

H306

排水中のホウフッ化物イオン管理のための簡易計測

(電中研) ○大山聖一*・正木浩幸・佐藤一男

1. 緒言

プロセス排水中のホウ素は主にホウ酸 (H_3BO_3) やテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) として存在する。 BF_4^- は排水のホウ素濃度とフッ素濃度に寄与するため、専用の分解槽で分解し、生成したフッ化物イオン (F^-)をフッ化物塩として排水から除去する場合がある。 B F_4^- の分解¹⁾を効率よく行い、排水規制項目のホウ素とフッ素を管理するためには、全ホウ素濃度だけでなく、 BF_4^- を簡易・迅速に定量する必要がある。

2. 実験

BF_4^- 濃度の簡易計測法として、自動測定機とフローセルを用いる二つの方法を検討した。自動測定機による BF_4^- の簡易定量には、電中研と東亜ディーケーケー (株) が共同開発したオンラインホウ素モニター XBS-200²⁾を用いた。 BF_4^- とFのコンパクト・フロー計測では、東亜ディーケーケー (株) の電極とフローセルを用いた。 BF_4^- 測定には液体膜型 BF_4^- イオン電極 (7461L) と比較電極 (4401L) を、F測定には固体膜型フッ化物イオン電極 (F-2021) を用い、それぞれ専用のフローセルに装着した。

3. 結果と考察

(1) 自動測定機による BF_4^- の簡易定量

オンラインホウ素モニターは、 BF_4^- イオン電極を用いてプロセス排水の全ホウ素濃度を計測する。計測原理は試料中のホウ素化合物に対して過剰量のフッ素源 (NaF) を添加して BF_4^- に変換し、これをイオン電極で定量するものである。計測時の BF_4^- 生成反応における BF_4^- 濃度の経時変化プロファイルを解析することにより、試料のホウ素濃度を BF_4^- と BF_4^- 以外の形態に分別することができる (図 1)。これを検証するため、 H_3BO_3 と BF_4^- の混合試料を計測したところ、多くの試料において、真値に対する偏差 10%以下、相対標準偏差 5%以下で BF_4^- 濃度

を計測することができた (表1)。計測に要する時間は 20 分以下であり、既存の吸光光度法やイオンクロマトグラフ法に比べて簡易かつ迅速に BF_4^- を定量できた。

(2) BF_4^- とFのコンパクト・フロー計測

排水中の BF_4^- とFを同時分析するため、 BF_4^- イオン電極とFイオン電極をコンパクトなフロー・セルに組み込んだ計測システムを構築した。本システムでは、0~100 mg/Lの BF_4^- とFを 10 分以内に再現性よく計測することができた。 BF_4^- およびFを標準添加した脱硫排水を計測したところ、イオンクロマトグラフ法と高い相関が得られ、 BF_4^- 管理のための簡易計測システムとして実用可能であることがわかった (表 2)。

1) BF_4^- の分解反応: $BF_4^- + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4F^- + 3H^+$

2) S. Ohyama et al., *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4119 (2009).

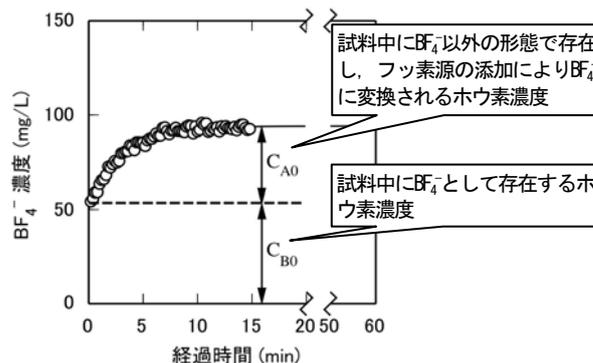


図 1 自動測定機による BF_4^- の簡易定量の原理

表 1 ホウ素の簡易形態別分析

試料	ホウ素モニター測定値 (mg/L)		
	全ホウ素	BF_4^- 以外	BF_4^-
100 mg/L H_3BO_3	97.1	99.9	-2.8 (2.6)
70 mg/L H_3BO_3 + 30 mg/L Na BF_4	90.8	63.4	27.4 (1.6)
50 mg/L H_3BO_3 + 50 mg/L Na BF_4	94.3	44.2	50.1 (2.6)
30 mg/L H_3BO_3 + 70 mg/L Na BF_4	95.8	26.1	69.7 (2.8)
100 mg/L Na BF_4	99	8.2	90.8 (4.5)

計測3回の平均値。括弧内は相対標準偏差(%)。

* sei@criepi.denken.or.jp

表 2 脱硫排水中の BF_4^- とFのコンパクト・フロー計測

試料	測定項目 測定方法	従来法			コンパクト・フロー計測	
		全ホウ素 ICP-AES	BF_4^- イオンクロマト	F イオンクロマト	BF_4^- イオン電極	F イオン電極
脱硫排水		89.4	ND	5.4	0.2 (14.6)	6.0 (0.1)
脱硫排水 + BF_4^- (50 mg/L) 標準添加		138	47.7	8.2	47.2 (0.2)	9.2 (0.5)
脱硫排水 + F (50 mg/L) 標準添加		85.7	ND	26.0	0.2 (0.7)	27.8 (1.8)
脱硫排水 + BF_4^- (50 mg/L) + F (50 mg/L) 標準添加		131.5	50.2	35.7	49.9 (1.7)	24.9 (0.3)

* 濃度の単位はmg/L。コンパクト・フロー計測は平均濃度 (n=2)。括弧内は相対標準偏差(%)。NDは検出限界以下。