

## ノ ー ト

フローインジェクション/吸光光度法による地熱水中の  
全シリカ自動分析システム

竹 中 照 雄\*

(1991年3月15日受理)

## 1 緒 言

地熱水あるいは温泉水中の全溶存シリカ濃度の測定は熱水貯留層の温度を推定したり、蒸気生産設備などでのシリカスケール生成の可能性を評価するうえで重要である。

熱水中のシリカの分析には、モリブドケイ酸錯体を利用した吸光光度法が用いられており、これを自動化したFIAも幾つか報告されている<sup>1)~4)</sup>。通常、熱水は研究室に持ち帰った後分析するため、試料中には時間とともに発色反応にあずからないポリケイ酸が増加する。全シリカ分析の際には、アルカリによってポリケイ酸を分解し試料中のすべてのシリカをイオン状シリカに変える必要がある<sup>5)</sup>。報告されているFIA自動分析システムでは、この分解処理をバッチ式で行っている。そこで今回、アルカリ試薬によるポリケイ酸の分解工程をも同一システムに組み込んだFIAによる全シリカ自動分析法を確立したので報告する。

## 2 実 験

## 2・1 装 置

FIAの流路系をFig. 1に示す。FIA装置は日立製K-1000で、検出器は同社製の8 $\mu$ l LC用フローセル付き自記分光光度計UV-3200である。本検討のためFIA本体のポンプを独立可変系に改造して用いた。

キャリアー(蒸留水)と発色試薬は、プランジャーポンプによってそれぞれ、1.3 ml/minと0.6 ml/minで送液される。試料とアルカリ分解試薬は十六方バルブを介して20 $\mu$ lと200 $\mu$ lがそれぞれキャリアーの中にサンドイッチ状に注入される。流路中でアルカリ分解試薬と混合された試料は、145 $^{\circ}$ Cにコントロールされた恒温槽中

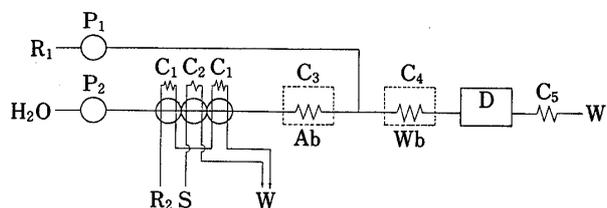


Fig. 1 Schematic diagram of automated flow injection system

R<sub>1</sub>: 1% ammonium molybdate and 0.3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; R<sub>2</sub>: 0.1 M sodium hydroxide; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>: pump (P<sub>1</sub>: 0.6 ml/min, P<sub>2</sub>: 1.3 ml/min); S: sample; W: waste; C<sub>1</sub>: alkaline reagent tubing (1 m); C<sub>2</sub>: sample tubing (0.2 m); C<sub>3</sub>: polymer decomposition tubing (10 m); C<sub>4</sub>: reaction tubing (2.5 m); C<sub>5</sub>: back pressure tubing (5 m); Ab: air bath (145 $^{\circ}$ C), Wb: water bath (90 $^{\circ}$ C); D: spectrophotometer (400 nm)

の10 m (内径 0.5 mm) のテフロン反応管内を通過する。この間に、試料中に溶存するポリケイ酸はモノマーなどの低分子状態にまで分解された後、発色試薬と混合される。発色反応は90 $^{\circ}$ Cの水浴中に浸した2.5 m (内径 0.5 mm) のテフロン管中で行われ、その後、400 nmにおける吸光度を分光光度計により測定した。

## 2・2 試薬及び試料

発色試薬のモリブデン酸アンモニウム溶液はJIS法に従って調製した1%溶液に更に硫酸を加えて全体の硫酸濃度を0.3 Mとしたものを使用の都度調製して用いた。アルカリ分解液は、0.1 Mの水酸化ナトリウム溶液を用いた。実験に用いた試薬類はすべて市販の特級品である。ケイ酸標準試料は原子吸光用標準溶液(関東化学製)のほか、触媒化成製コロイダルシリカSI-500(20 wt%, 平均粒径: 0.005  $\mu$ m), SI-45p(40 wt%, 平

\* 出光興産(株)新燃料部新燃料研究室: 299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉 1280

均粒径: 0.05  $\mu\text{m}$ ) を適宜希釈して検討に用いた。又分析した実試料は、滝上地区の4本の抗井より採取した地熱水である<sup>6)</sup>。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 アルカリによる分解

予備実験を重ねた結果、分解温度 150°C、アルカリ濃度 0.1 M、キャリアー流量 1 ml/min でピークを検出できたので、これらを初期の条件として各項目についての最適条件を順次検討した。

**3.1.1 分解時間** JIS 法では 90°C の条件でシリカポリマーの分解に 20 分を要する。分解温度が高い本システムにおいても、恒温槽内の滞留時間を長くとしたほうが分解はより良く進行する。そこでキャリアー流量を初期条件より低下させ滞留時間を増加させていったところ、0.8 ml/min 以下では系内圧の低下による気泡の発生により測定不能となった。逆にキャリアー流量を増加させていくと、濃度から求めた分解率は上昇していく傾向がみられ、1.2 ml/min から 1.4 ml/min の間で完全分解となり、それ以上の流量では分解時間不足のために分解率は低下した。流量 0.8 ml/min から 1.4 ml/min の間で観測された分解率の上昇は、流量の増加に伴う圧力上昇により、いわゆる加圧分解の状態になりポリマーの分解効率が上昇したためであると考えられる。以後の検討においては最適流量を 1.3 ml/min とした。

**3.1.2 分解温度** 分解温度を 150°C から徐々に下げていったところ、粒径の大きなコロイダルシリカ SI-45p の分解には、140°C 以上の温度が必要であることが明らかになった。実際の熱水中に生じるシリカコロイドの粒径は SI-500 よりも小さく、120°C 程度の分解温度でも十分であるが、市販の粒径の大きなコロイドシリカも分解できる標準分解温度条件として 145°C を選んだ。

**3.1.3 アルカリ濃度** JIS 法によるアルカリ分解処理では炭酸ナトリウム溶液を用いているが、本検討では分解温度が 100°C を超えることや、流路内で行われる硫酸との中和反応に伴う脱 CO<sub>2</sub> を避けるために水酸化ナトリウム溶液を用いた。0.1 M の濃度でポリマーの分解は十分行われるが、あまりアルカリ濃度を上げすぎると、本来、酸性条件下で行われるべきモリブデン酸アンモニウムの発色反応が阻害されるため標準アルカリ分解液濃度は 0.1 M とした。

#### 3.2 発色反応

前述の分解条件をもとに発色試薬添加量について検討

したところ 0.6 ml/min で混合すれば十分であることが分かった。モリブドケイ酸の生成にはモリブデン酸アンモニウム濃度 (%) と硫酸濃度 (N) の関係が 5:1 に近いものが最適とされている<sup>7)</sup>。本法では反応管中での中和反応などがあり、前述の最適条件の試薬を用いても、必ずしも最適な発色条件にはならないことが推察されたため、硫酸濃度を変化させ 50 ppm Si の吸光度より最適感度条件を調べた。その結果、全硫酸濃度が 0.3 M (0.6 N) を超えるとモリブデン酸アンモニウム濃度 1% の条件でピーク高さはほぼ一定となった。酸濃度が高い場合には、発色反応温度を高くすることによって最高呈色に達する時間を短縮できることが知られているため<sup>7)</sup>、本システムにおける発色温度は 90°C を選んだ。

#### 3.3 FIA システムとしての操作性

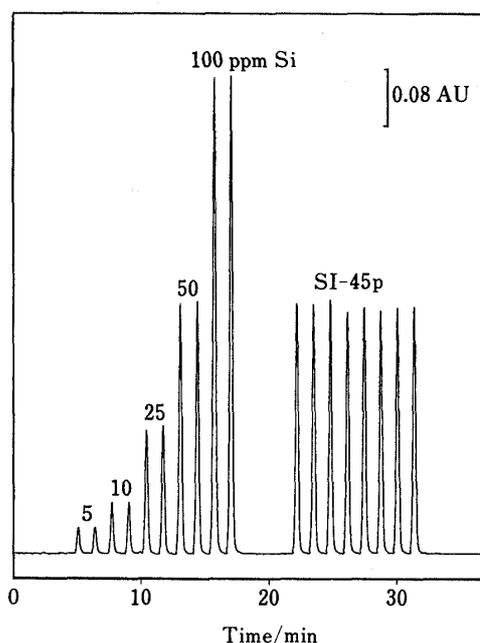
本法のような、長い流路を持ち、かつ高い温度をかける FIA システムでは、長時間連続運転における安定性が重要と言える。145°C に加熱された分解工程における沸騰による気泡の発生を防止するために、検出器のフローセルの後に背圧チューブ (内径 0.25 mm, 長さ 5 m) を装着した。この結果、系内は 8~10 kg/cm<sup>2</sup>G に保たれ気泡の発生が抑制された。又、キャリアー及び発色試薬は使用の都度吸引脱気することで、10 時間程度の連続運転では問題なく安定した測定が可能であった。

#### 3.4 検量線、分析時間、分析感度、精度

スタートさせてからピークを検出するまでの時間は、本システムにおいて最適化された標準条件で約 5 分程度である (Fig. 2)。連続測定を実施した場合、10 試料の分析時間は 20 分以下で、従来法に比べて迅速な分析法と言える。20  $\mu\text{l}$  採取の場合で、検量線は原点を通り 100 ppm Si まで良好な直線性が認められた。この場合の検出限界は 0.15 ppm Si ( $S/N=3$ ) であり、定量限界を検出限界の 3 倍とすると、定量下限は 0.45 ppm Si (SiO<sub>2</sub>: 1 ppm に相当) である。50 ppm Si を用いた場合の分析精度は、 $n=8$  のときの相対標準偏差で 1.5% である。

#### 3.5 実試料の分析

Table 1 に示すとおり、ポリケイ酸はその存在量の多寡にかかわらず完全に分解され、試料中の全シリカ量は正確に定量されている。地熱水に含まれる溶存シリカ量は 1000 ppm を超えることはまれで、熱水試料を 10 倍程度に希釈するだけで十分に使用に耐え得るものと考えられる。



**Fig. 2** FIA profiles for standard silica solutions and colloidal silica (SI-45 p)

Measurement conditions are the same as Fig. 1.

共存成分の影響については、通常の地熱水では問題とならないことが報じられており<sup>3)</sup>、今回の結果においても問題はなかった。JIS法と本法を比較した結果、両者の間には高い相関 ( $r=0.999$ ) が認められた。この値は、アルカリ分解前処理法を組み込んでいないFIA法とJIS法との相関係数  $0.996^{4)}$  と同程度である。本システムを用いることにより、迅速かつ正確な熱水中の全シリカの自動測定が可能であり、今後、地熱井噴出試験の

**Table 1** Total silica concentrations in colloidal silica and geothermal waters obtained by the JIS and the proposed FIA method (ppm)

Sample	JIS	FIA
SI-500	242	239
SI-45p	479	470
TT- 2	No. 1	386
	No. 2	375
TT- 7	No. 1	422
	No. 2	424
TT-10	No. 1	279
	No. 2	243
TT-14	No. 1	622
	No. 2	609

際などの地球化学的モニタリングシステムとしての使用や坑井のシリカスケール生成機構を明らかにするためのシリカコロイドの研究などに利用されよう。

#### 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) 横山拓史, 樽谷俊和: 地熱, **22**, 9 (1985).
- 4) 宮路敏彦, 日比清勝: *J. Flow Inject. Anal.*, **6**, 151 (1989).
- 5) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1989).
- 6) T. Takenaka, S. Furuya: *Geochem. J.*, in press (1991).
- 7) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, 5巻, p. 37 (1976), (共立出版).

☆

#### Automated system for the determination of total silica in geothermal water by flow injection/spectrophotometric method. Teruo TAKENAKA (New Energy Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co. Ltd., 1280, Kami-izumi, Sodegaura-shi, Chiba 299-02)

A new FIA system was developed for the continuous determination of total silica in natural water. The system includes the conversion of polymerized silica into its monomer. A sample (20  $\mu$ l) sandwiched between two 100  $\mu$ l layers of alkaline reagent is introduced into a stream of distilled water at a flow rate of 1.3 ml/min. The polymerized silica in the sample is decomposed to monomer in 10 m Teflon tubing heated in an air bath at 145°C. The sample is merged with a stream of acidic molybdate reagent at a flow rate of 0.6 ml/min, and then is heated at 90°C to produce yellow molybdosilicate. The absorbance of the yellow complex is measured at 400 nm. The silica, ranging from 0.5 to 100 mgSi/l, could be determined at a sampling rate of 30 samples/h. The precision of the method is 1.5% (RSD) for 50 mgSi/l. The flow injection method proposed here was applied to the quantitative analyses of total silica in several geothermal water

and colloidal silica samples. The results obtained by the proposed FIA were in good agreement with those obtained by the conventional method (JIS K 0101).

(Received March 15, 1991)

***Keyword phrases***

automated measurement of total silica; flow injection/spectrophotometric method; geothermal water; colloidal silica.

---