

マイクロ連続フロー分析法による工業用水中の微量ケイ素連続計測法

後藤 正志^{®*}, 胡 文 志, 石井 大道^{**}

(1989年3月14日受理)

モリブデンブルー吸光光度分析法に基づく工業用水中の微量ケイ素連続計測法の開発を行った。試料、塩酸酸性のモリブデン酸アンモニウム溶液及びシュウ酸を含む4-アミノ-3-ヒドロキシ-1-ナフタレンスルホン酸溶液をペリスタ型ポンプによって各約75 $\mu\text{l}/\text{min}$ の流量で連続的に吸引し送液する。まず、試料をモリブデン酸試薬と合流させ、23°Cの恒温槽中に設置した反応管中へ導き、モリブドケイ酸を形成させる。次に、還元試薬と合流させて、モリブデンブルーに変換した後、吸光光度計のフローセル中に導き、815 nmにおける吸光度を連続記録することによって試料中の微量ケイ素を自動計測する。本法を2~2000 ppbの範囲のケイ素を含む試験水の連続モニタリングに応用して良好な結果を得た。

1 緒 言

ケイ素は岩石や土砂の主成分で自然界にはいろいろな形態で多量に存在している。天然水をはじめ血液や尿中にも比較的多量(数十 ppm)に存在し、これらの試料中のケイ素の定量ではあまり高感度な分析法を必要としない。しかし、半導体など先端技術分野の電子工業用水やボイラー、火力発電、原子力産業などの工業用水では要求される水質基準がかなり厳しく、微量のケイ素の定量が必要である。水中のケイ素の定量法としてはFIAによる数多くの方法が研究され報告されている。ケイ素検出法としてはモリブデン酸とのヘテロポリ酸生成に基づく吸光光度法^{1)~10)}、蛍光光度法¹¹⁾、電気分析法¹²⁾¹³⁾及びヘテロポリ酸生成を伴わないICP-AES検出法¹⁴⁾が検討されているが、横山ら²⁾及び本水ら¹⁰⁾の報告以外はppmオーダーのケイ素の定量を目的とし、高感度化はあまり目的とされていない。

ボイラー水(運転中のボイラーの内部を循環している水)中のシリカは非常に悪質なスケールを生成して悪影響を及ぼす。シリカによるスケールは、ほかの成分によるスケールに比べ最も硬くかつ一番熱を通し難く、更にいったん伝熱面に付着生成すると、チューブクリーナー

でも除去し難く、又普通の酸洗いでもこれを取り除くことができない。更にシリカは濃縮されると水に溶解し難くなり泡立ちの原因となる。高圧ボイラーになるほどこの傾向が著しく、ボイラーの給水中のシリカ濃度は最高使用圧力が150 kg/cm^2 を超えるものでは0.02 ppm以下に規制されている。又、循環ボイラーのボイラー水の水質は常に監視し、最高使用圧力が150 kg/cm^2 を超える場合にはシリカ濃度が0.2 ppm以下になるように水質を維持しなければならない。

著者らは排水モニタリングの連続化を目的として、低流量の試薬の流れの中に試料を連続的に注入する“マイクロ連続フロー分析法”に基づく排水中のCOD¹⁵⁾¹⁶⁾、全水銀^{17)~19)}、全窒素²⁰⁾及び全リン²¹⁾²²⁾を完全に連続測定する小型装置を開発した。本研究ではボイラー用水のような水質基準の厳しい工業用水中の微量ケイ素を常時モニターすることを目的として、公定法(JIS K 0101)²³⁾のモリブデンブルー吸光光度法に基づく工業用水中の微量イオン状シリカ連続測定装置の開発を試みた。

2 実 験

2.1 試 薬

モリブデン酸試薬としては公定法²³⁾のモリブデン酸アンモニウム溶液(10 w/v%)と塩酸(1+1)を使用直前に2:1の割合で混合し、純水で約8.8倍に希釈して用いた。還元試薬としては公定法²³⁾のシュウ酸溶液と4-アミノ-3-ヒドロキシ-1-ナフタレンスルホン酸溶液を

* 岐阜薬科大学薬品分析化学教室: 502 岐阜県岐阜市三田洞東5-6-1

** 名古屋大学工学部応用化学教室: 464 愛知県名古屋市中千種区不老町

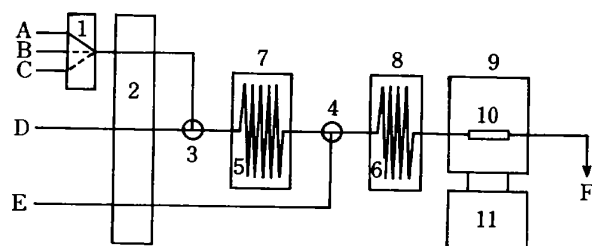


Fig. 1 Schematic diagram of continuous monitoring apparatus of trace silicon in water

1: sample exchange valve; 2: peristaltic pump; 3, 4: mixing joints; 5: reaction tube for formation of molybdosilicic acid; 6: reaction tube for formation of Molybdenum Blue; 7, 8: aluminium block bath; 9: photometer; 10: flow cell (8 μ l); 11: recorder. A: sample; B: blank; C: standard; D: molybdic acid reagent; E: reducing reagent; F: waste

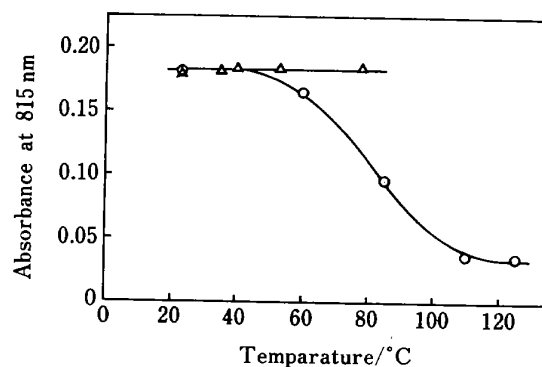


Fig. 2 Effect of reaction temperature

○: molybdosilicic acid formation; △: Molybdenum Blue formation; Si concentration in sample is about 0.8 ppm

使用直前に 3:4 の割合で混合し、純水で約 5.4 倍に希釈して用いた。試薬の調製及び操作には Millipore 製の Milli-Q システムにより精製した純水を用いた。ケイ素標準液としては和光純薬工業製の原子吸光分析用標準液 (1 mg Si/ml) を測定前に純水で希釈して用いた。実際試料としては高速液体クロマトグラフィー用、アミノ酸配列分析用などの種々の目的のために市販されている高純度水を用いた。

2・2 装置及び操作法

マイクロ連続流れを用いる微量ケイ素連続測定装置の概略を Fig. 1 に示す。その標準操作は A の部分から試料、D の部分からモリブデン酸試薬、E の部分から還元試薬をペリスタ型ポンプ (ギルソン製, HP4 型) によって同時にそれぞれ約 75 μ l/min の流量で連続的に吸引送液する。まず、試料をモリブデン酸試薬とミキシングジョイントで混合して、アルミニウムブロック製恒温槽 (東京理化学器械製, MG2 型, 23°C) 中に設置したテフロン製ヘテロポリ酸生成反応管 (内径 0.5 mm, 長さ 8 m) の中へ導く。この反応管内には試料と試薬の混合を助けるため直径 0.2 mm, 長さ 8 m の白金線が挿入されている。次に、ヘテロポリ酸生成反応管を出た液はミキシングジョイントによって還元試薬と混合され、アルミニウムブロック製恒温槽 (東京理化学器械製, EMG-1 型, 23°C) 中に設置したテフロン製還元反応管 (内径 0.5 mm, 長さ 5 m) 中に導かれる。還元反応管を出た液は吸光度計 (日本分光製, UVIDEK-100 IV 型) のダイフロン製フローセル (光路長 10 mm, 体積 8 μ l) を経て F の部分から排出される。この際、吸光度計

の波長を 815 nm に設定しておきモリブデンプルーに基づく吸光度をレコーダー (横河電機製, 3056 型) 上に連続記録することによって試料水中のイオン状シリカを連続的に測定する。

なお、試料水、標準溶液及び純水の切り換えはバルブ (Reodyne 製, テフロンバルブ 5011 型) を用いて行えるようにした。

3 結果及び考察

3・1 反応条件の検討

本検討は、試料、モリブデン酸試薬及び還元試薬の流量比を 1:1:1 と固定して、ヘテロポリ酸生成反応管中でのモリブデン酸試薬の濃度及び還元反応管中での還元試薬の濃度が公定法での値と同程度になるように各試薬を調製して行った。還元反応管の温度を 23°C と一定に保ち、ヘテロポリ酸生成反応管の温度を変化させた場合、及び逆にヘテロポリ酸生成反応管の温度を 23°C と一定に保ち、還元反応管の温度を変化させた場合についての各反応温度のケイ素検出に及ぼす影響を Fig. 2 に示す。なお、この際のヘテロポリ酸生成反応時間及び還元反応時間はそれぞれ約 8.8 min 及び約 4.4 min であった。モリブデンプルーに基づく吸光度はヘテロポリ酸生成反応温度が室温から約 40°C までは一定値を示し、反応温度が高くなるとともに減少し、85°C では室温の場合と比べて約 1/2, 110°C では約 1/5 となった。

このことはイオン状シリカのモリブデン酸試薬とのヘテロポリ酸生成反応は室温で完全に進行し、反応温度が高くなるとヘテロポリ酸自身の構造変化やシリカの重合反応が進むためであろうと考えられる。また、モリブデンプルーに基づく吸光度は 20~80°C の温度範囲で還元反応温度に関係なくほぼ一定値を示した。

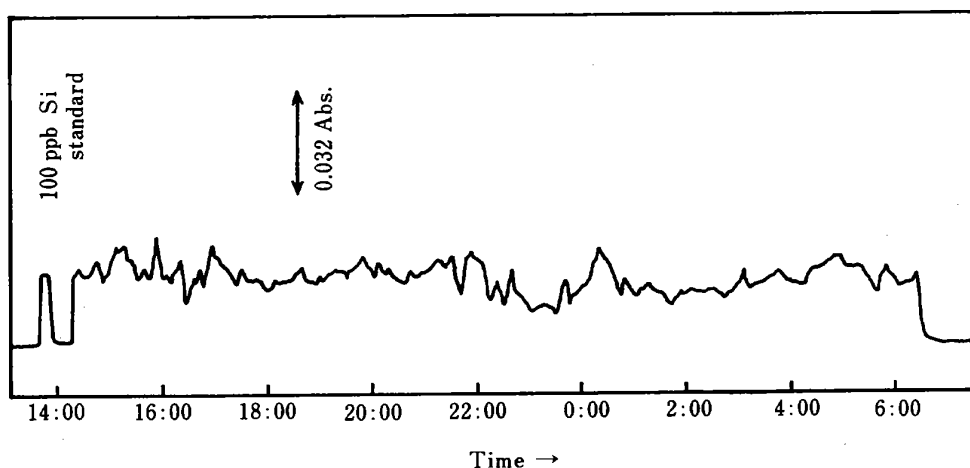


Fig. 3 Continuous monitoring of trace silicon in wastewater

Sample: wastewater from chemical laboratories diluted to about 161 times with pure water

以上のことから, ヘテロポリ酸生成反応及び還元反応の温度としていずれも室温 (23°C) を採用することにした。

3・2 検量線, 感度, 精度, 応答速度

試料切換バルブにより任意の時間標準溶液を純水と交互に吸引サンプリングして本装置の応答を調べた。その結果, サンプリング時間の変化, つまり試料水の注入量の変化によって, フローインジェクション分析の領域から連続フロー分析の領域である定常状態に移行する様子が明らかになり, 約 7 分間のサンプリング時間 (試料注入量約 0.5 ml) 以上で吸光度のピーク高さが一定となることが分った。約 10 分間のサンプリング時間でケイ素として 1~10000 ppb の標準溶液についての応答を調べた。その結果, 試料吸引後約 16 分間で応答が出始め, 約 4 分間で定常値となり, この定常吸光度とケイ素濃度の間には 2000 ppb まで良好な比例関係が成立した。本法におけるケイ素の検出限界は約 1.6 ppb ($S/N=3$) であり, 100 ppb レベルの測定に対する相対標準偏差は $\pm 1.4\%$ ($n=8$) であった。

3・3 妨害物質の影響

共存元素の中でケイ素測定の妨害になる可能性のある物質には, モリブデン酸とヘテロポリ酸を形成する P(V), W(VI), As(V), V(V) などが挙げられる。一般に工業用水中にはこれらの元素はほとんど存在しないので, 工業用水中のシリカを定量する場合には問題にならないと考えられる。しかし, ボイラー水の場合にはカルシウム塩類のような硬度成分によるスケール生成を防止

するために, 高圧ボイラーではリン酸イオンをその濃度が常に 0.3~3.0 ppm になるように添加することが行われている。そこで本法によるシリカ定量に及ぼすリン酸イオンの影響を調べた。その結果, 本法ではリン酸イオンのマスキング剤として還元試薬中にシュウ酸が添加されていることから, 200 ppb ケイ素定量に対してリンが 100 倍量 (20 ppm) 存在しても約 1.5% の正の誤差を生じるにすぎないことが分かった。

3・4 高純度水中の微量ケイ素定量への応用

純水, 一般用蒸留水, アミノ酸配列分析用蒸留水, 液体クロマトグラフィー用蒸留水及び無菌水 (蒸留-イオ

Table 1 Comparison between the proposed method and JIS method for the determination of silicon in various reagent waters

Sample	Concentration of Si, ppb	
	Proposed method	JIS method
Pure water ^{a)}	31	30
Distilled water for general use ^{a)}	<1	<1
Distilled water for amino acid sequencing analysis ^{a)}	186	190
Distilled water for liquid chromatography ^{a)}	11	10
Sterile distilled-deionized water ^{b)}	620	625

a) from Wako pure chemical industries, Ltd. b) from Whittaker M. A. Bioproducts, Inc.

ン交換水)として市販されている高純度水中のケイ素定量を本法によって行った結果を Table 1 に示す。なお、Table 1 には同一試料について公定法の手分析により得られた結果を比較のために示してある。このように、高純度水といっても使用目的によってケイ素含有量には大きな差異があることが分かった。又、本法による分析値は公定法の手分析による値と非常によく一致し、本法は微量ケイ素の自動測定法として有効であることが立証された。

3・5 微量ケイ素の連続モニタリングへの応用

大学の化学系実験室排水及び純水をペリスタ型ポンプを用いて 1:160 の流量比で連続的に吸引送液し、ミキシングジョイントによって合流させシリカ濃度の低い実際試料を模擬的に調製した。この試料の一部分を本装置に連続的に注入することによって、排水中の微量ケイ素の濃度変化を完全に連続計測した例を Fig. 3 に示す。ケイ素濃度が約 50~150 ppb の間で刻々と変化している様子がよく把握できる。測定開始前後に純水及び 100 ppb Si 標準溶液を注入して本装置の連続運転に対する安定性を調べた結果、少なくとも 1 日単位では十分安定に作動することが立証された。

本法は公定法の手分析及び従来の FIA に基づく方法に比べて、完全に連続的に微量ケイ素を測定できる特長がある。又、試料、モリブデン酸試薬及び還元試薬の流量としてそれぞれ約 75 $\mu\text{l}/\text{min}$ と従来の FIA の約 1/10 以下の低流量を用いるので、経済的である。以上の観点から、本法はボイラー水のような高純度が要求される水中の微量シリカの水質管理に極めて有効であると考えられる。

文 献

- 1) 平井幸雄, 横山拓史, 与座範政, 樽谷俊和, 大橋茂: 分析化学, **30**, 350 (1981).
- 2) T. Yokoyama, Y. Hirai, N. Yoza, T. Tarutani, S. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3477 (1982).
- 3) J. Thomsen, K. S. Johnson, R. L. Petty: *Anal. Chem.*, **55**, 2378 (1983).
- 4) K. Ogata, S. Soma, I. Koshiishi, S. Tanabe, T. Imanari: *Bunseki Kagaku*, **33**, E535 (1984).
- 5) R. Kuroda, I. Ida, H. Kimura: *Talanta*, **32**, 353 (1985).
- 6) 横山拓史, 樽谷俊和: *J. Flow Injec. Anal.*, **2**, 30 (1985).
- 7) O. K. Borggaard, S. S. Jorgensen: *Analyst* (London), **110**, 177 (1985).
- 8) 成澤芳男, 橋本隆寛: *J. Flow Injec. Anal.*, **4**, 20

(1987).

- 9) Y. Narusawa: *Anal. Chim. Acta*, **204**, 53 (1988).
- 10) 本水昌二, 是近勝彦: 分析化学, **37**, T115 (1988).
- 11) P. Linares, Luque de Castro, M. Valcarcel: *Anal. Chim. Acta*, **177**, 263 (1985).
- 12) A. G. Fogg, N. K. Bsebsu: *Analyst* (London), **106**, 1288 (1981).
- 13) A. G. Fogg, G. C. Cripps, B. J. Birch: *Analyst* (London), **108**, 1485 (1983).
- 14) Y. Israel, R. M. Barnas: *Anal. Chem.*, **56**, 1188 (1984).
- 15) 後藤正志, 白枝照基, 石井大道: 分析化学, **30**, 403 (1981).
- 16) M. Goto: *TrAC, Trends Anal. Chem.* (Pers Ed), **2**, 92 (1983).
- 17) M. Goto, T. Shibakawa, T. Arita, D. Ishii: *Anal. Chim. Acta*, **140**, 179 (1982).
- 18) M. Goto, S. Kumagai, D. Ishii: *Anal. Sci.*, **4**, 87 (1988).
- 19) M. Goto, E. Munaf, D. Ishii: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **332**, 745 (1988).
- 20) 後藤正志, 室伏重雄, 石井大道: 分析化学, **37**, 47 (1988).
- 21) 後藤正志, 西村真人, 富永隆行, 石井大道: 分析化学, **37**, 52 (1988).
- 22) 後藤正志, 胡文志, 石井大道: 環境科学会誌, **2**, 41 (1989).
- 23) JIS K 0101, 工場排水試験方法 (1986).

☆

Continuous monitoring method of trace silicon in industrial water using continuous micro flow analysis.

Masashi GOTO*, Wenzhi HU and Daido ISHII** (*Gifu Pharmaceutical University, Mitahora-higashi, Gifu-shi, Gifu 502; **Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

A continuous monitoring method was developed for the automatic determination of trace silicon in industrial water, based on the molybdenum blue absorption spectrophotometry. A sample, a molybdic acid reagent and a reducing reagent are continuously pumped with a peristaltic pump at a flow rate of ca. 75 $\mu\text{l}/\text{min}$. The sample is mixed with the molybdic acid reagent in a mixing joint and then introduced into a reaction tube made of Teflon tubing (0.5 mm inner diameter, 8 m length) in an aluminium block bath at 23°C, in which the molybdosilicic acid is formed. A platinum wire with a diameter of 0.2 mm is inserted into the reaction tube to assist the mixing of sample with reagent. The stream from the reaction tube is mixed with a stream of the reducing reagent to form the molybdenum blue, which is then introduced into a flow cell (10 mm light pass length, 8 μl volume) of a spectrophotometer. The absorbance at 815 nm based on the molybdenum blue is continuously recorded to measure the trace silicon in samples. The method was suc-

cessfully applied to the determination of trace silicon in commercial pure waters and to the continuous monitoring of trace silicon (2~2000 ppb) in water.

(Received March 14, 1989)

Keyword phrases

continuous monitoring method of trace silicon in industrial water; spectrophotometry of silica; molybdenum blue; continuous micro flow analysis.
