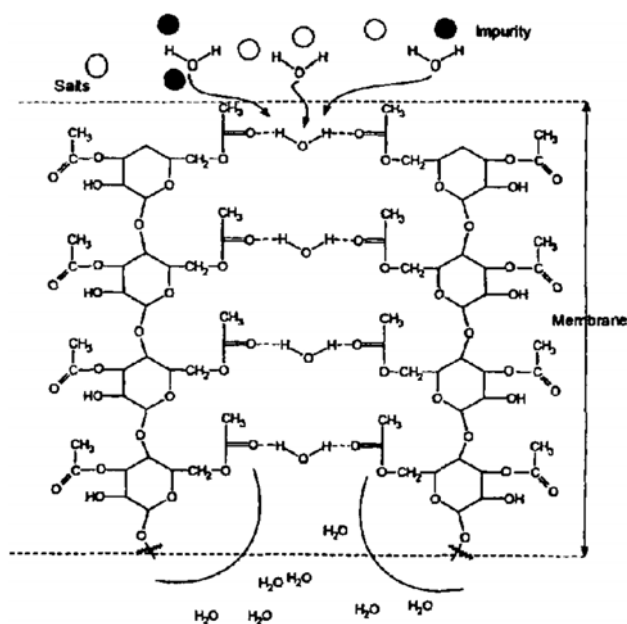


Fig. 1 Schematic mechanism of desalination using RO membrane²⁾.

2. イオン交換カラムを反応・濃縮・分離媒体とする HPLC の開発

クロモトロープ酸は pH 3 付近でホウ酸と瞬時に結合比 1 : 2 (ホウ酸:配位子) の錯体を生成し、中性からアルカリ性では一旦生成した錯体は分解しない(水素イオンが反応の触媒となる)。ただし、高次錯体生成のためには呈色試薬が高濃度であることが必要であり、陰イオン交換樹脂

に呈色試薬を担持させることでそれが可能となることを既に見出している³⁾。導入する試料量を 13.4 cm^3 にした時には、検出限界は $0.05 \mu\text{g dm}^{-3}$ に達し、ICP-MS と同等の感度を吸光検出 HPLC で達成することができた。しかし、提案した方法では未反応の呈色試薬と目的錯体を予め分離する必要があり、吸着濃縮、脱着定量の操作に 30 分を要した。クロモトロープ酸の方がカラムへの吸着性は大きいですが、逆に脱着に時間を要することが分析時間を長くしている。また、海水淡水化に際しては 0.1 mg B dm^{-3} レベルのホウ酸が定量できれば十分であることを考慮して、特に流路系に関して再検討を行った。

2. 1 実験

2. 1. 1 試薬

ホウ素に関して $1,000 \text{ mg dm}^{-3}$ のホウ酸水溶液は原子吸光分析用標準溶液(キシダ)を用いた。クロモトロープ酸(同仁)をそのまま水に溶解して $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ 呈色試薬溶液(ギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液を加えて pH 3.0 に調整)を調製した。フリー試薬を脱着するための溶離液は $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 (HEPES 緩衝溶液を用いて pH 8 に調整)である。また、目的錯体脱着には 0.2 mol dm^{-3} NaClO_4 (HEPES 緩衝溶液を用いて pH 8 に調整)を用いた。実験に用いた水は高純度水(Milli Q 水, Millipore)である。

2. 1. 2 装置

送液にはダブルプランジャーポンプ(SNK DMX-2000)、試料や溶離剤の導入には六方バルブ、吸光検出には HPLC 用分光光度計(島津 SPD-10AV-vp)、反応濃縮・分離カラムとしては東ソー TSK IC-Anion-PW を用いた。

2. 1. 3 測定

Fig. 2 に示した(a)~(d)の手順で、定量操作を行った。(a) クロモトロープ酸をイオンクロマトグラフィー用陰イオン交換カラムに吸着濃縮する。(b) pH 3 で試料溶液をカラムに流すと、試料中のホウ酸はカラム内のクロモトロープ酸と反応して 1 : 2 錯体として濃縮される。これはイオン交換体相が配位子高濃度の反応場を与えるからであり、低 pH 条件はプロトン触媒が関与する系において有効である。(c) pH を 8 にした $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ NaClO_4 溶液で、フリーのクロモトロープ酸を脱着する。この条件では錯体は速度論的に安定である。(d) 0.2 mol dm^{-3} NaClO_4 溶液(pH 8)による段階溶離で 1 : 2 錯体を脱着し、その吸光度を定量に用いる。

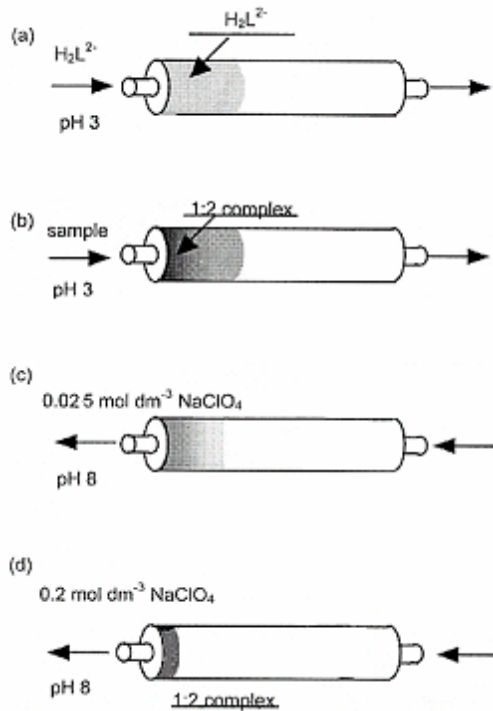


Fig. 2 Framework for the processes of concentration and separation of the 1 : 2 complex with an anion-exchange column. (a) Introduction of chromotropic acid solution (pH 3). (b) Introduction of sample solution (pH 3). (c) Desorption of the free reagent with $0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ (pH 8). (d) Desorption of the 1 : 2 complex with $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ (pH 8).

2. 2 結果と考察

(c)の段階で流路を切り替えることによるバックフラッシュ法(四方バルブを用いて流路を切り替え、カラム内の溶液の流れの向きを逆にする)により、分離の効率を高める方法を新たな項目として再検討を行った。Fig. 3 に従来法 (A) およびバックフラッシュ法 (B)による溶離曲線を示した。導入試料量は 2 cm^3 とした。従来法に比べて明らかに速く 1 : 2 錯体を溶出させることが可能であることがわかる。また、錯体のピーク高も高くなった。次に、1 : 2 錯体をカラムにとどめフリーの配位子を選択的かつ効率的に溶離するための NaClO_4 溶液の濃度について検討を行った。 NaClO_4 溶液の濃度が高いとフリー試薬とともに 1 : 2 錯体が溶離するために、 $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ によって段階溶離される 1 : 2 錯体のピーク高は減少した (Fig. 4)。 NaClO_4 濃度が低い場合には、1 : 2 錯体によるピークは大きかったが、フリー試薬の溶離に要する時間は長くなった。これら相反する二つの現象を考慮して、フリー試薬の脱着には $0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ 溶液を用いることにした。以上を

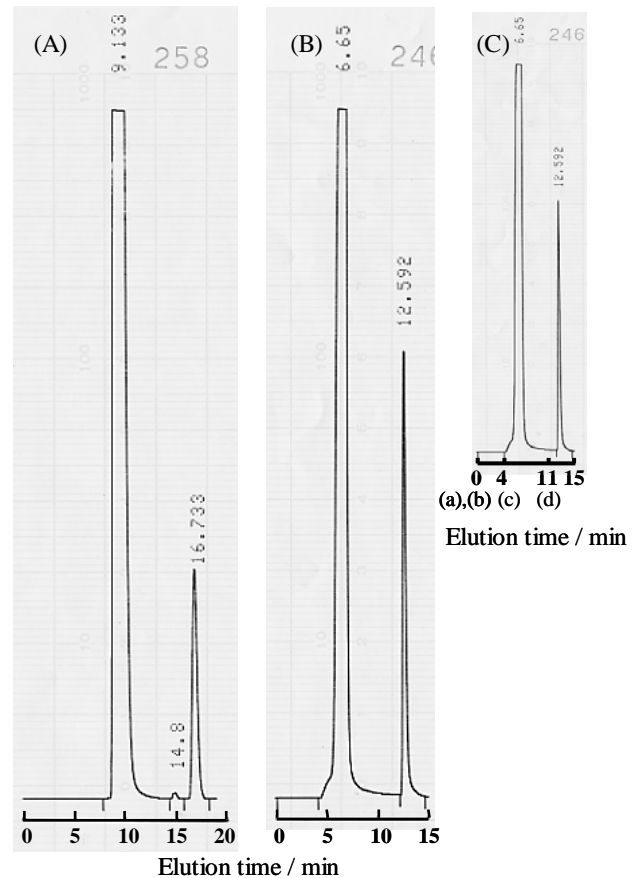


Fig. 3 Chromatograms for boron determination using an anion-exchange column.

(A) conventional elution

(B) back-flush elution

(C) Injection time for reagents and sample

(a) ligand; (b) sample; (c) $0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$; (d) $0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$

B concentration: $0.10 \text{ mg B dm}^{-3}$

Sample volume introduced: 2 cm^3

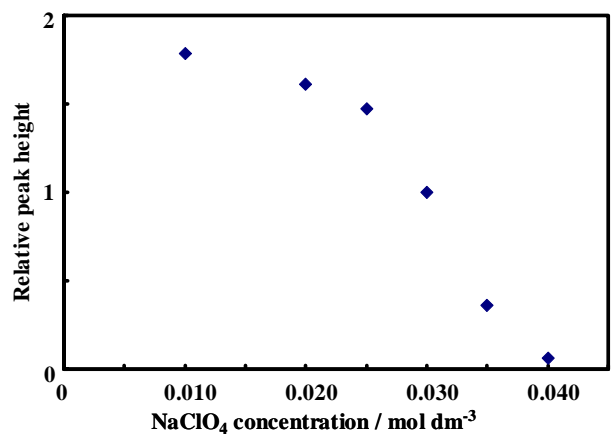


Fig. 4 Relationship between NaClO_4 concentration and the amount of 1 : 2 complex retained in the column after stepwise elution of the free ligand.

総合すると、Fig. 3(C) に示すような時間間隔で試薬、試料を流れ系に導入する。1 μmol のクロモトローブ酸(0.5 cm^3)と試料(2 cm^3)は直列に連結した六方バルブで同時にラインに導入する。カラムへの試薬の吸着、試料中のホウ酸との反応、吸着濃縮が終る4 min 後には、イオン交換カラム内の流れの方向を反対になるようにバルブを切り替え、0.025 mol dm^{-3} NaClO_4 キャリヤー溶液を流すとフリー試薬が速やかに脱着する。11 min 後に 0.2 mol dm^{-3} NaClO_4 を導入すると1:2 錯体が鋭いピークとなって溶出した。分析時間は15 minに短縮でき、検出限界(試薬ブランクのばらつきの標準偏差 σ の3倍のピーク高を与える濃度)は0.004 mg B dm^{-3} となった。0.1 mg B dm^{-3} ホウ酸溶液を用いた繰り返し測定の際はばらつきは相対標準偏差にして $\pm 0.3\%$ ($n=3$)であった。

3. 電気化学的に不活性なホウ素の電気化学的定量法の開発

装置やランニングコストが安価であり、また測定が容易で小型化も可能な電気化学測定法のひとつであるボルタンメトリーは微量元素に関して非常に高感度な分析法として知られている。しかし、天然のサンプル中ではホウ素は電気化学的に不活性であり、これらの分析法は微量ホウ素の定量には適さないとされていた。ホウ酸がポリヒドロキシル化合物(ポリオール)と脱水縮合的に結合し、錯体を形成することは古くから知られているが、これらの反応を電気化学的に応用することを試みた研究例はほとんどない。

当研究室では ^{11}B NMR法などを用いてクロモトローブ酸⁴⁾やアゾメチン H ⁵⁾、*N*-メチルグルカミン¹⁾、タイロン⁶⁾などとのホウ酸の錯形成反応機構を解明してきた。これらの研究成果を踏まえた上で、本研究では電気化学的に活性なポリオールであるタイロンを配位子として用いることで、電気化学的に活性なホウ酸-タイロン錯体を生成させ、ボルタンメトリーにより間接的にサンプル中のホウ酸の濃度を測定する手法の開発を行った。

3.1 実験

3.1.1 試薬

1,000 mg dm^{-3} のホウ酸水溶液、0.1 mol dm^{-3} タイロン水溶液はそれぞれホウ酸、タイロン(同仁)を溶解して調整した。実験に用いた水は高純度水(Milli Q水, Millipore)を用いた。実験は0.5 mol dm^{-3} リン酸水素ナトリウム-0.5 mol dm^{-3} リン酸二ナトリウム緩衝液を用いてpHを7.0 \pm 0.1の条件に保って行った。

3.1.2 測定

ボルタンメトリー法による測定は電気化学測定装置BAS CV-100Wを用いて、室温25 \pm 1 $^\circ\text{C}$ の一定条件下で行った。作用電極、対極、参照電極にはそれぞれグラッシーカーボン、白金線、銀-塩化銀電極を用いた。pH測定にはデジタルpHメーター、HORIBA F-8_{AT}を用いた。溶液のpHはリン酸緩衝溶液によって7.0 \pm 0.1に維持した。測定前に溶液に窒素ガスを15分間通気することで溶存酸素を除去し、測定中は窒素雰囲気下で測定を行った。いくつかの濃度の溶液に対して、それぞれ10回ずつ測定を行った。

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定は走査速度100 mV sec^{-1} 、感度100 $\mu\text{A V}^{-1}$ の条件で行い、微分パルスボルタンメトリー(DPV)測定は走査速度25 mV sec^{-1} 、サンプル幅15 msec、パルス振幅50 mV、パルス幅100 msec、パルス間隔100 msec、感度10 $\mu\text{A V}^{-1}$ の条件で行った。

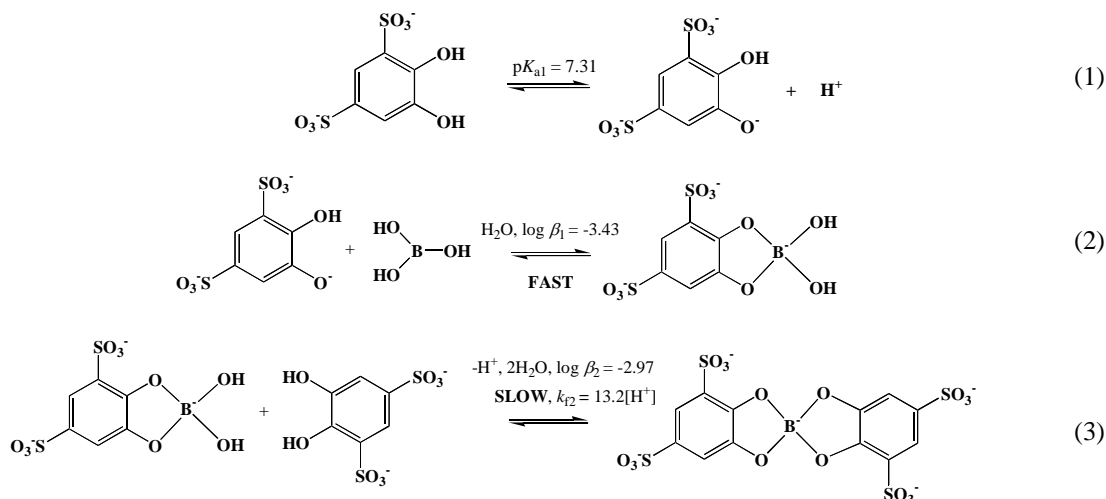
3.2 結果と考察

3.2.1 ホウ酸-タイロン錯生成系

タイロンの酸解離反応およびホウ酸-タイロン錯形成反応の反応機構をScheme 2に示す⁶⁾。タイロンは酸性配位子であり、 $\text{p}K_{a1}=7.31$ でプロトンを着脱する(Scheme 2, eq. (1))。タイロンの脱プロトン基がホウ酸を求核攻撃することでホウ酸-タイロン1:1錯体を形成する(Scheme 2, eq. (2))。さらに1:1錯体に対しタイロンが脱水縮合反応によりホウ酸-タイロン1:2錯体を形成する(Scheme 2, eq. (3))。1:1錯体形成反応は非常に速いのに対し、1:2錯体形成反応の反応速度は $k_{t2}=13.2[\text{H}^+]$ ($\text{mol}^2 \text{dm}^{-6} \text{sec}^{-1}$)と非常に小さい。本研究での実験条件から1:2錯体の生成量を算出すると、1:2錯体と1:1錯体の濃度比は毎秒 13.2×10^9 しか変化せず、1:2錯体が10%生成するまでに3ヶ月以上必要であり、よって実験中はほぼ1:1錯体のみ形成しているとみなせる。またホウ酸およびタイロンの酸解離反応が反応に関与しているため、1:1錯体の形成反応はpHに大きく依存する。pH最適化実験の結果、pH 7.0がボルタンメトリーによる最適pHであることが分かった。

3.2.2 タイロン-ホウ酸錯生成系の電気化学的挙動とホウ素分析への応用

Fig. 5にタイロン-ホウ酸系のCV曲線を示した。ホウ酸は電気化学的に不活性分子であり、実際広いポテンシャル範囲においてホウ酸のピークは観測されなかった。一方、タイロンは電気化学的に活性分子であり、約500 mVに大き



Scheme 2 Schematic diagram of Tiron acid dissociation and its complexation with boric acid.

なピークが観測された。Fig. 5 に示したように、ホウ酸をタイロン溶液に加えたとき、タイロンのピークに加えて約900mV に新たなピークが現れた。ホウ酸濃度を増加するにつれて、遊離のタイロンのピークが減少し、新たなピークは増加した。測定は溶液調製後、数時間内に行われているため、新たなピークがホウ酸-タイロン 1 : 1 錯体に帰属されるピークであることが示された。これらのピーク電位における酸化還元体の構造はまだ解明されていないが、おそらくセミキノン様構造を取っていると考えられる。

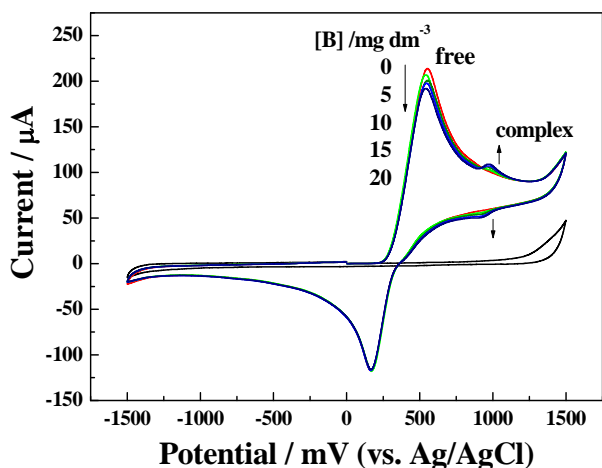


Fig. 5 CV curves for the Tiron-boric acid system. Tiron: 10 mmol dm⁻³; boric acid: 0~20 mg dm⁻³; pH 7.0.

微量ホウ素濃度の定量に用いるため、ホウ酸-タイロン 1 : 1 錯体のピークが現れた 800~1,200 mV の範囲において、より高感度な手法である微分パルスボルタンメトリーを

用いて測定を行った。Fig. 6 にその DPV 曲線を示した。Fig. 6 から明らかのように、より低ホウ素濃度溶液においても、ホウ酸濃度の増加に伴い、ピーク電流値の増加が得られた。

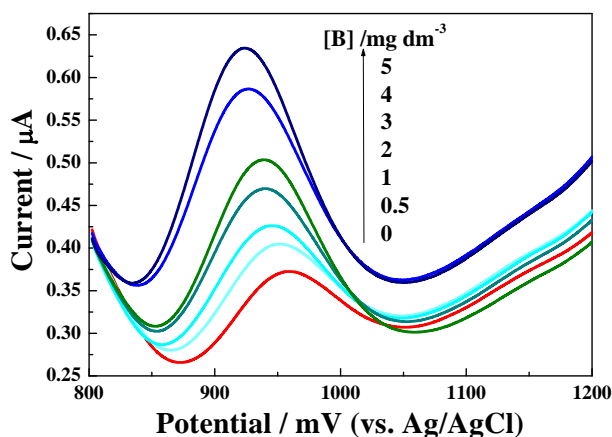


Fig. 6 DPV curves for the Tiron-boric acid system. Tiron: 10 mmol dm⁻³; boric acid: 0~5 mg dm⁻³; pH 7.0.

DPV 曲線における 0~5.0 mg dm⁻³ のホウ素濃度に対するピーク電流のプロット、つまり検量線を Fig. 7 に示した。まだ制御できない因子のために再現性は良くないが、繰り返し測定の前平均値を用いると、相関係数 $r = 0.975$ と高い線形関係を得た。現在得られている。

検出限界は 0.3 mg dm⁻³ であり、海水中のホウ酸濃度 (約 4.5 mg dm⁻³) から上水の基準値である 1.0 mg dm⁻³ 以下まで測定可能であり、海水淡水化全過程に渡る微量ホウ素濃度の監視に十分に利用できると考えられる。

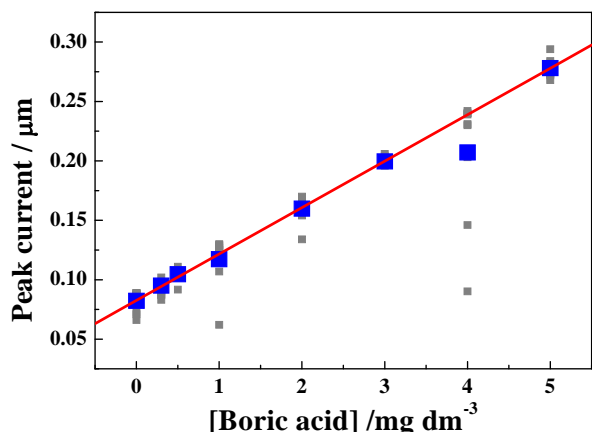


Fig. 7 Relationship between boric acid concentration and the peak current (Calibration curve of boric acid).

Tiron: 10 mmol dm⁻³; boric acid: 0~5 mg dm⁻³; pH 7.0.

■: experimental results; ■: average for repeated measurements

4. まとめ

本研究では、イオン交換カラムを反応・濃縮・分離媒体とする新規 HPLC と電気化学的に不活性なホウ素の電気化学的定量法の開発を行った。前者に関しては、分析に要する時間が 15 分の分析法とすることができた。検出感度も十分に高く、現在 RO 水中のホウ素濃度の定量に用いられている ICP-MS よりも安価な流れ分析法として期待される。後者に関しては、研究が緒に就いたばかりであり、さらに研究を続ける必要がある。DPV 測定で観測される誤差の原因を解明、除去し、より再現性の向上を目指さなければならない。また、本法を妨害する共存成分は海水には存在しないが、その確認を行い、RO 水中のホウ素濃度定量法としての実用化を行う予定である。ただし電気化学的に不活性な溶質の定量が可能になったことは画期的であり、今後、この指導原理を用いることで他の電気化学的に不活性な溶質の電気化学的分析が可能になるものと期待される。

謝 辞

今回得られた成果は(財)ソルト・サイエンス研究財団の研究助成に負うところが大きい。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Yoshimura, Y. Miyazaki, F. Ota, S. Matsuoka and H. Sakashita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94** (5), 683-689 (1998).
- 2) M. R. Pastor, A. F. Ruiz, M. F. Chillon, D. P. Rico, *Desalination*, **140**, 145-152 (2001).
- 3) C. Shao, S. Matsuoka, Y. Miyazaki and K. Yoshimura, *Analyst*, **127**(12), 1614-1620 (2002).
- 4) C. Shao, S. Matsuoka, Y. Miyazaki, K. Yoshimura, T. M. Suzuki and D. A. P. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000** (18), 3136-3142.
- 5) H. Matsuo, Y. Miyazaki, H. Takemura, S. Matsuoka, H. Sakashita and K. Yoshimura, *Polyhedron*, **23**(6), 955-961 (2004).
- 6) C. Shao, S. Matsuoka, Y. Miyazaki and K. Yoshimura, *Anal. Sci.*, **17** (Supplement), i1475-i1478 (2001).

参考資料

学会発表

- 2_2.025 ホウ素の電気化学的微量測定法の開発
(九大院理)○秋本裕、吉村和久、竹原公、辻豊
第 44 回化学関連支部合同九州大会、2007 年 7 月 7 日、北九州

投稿準備中

- M. Miyazaki, H. Matsuo, H. Takemura, S. Matsuoka and K. Yoshimura, Interaction of boric acid with salicyl derivatives as an anchor group of boron selective adsorbents, *Analyst*, to be submitted.

No. 0621

Development of Novel Monitoring System for Trace Boric Acid in RO Desalting Water

K. Yoshimura¹, H. Akimoto¹, S. Uryu¹, K. Takehara¹, S. Matsuoka², Y. Miyazaki³¹*Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University*²*Department of Environmental Science, Faculty of Science, Niigata University*³*Department of Chemistry, Fukuoka University of Education*

Summary

Desalination is an important and rapidly growing source of drinking water in the world originating from sea water. One of the principal desalination technologies in use is reverse osmosis (RO). The mechanisms of salts removal by RO membranes are not fully understood and some elements are not removed with high efficiency. Boron is one of them. The boric acid concentration in sea water is 4.6 mg B dm⁻³ and the tolerable upper concentration in drinking water is limited up to 1.0 mg B dm⁻³. Therefore a sensitive, practical boron analysis method using low-cost instrumentation has been desired on a site-by-site basis. To develop novel analytical methods for monitoring the concentration of boric acid in water produced by RO treatment of sea water, two kinds of methods using HPLC and voltammetry have been examined.

A novel method of on-line absorptiometric determination for trace amounts of boron was developed based on the complexation with chromotropic acid presorbed on an anion-exchange column (TSK gel IC-Anion-PW). On-line reaction and separation were achieved by controlling pH conditions in solutions to accelerate the 1 : 2 complex formation. The stepwise backflush method for elution of the free ligand and the complex with NaClO₄ solutions was effective to make the operation time shorter (for about 15 min a sample). The reproducibility of measurements using 2 cm³ sample solution containing 0.10 mg B dm⁻³ was within 0.3 % RSD (n = 3).

Although boric acid is electrochemically inert, a boric acid-Tiron complex was found to be electrochemically active. The oxidation potential was observed at 500 mV for free ligand and at 900 mV for the complex. On the basis of the equilibrium and kinetic consideration, the active chemical species at pH 7 was ascribed to the 1 : 1 complex. By using differential pulse voltammetry in the range of 800 to 1,200 mV, the peak current for the 1 : 1 complex oxidation was proportional to the boric acid concentration and the detection limit was 0.3 mg B dm⁻³.

Thus, the newly developed two methods can be applicable to the monitoring system of boron at individual RO desalination plants.