

## ホウ素のフローインジェクション法

善木 道雄

岡山理科大学理学部化学科, 〒700-0005 岡山市理大町1-1

---

### Flow Injection Methods for Boron Determination

Michio Zenki

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science,  
1-1, Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan*

Boron is one of the most difficult elements to determine quantitatively and sensitively. This review summarized the methods for the determination of boron by flow injection analysis based on colorimetry, fluorimetry and methods combined with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and mass spectrometry.

---

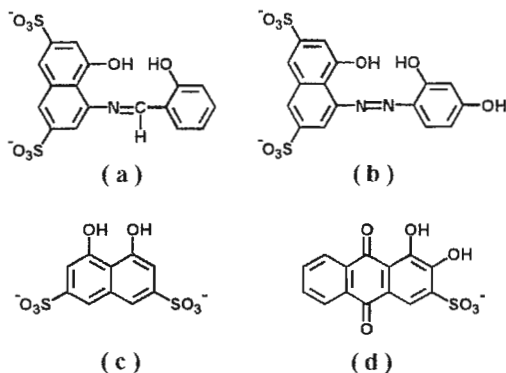
#### 1. はじめに

多量ではないが様々な形で、広く自然界に分布しているホウ素は、リンなどと同様極微量定量するのが難しい元素である。ホウ素は植物にとっては必須元素で、その欠乏は成長不良、減収を起こすと言われている。従って、植物組織、細胞、土壌、水、肥料などのホウ素の定量は重要で頻繁に行われている。人間や動物にとっても重要な働きをしていると考えられるが、その生理作用についてはまだ良く分かってない。しかし、1994年施行の水道法に基づく水質基準に関する省令では監視項目に指定されている。

ホウ素は産業分野にも深く関わっており、品質管理上ホウ素の定量が必要な部門が多々ある。たとえば原子力関係では、ホウ素が熱中性子吸収断面積の大きいことから、核燃料、炉材料はもちろんのこと、高温ガス炉の炉心材、反射材として用いられる黒鉛や減速、冷却材として用いられる重水中の極めて微量のホウ素の存在が問題にされ、他の元素より厳しい制限がある。電子回路の高集積度化に伴いシリカ、シリコンなどの電子工業関連材料の高純度化が求められている。これらの材料の不純物としては多くの元素があるが、その中でもホウ素は半導体特性の妨害源として含有量を低減する事を求められている元素の一つである。鉄鋼、チタンなどの金属工業では、微量のホウ素が添加され硬度増加などその性能に多大の影響を及ぼす。又、ガラス工業においてはソーダガラス等の溶解性向上の目的でホウ素を添加している。

このようにホウ素は各分野に広く関わっている重要な元素である。しかし、その分析法は煩雑

で高度の熟練を要するもの、あるいは複雑な前処理と操作に長時間を必要とするものが多い。本稿では高精度と迅速・自動化を追求するフローインジェクション法(FIA)を適用したホウ素の分析例について紹介する。



## 2. 吸光光度検出FIA

クルクミンを用いるバッチ法は有名 Fig.1 Reagents for boron determination.

で, "蒸発乾固"というやっかいな操

作があるにもかかわらず, 今でも多用されている。これはクルクミンの持つ高感度性に魅力があると考えられ, 自動化への試みもなされている。Ostlingら<sup>1)2)</sup>は蒸発乾固という操作を無水プロピオン酸と濃硫酸, 氷酢酸下発色に切り換え, 時間延長コイル(20-30m)を取り付けた連続流れのオートアナライザーに適用している。又, 同様に濃硫酸下発色という過酷な条件が必要なカーミン法では, 空気分節を用いるオートアナライザーへ適用された例<sup>3)4)</sup>がある。しかしいずれの方法も, 多量の強酸の廃液処理など重大な問題点があり, 一般的ではない。通常ホウ酸の形で存在するホウ素は反応性に乏しいため, 水溶液中では有機試薬との錯体を生成したがたいが, 近年, アゾメチンHをはじめとする水溶液中でホウ素と反応する試薬が開発され, FIAへ適用されている。

### 2-1 アゾメチンH法

1961年Capelle<sup>5)</sup>によって紹介されたアゾメチンH(Fig. 1-a)は, H酸(1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸)とサリチルアルデヒドとのシッフ塩基で。市販もされているが, 簡単に合成<sup>6)7)</sup>し, 利用することができる。弱酸性の水溶液中で容易にホウ酸と反応して, 黄色の錯体( $\lambda = 415\text{nm}$ )を生成する。この反応については, ホウ素が接触的にシッフ塩基の脱水縮合反応に作用し, アゾメチンHの加水分解反応を阻止するという報告<sup>8)</sup>が最近出された。この試薬の欠点は, 呈色に長時間(バッチ法で1-3時間)を要すること, 感度不足(ppmオーダー)及び試薬が加水分解しやすいことである。従って, FIAへの適用のポイントは, いかにか反応時間を短縮し, 高感度化するかにかかっている。はじめてアゾメチンHをフロー系へ導入したBassonら<sup>6)</sup>の装置では, アゾメチンH溶液, EDTA溶液, 水, サンプル, 緩衝液からなる5流路FIAを採用し, 3つの混合コイルと時間延長コイルを組み込んでいた。その後のアゾメチンHを用いるFIAでは, 検出器の性能向上に加えて高濃度緩衝液の採用や, 加水分解が進行するアルカリ性下の厳しいpH条件下での発色など工夫をこらし, 比較的ホウ素含有量の多い試料, たとえば植物組織<sup>9-11)</sup>, メッキ浴<sup>12)</sup>, 目薬<sup>13)</sup>, 海水及び製塩試料<sup>14)</sup>中のホウ素が2流路もしくは3流路FIAを用いて定量されている。

たとえば河川水など天然水中のホウ素含有量は、数ppbレベルであり、上述のアゾメチンH法では感度が不足して直接測定するのは困難である。従って、感度向上のためのいろいろな機能化FIAの創案がなされている。Carreroら<sup>15)</sup>は、Fig. 2に示すような発色アゾメチンH錯体をトラップするインジェクターを考案し感度向上を図っている。そしてコーヒー葉や土壌中のホウ素を定量している。Sekerkaら<sup>16)</sup>は、ホウ素用陰イオン交換樹脂Amberlite XA-743の濃縮カラムを、オンラインに組み込んだ機能化FIAを考案した。検出限界は1ppbで、1時間に10サンプルの分析速度で、水道、湖沼水等のppbレベルのホウ素を定量している。

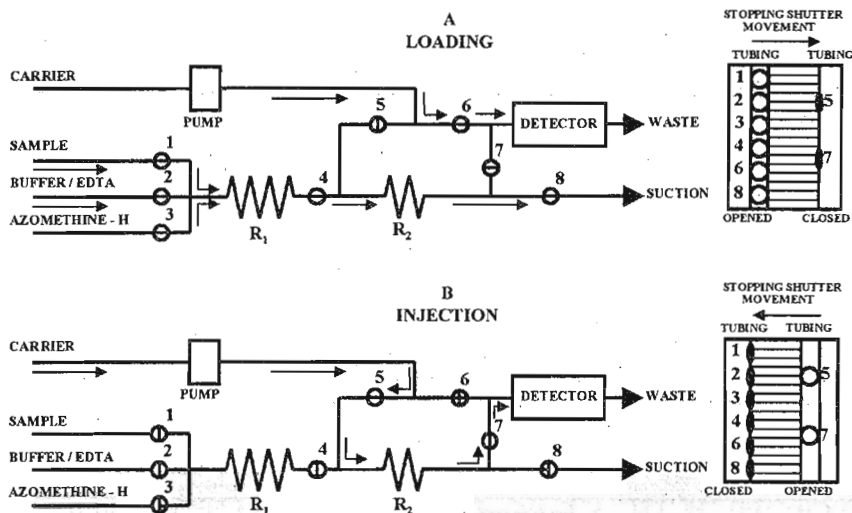


Fig. 2 Operating principle of the configuration designed for the determination of boron by the azomethine H spectrophotometric method.<sup>15)</sup> R<sub>1</sub>, reactor; R<sub>2</sub>, connecting line to the detector. Each number corresponds to a given tubing as indicated in both figures.

固体試料中のホウ素を定量する場合には、まずあらかじめ前処理をして溶液に調製した後、FIAへ導入するのが普通である。しかし最近、固体試料からサンプル溶液を抽出する装置を、直接FIAラインへ組み込む報告がなされた。Chenら<sup>17)</sup>は、土壌中のホウ素を定量するために、80℃の0.1M塩酸溶液を循環させるラインを組み、同時に超音波発生装置から超音波を作用させてホウ素を完全に抽出した。そしてバルブを切り換えることにより、これをFIAへ導入して1時間に25サンプルの分析速度で測定した(Fig. 3)。又、Perezら<sup>18)</sup>は、Fig. 4に示すような、えび、かになどの甲殻類中のホウ素を定量するFIA装置を考案した。試料を50℃の温水20mlと攪拌することでホウ素を抽出し、セルローズフィルター付き特製装置でろ過後、コンピュータ制御のポンプでサンプル溶液とアゾメチンH溶液とを混合、ppmレベルのホウ素を定量している。

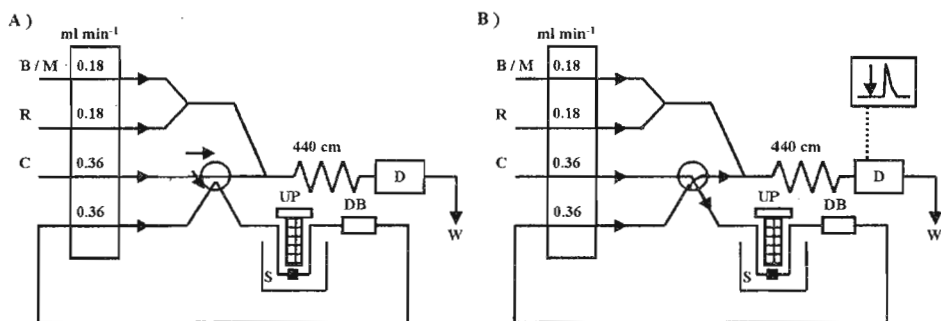


Fig. 3 Flow injection manifold for the direct introduction of solid samples.<sup>17)</sup> ( A ) Leaching position: the leaching carrier circulates through the plug of solid sample treated ultrasonically. ( B ) The leaching carrier containing the analyte is inserted into the general carrier, C, and later merged with the reagents. B / M, buffer / masking solution; R, reagent solution; C, carrier; S, sample cell; UP, ultrasonic probe; DB, debubbler; W, waste.

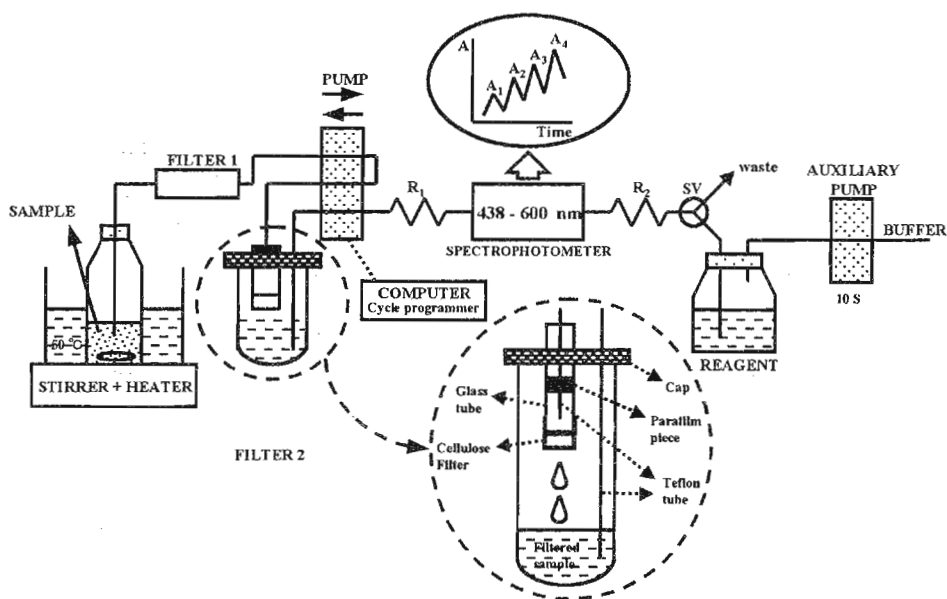


Fig. 4 Schematic diagram of the manifold used for the determination of boric acid in sellfish.<sup>18)</sup> SV, switching valve; R<sub>1</sub>, reactor 1; R<sub>2</sub>, reactor 2; filter 1, wool filter; filter 2, cellulose filter.

## 2-2 H-レゾルシノール法

桐柴ら<sup>19)</sup>は、手軽で安価な分光光度計を検出器として用いる、ホウ素のFIAを開発する目的で、H酸系アゾ染料14種をデザインし、合成して、その性質を調べた。その中でホウ素の試薬として最適だったのはH-レゾルシノール(Fig. 1-b)で、弱酸性溶液中でホウ酸と反応して(1:1)錯体を生成し( $\lambda = 510\text{nm}$ )、アゾメチンHより感度がよく試薬も安定であった。ただ、

アゾメチンHと同様錯生成に長時間を必要とするので、キャリアー(水)と試薬溶液(pH5.5)からなる2流路FIAに100℃の加熱コイルと25℃の冷却コイルを組み込み、反応速度の増大をはかっている。H-レゾルシノールの長所は加熱により反応を促進させることが出来る点で、一方、アゾメチンHは加熱により錯体が分解される(シッフ塩基とアゾ化合物の相違)。感度も良好で、検出限界は5ppbであり、河川、海水中のホウ素の定量に応用した。

### 1-3 その他の方法

アゾメチンH、H-レゾルシノールにかわる吸光光度試薬を用いたFIAへの応用に関する報告は少ない。Lussierら<sup>20)</sup>は、クロモトローブ酸(Fig. 1-c)を用いた紫外吸光光度法で、40 ppb-6 ppmの濃度範囲の検量線を作成し、軽水及び重水中のホウ素を定量した。しかしクロモトローブ酸は、後述するような蛍光光度検出FIAへ適用する方が感度もよく優れている。

一方、全く違った観点からの試みがなされた。Noseら<sup>21)</sup>は、ホウ酸がポリオールとプロトン解離性の水溶性錯体を生成することに着目して、メチルオレンジをpH指示薬とする間接吸光光度検出FIAを提案し、簡単な2流路FIAを用いて、目薬、海水中のホウ素を定量した。

## 3. 蛍光光度検出FIA

一般に蛍光光度法の検出感度は吸光光度法のそれに比べて優れている。ホウ素の高感度分析法を確立するために、フロー系の蛍光検出器が容易に入手できるようになったことと相まって、蛍光光度検出FIAが検討された。ただ蛍光光度法に適用される有機試薬は数少なく、クロモトローブ酸とアリザリンレッドSに限られている。

### 3-1 クロモトローブ酸法

弱酸性の水溶液中で、クロモトローブ酸はホウ酸と反応して380nmに蛍光極大波長を示す錯体を生成する。本水ら<sup>22)</sup>は、この極大波長では試薬自身の吸収が大きく、ホウ素錯体の蛍光強度の測定は不利と考え、サンプルのホウ素濃度に応じ、蛍光波長(350-360nm)及びスリット幅を変えて、ppb-ppmの濃度範囲の検量線を作成した。クロモトローブ酸とEDTAを含むpH6.1の酢酸緩衝液と、脱イオン水からなる2流路FIA(Fig. 5-A)で、検出限界の最高は0.2ppbであった。通常天然水中に存在する程度の金属イオン及び無機陰イオンは妨害しないが、 $10^{-4}$ M程度の鉄、アルミニウム、 $10^{-2}$ M程度のカルシウム、マグネシウムが妨害するので、陽イオン交換樹脂(Amberlite IR-120, Na<sup>+</sup>型)をあらかじめサンプルに加え、5分間振とうする簡単な前処理法を提案し、河川、水道、温泉、海水中のホウ素を定量した。この方法ではクロモトローブ酸自身の高いバックグラウンドが問題で、ベースラインが安定せず、試薬濃度や感度を高く設定することができなかつた。この点を改良するため、弱酸性下でホウ素錯体を生成後、0.5Mの水酸化ナトリウム溶液と混合することでバックグラウンドを低下させ、同時に妨害イオンのマスキングを完全に達成するとともに、サンプルの酸濃度の影響もなくすことができた。<sup>23)</sup>そしてFig. 5のシステムB、Cに示したような簡単な2流路、あるいは3流路FIAで、前処理なしに河川、水道、湖沼、地下水中のppbレベルのホウ素を定量した。

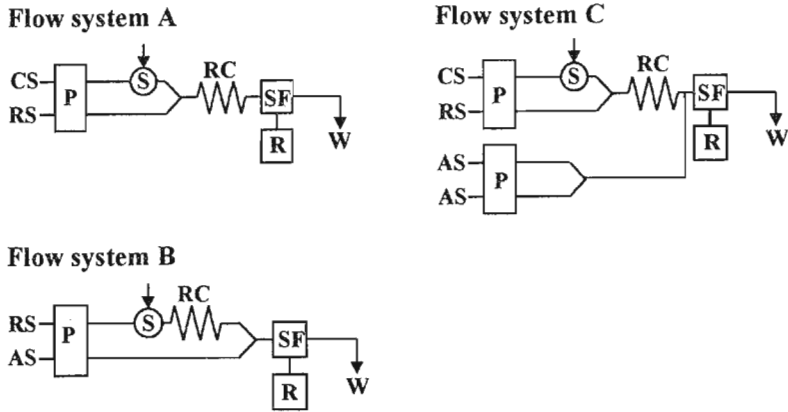


Fig. 5 Flow systems tested.<sup>23)</sup> P, pump; CS, carrier solution; RS, reagent solution; AS, alkaline solution; S, sample injection valve; RC, reaction coil; SF, spectrofluorimeter; R, recorder; W, waste.

### 3-2 アリザリンレッドS法

アリザリンレッドS (Fig. 1-d) は、アルミニウムの吸光光度試薬として良く知られているが、ホウ素の蛍光光度試薬としても用いられる。Chimpaleeら<sup>24)</sup>は、Fig. 6に示すように、キャリアー(脱イオン水)、緩衝溶液(pH7.5)、EDTA及びアリザリンレッドS溶液からなる4流路FIAで、ニッケル、コバルト、マグネシウムベースのメッキ浴中のホウ素の定量に応用した。250  $\mu$ lのサンプル注入量で検量線は4ppmまで直線を示し、検出限界は0.34ppmであった。又、Blancoら<sup>25)</sup>は、アリザリンレッドSがモリブデンとも発蛍光性錯体を生成することに着目して、蛍光微分スペクトル法によるホウ素とモリブデンとの同時定量法を提案し、植物葉中の0.3-0.7ppmのホウ素を定量している。

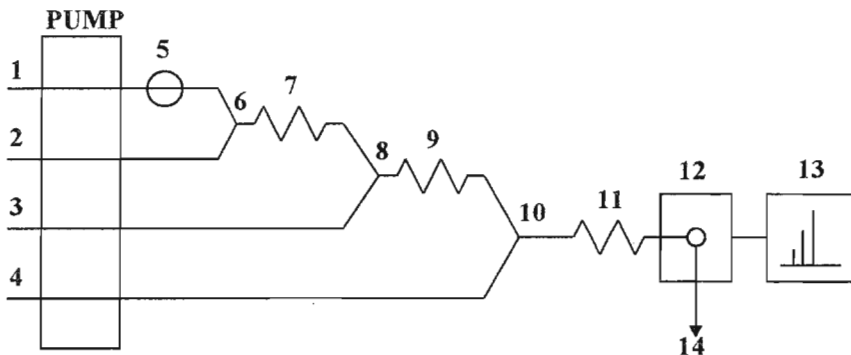


Fig. 6 Schematic diagram of flow injection system.<sup>24)</sup> (1) deionized water at 1.40 ml min<sup>-1</sup>; (2) 1% (w/v) EDTA solution at 1.40 ml min<sup>-1</sup>; (3) buffer solution pH 7.5 at 1.40 ml min<sup>-1</sup>; (4)  $2 \times 10^{-3}$  M Alizarin Red S solution at 1.40 ml min<sup>-1</sup>; (5) sample injector (250  $\mu$ l); (6, 8, 10) mixing points; (7, 9) mixing coil (200 cm  $\times$  0.8 mm i.d.); (12) spectrofluorimeter; (13) recorder; (14) waste.

#### 4. 誘導結合プラズマFIA法

FIAは炎光光度法やフレイム原子吸光光度法(AAS)<sup>26)27)</sup>の精度の高い試料導入法として高い評価を受けている。ホウ素のAASは感度が低く、メモリー効果が大きい<sup>28)</sup>ので省略し、ここでは誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)や誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)におけるFIAの応用例について紹介する。

ホウ素はICP-AESにとっても"Problem elements"であり、その検出限界は、土壌抽出溶液で10-15ppb程度<sup>28)</sup>であり、決して高感度とはいえない。少量のサンプル(20-500 $\mu$ l)を使用したFIAは、キャリアー溶液で希釈されるため、通常の連続噴霧法と比較して検出感度が劣る。そのため何らかの方法による感度向上が要求される。Kempster<sup>29)</sup>は、小型のネブライザー(11ml)を採用し、希釈による感度低下を最小限にして、1時間に320サンプルの水試料を測定している。高橋<sup>30)</sup>及びAnderson<sup>31)</sup>は、ホウ素のICPスペクトルで重大な干渉を起こす鉄に照準を合わせ、ホウ素専用の陰イオン交換樹脂Amberlite XA-743のミニカラムをFIAラインに装着した。そして分離と濃縮の前処理をオンラインで行い、鉄鋼中の微量ホウ素が定量できることを示した。Wang<sup>32)</sup>は、FIAラインに装着した陽イオン交換樹脂で鉄と妨害イオンを除去した後、直接ICPへ、又、Jin<sup>33)</sup>は、これにさらに陰イオン交換樹脂カラムでホウ素を吸着濃縮する方法を開発し、鉄鋼試料に応用している。Cook<sup>34)</sup>は活性アルミナをラインに組み入れてホウ素及びオキソニウムイオンの濃縮、溶離を行った。

ICP-MSのFIAは、特に鉄鋼分析における報告が顕著である。Coedo<sup>35)36)</sup>は鉄鋼試料を混酸、高圧下で処理したものを直接、あるいはアセチルアセトン-クロロホルムを用いた溶媒抽出でマトリックスを除去したものを、FIAを用いてICP-MSへ導入し、ppmレベルのホウ素を定量した。

#### 5. おわりに

ホウ素はどこにも存在している元素である。微量ホウ素の分析にあたっては、水や試薬中の不純物として、あるいは操作中の容器などから混入するホウ素に充分注意する必要がある。又、加熱濃縮時の揮発による損失に対しても配慮が必要である。

ホウ素の分析は、今後ますます重要になってくると考えられる。決定的な分析手段がなく難しい分析ゆえに、それだけFIAの長所が生かされやすい分野だと思う。今後のホウ素のFIAの発展に期待したい。

#### 文献

- 1) G. Ostling: *Anal. Chim. Acta*, **78**, 507 (1975).
- 2) P. Huithe, L. Uppstrom, G. Ostling: *Anal. Chim. Acta*, **51**, 31 (1970).
- 3) L. J. Lionnel: *Analyst* (London), **95**, 194 (1970).
- 4) P. D. Goulden, Y. P. Kakar: *Water Res.*, **10**, 491 (1976).

- 5) R. Capelle: *Anal. Chim. Acta*, **24**, 555 (1961).
- 6) W. D. Basson, R. G. Bohmer, D. A. Stanton: *Analyst* (London), **94**, 1135 (1969).
- 7) R. A. Edwards: *Analyst* (London), **105**, 139 (1980).
- 8) D. L. Harp: *Anal. Chim. Acta*, **346**, 373 (1997).
- 9) F. J. Krug, J. Mortatti, L. C. R. Pessenda, E. A. G. Zagatto, H. Bergamin F: *Anal. Chim. Acta*, **125**, 29 (1981).
- 10) M. A. Z. Arruda, E. A. G. Zagatto: *Anal. Chim. Acta*, **199**, 137(1987).
- 11) A. R. A. Nogueira, S. M. B. Brienza, E. A. G. Zagatto, J. L. F. Costa Lima, A. N. Araujo: *Anal. Chim. Acta*, **276**, 121(1993).
- 12) D. A. Whitman, G. D. Christian, J. Ruzicka: *Analyst* (London), **113**, 1821 (1988).
- 13) 野瀬和子, 善木道雄, 下石靖昭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 351 (1993).
- 14) 西岡 洋, 佐井規雄, 熊谷 哲, 永広 徹, 上杉勝弥: 日本海水学会誌, **46**, 391 (1992).
- 15) P. Carrero, J. L. Burguera, M. Burguera, C. Rivas: *Talanta*, **40**, 1967 (1993).
- 16) I. Sekerka, J. F. Lechner: *Anal. Chim. Acta*, **234**, 199 (1990).
- 17) D. Chen, F. Lazaro, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel: *Anal. Chim. Acta*, **226**, 221 (1989).
- 18) E. L. Perez, A. Rios, M. Valcarcel: *Anal. Chem.*, **69**, 91 (1997).
- 19) 桐榮恭二, 本水昌二, 大島光子, 小野田 稔: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 344 (1986).
- 20) T. Lussier, R. Gilbert, J. Hubert: *Anal. Chem.*, **64**, 2201 (1992).
- 21) K. Nose, M. Zenki: *Analyst* (London), **116**, 711 (1991).
- 22) 本水昌二, 大島光子, 桐榮恭二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 458 (1983).
- 23) S. Motomizu, M. Oshima, Z. Jun: *Anal. Chim. Acta*, **251**, 269 (1991).
- 24) N.Chimpalee, D. Chimpalee, B. Boonyanitchayakul, D. T. Burns: *Anal. Chim. Acta*, **282**, 643 (1993).
- 25) C. C. Blanco, A. G. Campana, F. A. Barrero, M. R. Ceba: *Anal. Chim. Acta*, **283**, 213 (1993).
- 26) E.A.G. Zagatto, F. J. Krug, H. Bergamin F, S. S. Jorgensen, B. F. Reis: *Anal. Chim. Acta*, **104**, 279 (1979).
- 27) J. F. Tyson: *Analyst* (London), **110**, 419(1985).
- 28) R. N. Sah, P. H. Brown: *Microchem. J.*, **56**, 285 (1997).
- 29) P. L. Kempster, H. R. van Vliet, J. F. van Staden: *Anal. Chim. Acta*, **218**, 69(1989).
- 30) 高橋保夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 693 (1987).
- 31) D. R. Anderson, C. W. McLeod: *Anal. Proc.*, **25**, 67 (1988).
- 32) H. N. Wang, Y. Chen, J. Wang: *Microchem. J.*, **53**, 88 (1996).
- 33) Q. Jin, H. Q. Zhang, F. Liang, W. J. Yang, H. Q. Jin: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 331 (1996).
- 34) I. G. Cook, C. W. Mcleod, P. J. Worsfold: *Anal. Proc.*, **23**, 5 (1986).
- 35) A. G. Coedo, T. D. Lopez: *ISIJ Int.*, **34**, 997 (1994).
- 36) A. G. Coede, T. Dorado, B. J. Fernandez, F. J. Alguacil: *Anal. Chem.*, **68**, 991 (1996).