



Application Note AN-PAN-1063

ラマン分光法によるホウ酸塩および硫酸塩溶液のインライン分析

ホウ素は、自然界ではホウ砂(テトラホウ酸ナトリウム)やその他の酸化物の形で存在する半金属元素です[1]。ホウ酸(H_3BO_3)はホウ砂から生成され、ガラス製造、電子機器、洗剤、食品保存料など、さまざまな産業用途で使用されています[2]。

ホウ酸は、ホウ砂からさまざまなプロセスを経て製造することかてきます。ホウ砂の合成においては、環境への影響が比較的小さいとされる硫酸が主に使用されます。

2021年におけるホウ酸の市場規模は7億652万米ト

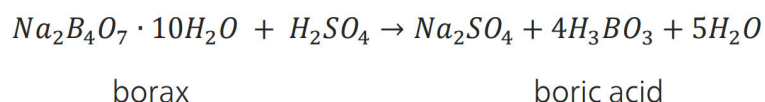
ルと推定されており、2030年までに11億6,989万米トに達すると予測されています[3]。市場の拡大に伴い、よりコスト効率に優れ、かつ環境に配慮した製造プロセスの必要性も高まっています。

本プロセスアプリケーションノートでは、メトローム プロセス アナリティクスのプロセス開発向け単一チャンネルラマン機器であるPTRamが、低濃度(100 mg/L未満)のホウ酸および硫酸ナトリウム溶液をインラインで測定する際に優れた性能を発揮することを示しています。

はじめに

ホウ砂からホウ酸を製造する方法には、いくつかの手法があります。これらのプロセスの中には、硝酸や塩素酸のような強酸を使用するものもありますか、これらの薬品を用いた場合、装置の消耗が大きく

、製造コストが高くなる傾向にあります。その中でも、硫酸は環境負荷が最も小さいとされており、主に使用されています(反応式1)。



反応式 1. ホウ酸は、ホウ砂と硫酸との反応によって製造することができます。

ホウ酸製造プラントにおける生産効率の最大化およびコスト削減は、結晶化工程における硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)の化学組成を監視・制御することによって実現可能です(図1を参照)。試薬濃度が設定され

た範囲を外れると、薬品の投与量が適切に管理されず、廃棄物が増加し、結果として製造コストが上昇します。

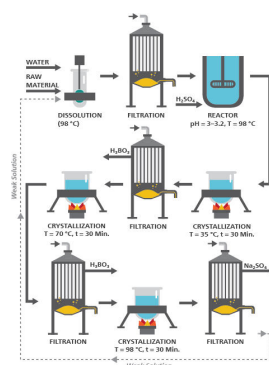


図 1. ホウ砂からホウ酸を製造する工程の模式図 ([4] より引用)

はじめに

定量成分を分離後に重量で測定するために、従来より重量分析法が用いられてきました[5]。この従来法はホウ酸(H_3BO_3)[6]および硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)[7]の濃度モニタリングに利用可能です。しかしながら、実際の運用においては、煩雑なサンプル前処理や手動でのデータ解析が課題となります。加えて、重量分析法はリアルタイムのプロセス情

報を提供できないという欠点があります。

最適なホウ酸製造のためには、複数のハラメータをより安全かつ効率的、そして迅速にモニタリングする必要があります。これを実現する方法として、試薬を使用しない分光分析法(例えばラマン分光法)を用いたインラインプロセス分析が挙げられます。

メトローム フロセス アナリティクスは、PTRamフ

ロセスアナライザー(図2)を提供しており、これによりプロセスから得られる「リアルタイム」のスペクトルデータを参照法(例えば滴定法)と直接比較することが可能です。これにより、分析作業者は簡便で

ありながら不可欠なキャリブレーションモデルを作成でき、ホウ酸製造プロセス中に定量結果を得ることが出来ます。



図 2. PTRamアナライザーは、定量的なインラインプロセス分析に適しています。

アプリケーション

使用レーザー波長は785 nmです。本測定では、ホウ酸(H_3BO_3)および硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)の単一塩溶液および混合塩溶液のサンプルを採取しました。キャリブレーションおよびモデリングには、最小限の参照測定のみが必要でした。

ラマン分光法の多くの機能の一つに、物質の同定があります。ほとんどの物質は、鋭く特徴的なピークを示すラマンシグネチャーにより識別可能であり、

これが分子の指紋の役割を果たします。スペクトルには、試料の組成に関する情報だけでなく、その成分の濃度に関する情報も含まれており、濃度はスペクトル強度に比例しています。これらのスペクトルの違いにより、ラマンアナライザーは半導体、食品、医薬品などさまざまな産業で使用される化学物質の識別および確認に優れていると知られています。

測定結果

本測定において、ホウ酸塩および硫酸ナトリウム塩はそれぞれ880 cm⁻¹および993 cm⁻¹に強いラマンハントを示しました(図3)。ホウ酸(H3BO3)および硫酸ナトリウム(Na2SO4)溶液の検出限界(LOD)は、それぞれ15 mg/L(BO33⁻として15 mg/L)および

10 mg/L(SO42⁻として7 mg/L)(表1)でした。これにより、インラインラマン分光法が低濃度分析物においても正確な定量分析を実現できることが明確に示されました。

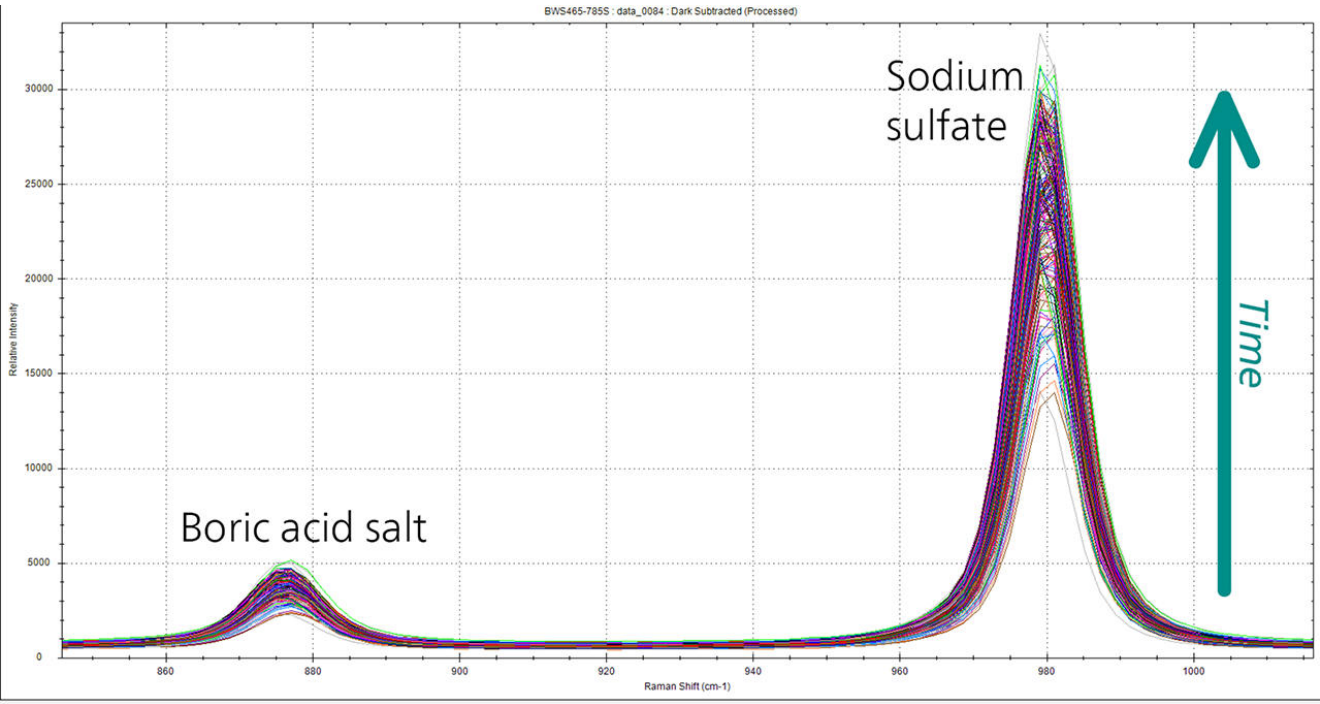


図 3. 反応段階でのラマンスペクトルです。ホウ酸塩（左側）および硫酸ナトリウム（右側）は、明確に識別可能なピークを示しています。

表1. インラインラマン分光法によるホウ酸(H3BO3)および硫酸ナトリウム(Na2SO4)溶液の検出限界(LOD:mg/L)

† Standard Error of Prediction without bias correction; ‡ H3BO3 and Na2SO4, mg/L; * BO33⁻ and SO42⁻, mg/L. st: salt weight. io: ion weight.

分析項目	ファクター	濃度 [mg/L]	SEP [†]	LOD _{st} [‡]	LOD _{io} [*]
H ₃ BO ₃ 溶液	2	0–80	4.6	15.2	14.5
Na ₂ SO ₄ 溶液	2	0–80	3.1	10.2	6.9
H ₃ BO ₃ in 1 g/L Na ₂ SO ₄	2	0–80	10.1	33.3	31.6
Na ₂ SO ₄ in 5 g/L H ₃ BO ₃	2	0–80	3.5	1.6	7.8

結論

結論として、ホウ酸生産におけるホウ酸塩および硫酸塩溶液のインライン分析にラマン分光法を用いることは、非常に大きな利点をもたらします。ホウ酸市場の拡大に伴い、効率的かつ環境に優しい生産プロセスへのニーズが高まっています。ラマン分光法のような試薬不要の分光技術を用いたインライン分

析は、PTRamプロセスアナライザーが示すように、プロセスパラメータをリアルタイムでモニタリングすることを可能にします。特有の分子シグネチャーを識別し、正確な定量結果を提供することで、ラマン分光法はホウ酸生産の最適化に向けた強力な手法となり、従来の方法に伴う課題に対応しています。

生産プロセスにおけるラマン分光法のメリット

- 製品の処理能力、生産の再現性、生産速度、および収益性の向上が期待できます。

- 製造プロセスで起こる化学反応についての理解を深めることができます。



参考文献

1. Boron | Properties, Uses, & Facts | Britannica.
<https://www.britannica.com/science/boron-chemical-element> (accessed 2023-08-21).
2. Boron Mining: Sources And Major Producers | Borates Today.
<https://borates.today/boron-mining-sources-and-major-producers/> (accessed 2023-08-21).
3. Boric Acid Market Size to Worth Around US\$ 1,169.89 Million by 2030.
<https://www.precedenceresearch.com/boric-acid-market> (accessed 2022-07-22).
4. Mergen, A.; Demirhan, M. H.; Bilen, M. Processing of Boric Acid from Borax by a Wet Chemical Method. *Adv. Powder Technol.* **2003**, 14 (3), 279–293.
<https://doi.org/10.1163/15685520360685947>.
5. Gravimetric analysis | Definition, Steps, Types, & Facts | Britannica.
<https://www.britannica.com/science/gravimetric-analysis> (accessed 2023-08-21).
6. Childs, M. P. Quantification of Boric Acid Concentration and Losses Due to Vaporization in the PASTA Facility., Texas A&M University, 2016.
7. Sodium Sulphate for Industrial Use — Determination of Sulphates Content — Calculation Method and Barium Sulphate Gravimetric Method, July 1975.

CONTACT

メトロームジャパン株式会
社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



PTRam Analyzer

PTRam Analyzerは、ラホおよびハイロットフランクにおける製品開発とプロセス開発のために設計されたプロセス開発785 nmラマンアナライザーです。これは、各測定の有効期限を確実に守るためのセルフキャリブレーションと自動性能検証を特徴とする、高性能かつ正確、頑丈で信頼性の高いラマンシステムです。

このシンクルサンプルチャンネルシステムには、ユーザーが自分で交換できるシャフトを有するラホ光ファイバーフローフが含まれています。PTRamは19インチのサンプルラックに取り付け可能です。PTRamはVisionソフトウェアで操作でき、2060 Human Interfaceに接続することかできます。