

ほう酸ナトリウム（四ホウ酸二ナトリウム十水和物に限る）の  
測定・分析手法に関する検討結果報告書

令和 3 年 3 月 8 日

測定手法等検討分科会

## 目次

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	1
3. 捕集および分析条件.....	1
3-1. 試薬.....	2
3-2. 捕集材および吸引ポンプ.....	2
3-3. サンプリング.....	2
3-4. 試料調製.....	2
3-5. 分析機器.....	2
4. ブランク.....	3
5. 破過.....	3
6. 検量線.....	3
7. 装置の検出下限値および定量下限値.....	3
8. 気中濃度の検出下限値および定量下限値.....	4
9. 抽出率.....	4
10. 保存安定性.....	5
11. 回収率試験（通気性試験）.....	6
12. まとめ.....	6
13. 検討機関.....	6
14. 参考文献.....	6

## 1. はじめに

四ホウ酸二ナトリウム十水和物の物理化学的性状を示す<sup>1)</sup> (表1)。

表1 四ホウ酸二ナトリウム十水和物の物理化学的性状

CAS No.	1303-96-4	
別名	ホウ酸ナトリウム十水和物、ホウ酸塩、ボラックス	
用途	ほうろう鉄器、ガラス、陶磁器、金属ろう付、皮なめし、捺染、防腐剤、医薬品、化粧品、熱処理材、写真、顔料、乾燥剤、硬水軟化剤、不凍液原料、コンデンサー用化成原料	
構造式	$B_4O_7Na_{10} \cdot 10H_2O$	
分子量	381.37	
物性	比重	1.7 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
	沸点	320 °C
	融点	75 °C
	蒸気圧	データなし
	形状	白色結晶または結晶性粉末
許容濃度等	日本産衛学会	未設定
	ACGIH (TLV-TWA)	2 mg/m <sup>3</sup> (2004) (I)

## 2. 文献調査

四ホウ酸二ナトリウム十水和物の測定分析手法に関する文献を表2に示す。

表2 四ホウ酸二ナトリウム十水和物の測定分析手法に関する文献

出典	捕集方法	吸収液	測定範囲	分析方法
中央労働災害防止協会 ジボラン分析測定法に 関する検討報告書 <sup>2)</sup>	液体捕集法	超純水	0.01~2 mg/L	ICP-OES

四ホウ酸二ナトリウム十水和物の測定分析手法についての文献は見つけられなかったが、過去に本分科会でジボランの測定分析手法について報告を行っており、この手法を参考にして四ホウ酸二ナトリウム十水和物の個人ばく露濃度測定及び作業環境測定手法の検討を行った。なお、本検討ではACGIH (TLV-TWA) の2 mg/m<sup>3</sup>(I)を暫定第二評価値 (E) として、2 mg/m<sup>3</sup> (E) の1/1000~2倍 (0.002~4 mg/m<sup>3</sup>) の濃度範囲における測定分析手法の検討を行った。

## 3. 捕集および分析条件

本検討では上記の物性及び文献を参考にし、ICP発光分光分析装置 (ICP-OES) を用い、四ホウ酸二ナトリウム十水和物中のホウ素をターゲットとして分析する手法で検討を行った。また、PTFEろ紙によるろ過捕集法を採用し、1 %硝酸溶液で抽出操作を行い、抽出率、保存安定性、回収率の確認を行った。

### 3-1. 試薬

四ホウ酸二ナトリウム十水和物（特級）：関東化学株式会社

ホウ素標準液（ホウ素水溶液） JCSS 1000 mg/L：関東化学株式会社

テルル標準液 1000 mg/L：関東化学株式会社

硝酸60 %有害金属測定用：富士フィルム和光純薬株式会社

（超純水で100倍希釈した際、ホウ素のブランクがないことを確認する。）

### 3-2. 捕集材および吸引ポンプ

捕集ろ紙：PTFEろ紙 PF020 ADVANTEC社製

（ポンチで直径25 mmにくり抜いて使用する）

吸引ポンプ：Σ500N 柴田科学株式会社製

### 3-3. サンプルング

PTFEろ紙を装着したIOMサンプラー（Cat.No. 225-70A SKC社製）をΣ500Nに接続してサンプルングを行う。本検討では、四ホウ酸二ナトリウム十水和物のインハラブル粒子を測定の対象としているため、吸引速度を2 L/minとし、個人ばく露濃度測定については480 L（240分間）、作業環境測定については20 L（10分間）の捕集を想定して測定手法の検討を行う。試料採取後のろ紙は、ポリスチレン製のシャーレに移し、デシケータ内で常温（20 °C）保管する。

### 3-4. 試料調製

PTFEろ紙を試料がこぼれないよう内側に折り畳み、10 mLポリスチレン製容器に入れる。これに10 mLの1 %硝酸溶液を加え、手でよく振り混ぜて抽出したものを最終試料液とする。

### 3-5. 分析機器

分析条件を表3に示す。

表3 ICP-OES分析条件

装置	Agilent Technologies 720 ICP
パワー	1.2kW
プラズマフロー	15.0 L/min
補助フロー	1.5 L/min
ネブライザーフロー	0.75 L/min
分析時間	5 s
装置安定化遅延時間	15 s
洗浄時間	10 s
分析回数	3
分析波長	
ホウ素	182.527 nm、182.577 nm、208.889 nm、208.956 nm、 249.678 nm、249.772 nm
テルル	214.282 nm

#### 4. ブランク

1. %硝酸溶液とPTFEろ紙についてブランク試験を行ったところ、ホウ素は検出されず、妨害も確認されなかった。

#### 5. 破過

気中濃度（480 L 中）が  $4 \text{ mg/m}^3$  (2E) となるよう、四ホウ酸二ナトリウム十水和物を  $1,920 \text{ }\mu\text{g}$  添加したろ紙の後ろにブランクろ紙を重ね、 $2 \text{ L/min}$  で 240 分間通気した。その後 3-4. に従い 1 枚目と 2 枚目を別々に調製した試料を分析した。その結果、1 枚目の回収率は 101.5 % で、2 枚目は 0.05 % 未満となり、破過は確認されなかった。

#### 6. 検量線

ホウ素の検量線溶液は、1 %硝酸溶液で調製する。1000 mg/Lのホウ素標準液を10 mLとり、200 mLにメスアップする。そこから5 mL、10 mL、20 mLをとり、それぞれ500 mLにメスアップし、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/Lの検量線溶液を調製する。1 mg/Lの調製溶液から2.5 mL、5 mL、25 mLをとり、それぞれ500 mLにメスアップして0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/Lを調製する。1 mg/Lの調製溶液から25 mLとり、250 mLにメスアップして0.1 mg/Lの検量線溶液を調製する。内部標準液は1000 mg/Lテルル標準液を5倍に希釈して20 mg/Lに調製する。調製したすべての標準液は、速やかに蓋付きポリスチレン製保存容器に移す。検量線を図1に示す。0.01~2 mg/Lのホウ素濃度範囲で、すべての分析波長において相関係数1.0000の良好な直線性が得られた。

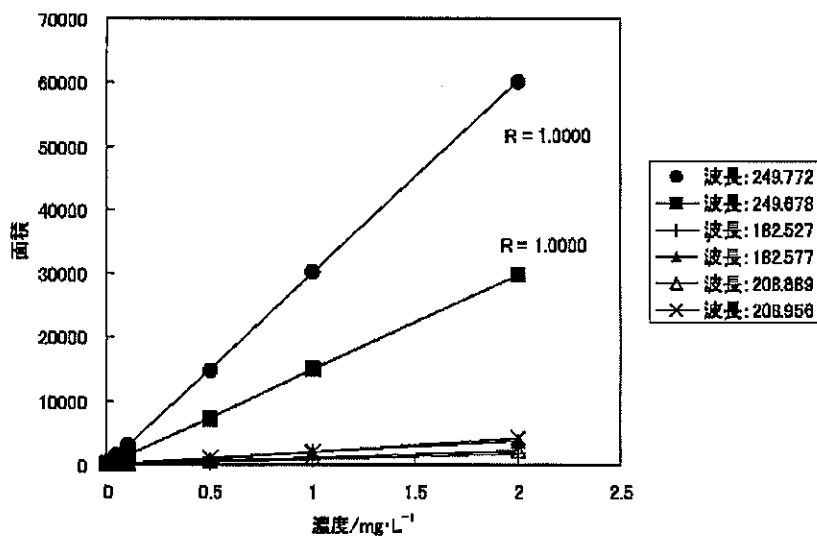


図1 ホウ素検量線(0.01~2mg/L)

#### 7. 装置の検出下限値および定量下限値

0.01 mg/Lを10回繰り返して測定し、その標準偏差の3倍を検出下限値 (LOD)、10 倍を定量下限値 (LOQ) として得られた結果を表4に示す。

表4 装置の検出下限値および定量下限値(ホウ素)

波長 (nm)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	備考
182.527	0.013	0.045	Feの影響受けにくい
182.577	0.0067	0.022	
208.889	0.023	0.078	
208.956	0.010	0.033	Feの影響受けにくい
249.678	0.0026	0.0086	
249.772	0.00065	0.0022	最も強度が高い

その結果、定量波長249.772 nmにおいてホウ素のLODは0.00065 mg/L、LOQは0.0022 mg/Lとなった。

#### 8. 気中濃度の検出下限値および定量下限値

3-4. に従って抽出した場合、そこから計算される四ホウ酸二ナトリウム十水和物の気中濃度を表5に示す。480 L採気時の定量下限値は0.00041 mg/m<sup>3</sup>、20 L採気時の定量下限値は0.0097 mg/m<sup>3</sup>となった。この結果より、個人ばく露濃度測定で1/4878E、作業環境測定で1/206Eまで定量可能である。ただしホウ素検量線の上限が2 mg/Lであるため、四ホウ酸二ナトリウム十水和物の気中濃度が個人ばく露濃度測定で0.36 mg/m<sup>3</sup>、作業環境測定で8.8 mg/m<sup>3</sup>より高濃度の検体は、希釈分析が必要となる。

表5 気中濃度の検出下限値および定量下限値

	気中濃度 (mg/m <sup>3</sup> )			
	採気量20 L		採気量480 L	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
四ホウ酸ナトリウム十水和物	0.0029	0.0097	0.00012	0.00041

※ホウ素濃度(mg/m<sup>3</sup>)から四ホウ酸二ナトリウム十水和物(mg/m<sup>3</sup>)への換算係数=8.820

#### 9. 抽出率

四ホウ酸二ナトリウム十水和物を超純水に溶かし、0.096 mg/mL、0.96 mg/mL、及び38.4 mg/mL の四ホウ酸二ナトリウム十水和物水溶液を調製した。これらを用いて、2 L/min で240分間採気し、10 mL の1%硝酸溶液で抽出したとき、気中濃度(480 L中)が約0.002、0.02、4 mg/m<sup>3</sup> (1/1000E、1/100E、2Eに相当)となるよう、マイクロシリンジを用いてろ紙に四ホウ酸二ナトリウム十水和物をそれぞれ0.96、9.6、1,920 µg添加した。添加作業は約80℃に設定したホットプレート上で行い、水分を速やかに揮散させた。その後2 L/min で10分間通気して一晚デシケーター内で常温(20℃)保存し、3-4. に従い抽出した試料を分析し、抽出率を調べた。結果を表6に示す。

表6 抽出率

設定濃度 (mg/m <sup>3</sup> at 480 L)	単位：%		
	0.002	0.02	4
No.1	102.7	99.9	101.3
No.2	100.8	100.2	100.4
No.3	97.4	100.4	100.2
No.4	94.4	101.1	99.9
No.5	100.8	101.2	99.0
(mean±SD) n=5	99.2 ± 3.3	100.6 ± 0.6	100.2 ± 0.8

結果は、回収率 90 %以上、変動係数 10 %以下となり、良好な結果になった。

#### 10. 保存安定性

抽出率試験と同様に、気中濃度 (480 L 中) が 0.002、4 mg/m<sup>3</sup> (1/1000E、2E に相当) となるよう、ろ紙に四ホウ酸二ナトリウム十水和物をそれぞれ 0.96、1,920 µg 添加した。添加方法は抽出率試験と同様の操作で行った。その後 2 L/min で 10 分間通気して、デシケーター内で 0、1、3、5 日間常温(20 °C)保存し、3-4. に従い抽出した試料を分析し、保存安定性を調べた。保存 0 日間の回収率を 100 %とし、以降の回収率を求めた。結果を表 7 に示す。

表7 保存安定性

設定濃度(mg/m <sup>3</sup> at 480 L)	単位：%	
	0.002	4
0 日間	No.1	101.0
	No.2	98.5
	No.3	100.5
	(mean±SD) n=3	100.0 ± 1.4
1 日間	No.1	100.8
	No.2	103.0
	No.3	102.7
	(mean±SD) n=3	102.1 ± 1.2
3 日間	No.1	100.2
	No.2	99.7
	No.3	100.5
	(mean±SD) n=3	100.1 ± 0.4
5 日間	No.1	99.4
	No.2	101.2
	No.3	100.0
	(mean±SD) n=3	100.2 ± 0.9

保存安定性試験においても、5 日後までは回収率 90 %以上、変動係数は 10 %以下となった。

### 1.1. 回収率試験 (通気性試験)

抽出率試験と同様に、気中濃度 (480 L 中) が 0.002、0.02、4 mg/m<sup>3</sup> (1/1000E、1/100E、2E に相当) となるよう、ろ紙に四ホウ酸二ナトリウム十水和物をそれぞれ 0.96、9.6、1,920 µg 添加した。添加方法は抽出率試験と同様の操作で行った。その後、2 L/min で 240 分間通気して、3-4. に従い抽出した試料を分析し、回収率を調べた。結果を表 8 に示す。

表 8 回収率(通気性)

設定濃度 (mg/m <sup>3</sup> at 480 L)	0.002	0.02	4
No.1	89.9	102.7	101.2
No.2	90.4	101.7	102.7
No.3	89.5	100.5	101.3
No.4	91.1	100.5	101.2
No.5	92.1	99.3	101.2
(mean±SD) n=5	90.6 ± 1.1	100.9 ± 1.3	101.5 ± 0.6

単位: %  
18.0±0.5 °C 50±5 %

1/1000E の回収率は 90 % 程度であったが、他は 100 % 程度の回収率が得られ、良好な結果を得ることができた。また、ばらつきも小さく安定した結果となった。

### 1.2. まとめ

ICP-OES 法を用いて測定を実施したところ、検量線は 0.01~2 mg/L のホウ素濃度範囲で、すべての測定波長において相関係数 1.0000 の良好な直線性が得られた。この範囲より高濃度の検体については希釈分析する。

定量波長 249.772 nm においてホウ素の定量下限 (LOQ) は 0.0022 mg/L となった。480 L 及び 20 L 採気時の四ホウ酸二ナトリウム十水和物の気中濃度定量下限値は、個人ばく露濃度測定で 1/4878E まで、作業環境測定で 1/206E まで定量が可能である。

また、PTFE ろ紙によるろ過捕集、1 % 硝酸溶液抽出による抽出率、保存安定性試験においていずれも回収率 90 % 以上と良好であり、捕集後常温(20 °C)保存で 5 日間安定であることを確認した。

通気安定性試験においても、回収率 90 % 以上と良好な結果を得ることができた。

### 1.3. 検討機関



### 1.4. 参考文献

- 1) 職場のあんぜんサイト 四ホウ酸ナトリウム十水和物
- 2) 中央労働災害防止協会「ジボラン分析測定法に関する検討報告書」(2013年度)



(別紙) ほう酸ナトリウム (四ほう酸二ナトリウム十水和物に限る) 標準測定分析法

化学式: $B_4O_7Na_{12} \cdot 10H_2O$	分子量: 381.37	CASNo: 1303-96-4
許容濃度等: ACGIH: TLV-TWA 2 mg/m <sup>3</sup> (I) (2004)	物性等 沸点: 320 °C 融点: 75 °C 蒸気圧: データなし 形状: 白色結晶または結晶性粉末	
別名: ほう酸ナトリウム十水和物、ほう酸塩、ボラックス		
サンプリング		分析
サンプラー: PTFE フィルター PF020 (ADVANTEC 社製) 捕集サンプラー: IOM サンプラー (SKC 社) サンプリング流量: 2 L/min サンプリング時間: 240 min (480 L) 保存性: 常温 (20 °C) で少なくとも 5 日間保存可能であることを確認。 ブランク: 検出せず		分析方法: ICP 発光分光分析法 (ICP-OES) 抽出: 1 % 硝酸 10 mL 機器: Agilent Technologies 720 ICP 標準物質: ホウ素標準液 測定波長: 249.772 nm 内部標準物質: テルル標準液 (20 mg/L になるように調整する) 測定波長: 214.282 nm
精度		検量線: 内部標準法
抽出率; 添加量 0.96 µg の場合 99.2 % 9.6 µg の場合 100.6 % 1,920 µg の場合 100.2 % 回収率; 添加量 0.96 µg の場合 90.6 % (4 時間) 9.6 µg の場合 100.9 % 1,920 µg の場合 101.5 % 定量下限 (10SD) 0.0022 mg/L 0.00041 mg/m <sup>3</sup> 1/4878E*(採気量; 480 L) 0.0097 mg/m <sup>3</sup> 1/206E*(採気量; 20 L) ※: E=1 ppm (ACGIH TLV-TWA) とした場合 検出下限 (3SD) 0.00065 mg/L 0.00012 mg/m <sup>3</sup> (採気量; 480 L) 0.0029 mg/m <sup>3</sup> (採気量; 20 L)		0.005 mg/L 0.01 mg/L 0.05 mg/L 0.1 mg/L 0.5 mg/L 1 mg/L 2 mg/L (以上、ホウ素として)
適用: 個人ばく露濃度測定、作業環境測定		
妨害: ・メモリー効果を抑制するには純水または 1M 硝酸による 5 分以上の洗浄を行う。 ・10 mg/L を超える高濃度試料を測定する恐れがある場合には、予め希釈して濃度チェック測定を行うとよい。 ・本法が全ホウ素を定量するため、その他ボロン化合物との濃度の分別については、作業場における化学物質の使用状況を考慮して決定する。なお、ほう酸またはその他のホウ素化合物などについては考慮する必要がある。		
文献: 1) 職場のあんぜんサイト: 化学物質: 四ほう酸ナトリウム(十水和物) 2) 中央労働災害防止協会「ジボラン分析測定法に関する検討報告書」(2013 年度)		

令和 3 年 3 月 8 日

