

フローインジェクション分析法によるボイラ水中微量シリカの定量

坪井 知則¹⁾・中村 孝洋¹⁾・米沢 鴻一¹⁾・松倉 亜希子²⁾・本水 昌二³⁾

1) 中国電力(株)技術研究センター：〒739東広島市西条町大字御菌宇384-12

2) 中電環境テクノス(株)：〒739東広島市西条町大字御菌宇384-12

3) 岡山大学理学部化学科：〒700岡山市津島中3-1-1

Flow Injection Analysis for the Determination of
Trace Amounts of Silica in Boiler WaterTomonori Tsuboi¹⁾, Takahiro Nakamura¹⁾, Koichi Yonezawa¹⁾, Akiko Matsukura²⁾, and Shoji Motomizu³⁾

1) The Chugoku Electric Power Co., Inc. Technical Research Center, 384-12, Misonou, Saijo-cho, Higashi-Hiroshima-shi 739

2) Chuden Kankyo Technos Co., Ltd., 384-12, Misonou, Saijo-cho, Higashi-Hiroshima-shi 739

3) Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700

Flow injection method for the determination of trace amounts of silicon existing as silicate in boiler water was examined spectrophotometrically by using a molybdenum blue coloration reaction. The optimum conditions for the effective formation of molybdenum blue were examined by using a two-line flow system coupled with a sandwich method. The lowest determination range of silicon was $1\mu\text{g dm}^{-3}$ ($\equiv 1$ ppb) of silicon, and a calibration graph was linear over the range from 1 ppb to 100 ppb of silicon. The relative standard deviations for 1 ppb and 20 ppb of silicon were 4.6% and 0.9%, respectively. The method was applied to the determination of silicate in real boiler waters.

1 緒 言

ボイラ水中のシリカは高温・高圧の蒸気に溶解して蒸気タービンに運ばれ、タービン翼に析出し、発電出力低下等の重大な原因となることがあり、できるだけ低濃度に抑える必要がある。このため微量シリカの定量は、ボイラ水質管理上最も重要な分析項目の一つである。

現在、発電所におけるボイラ水中の微量シリカの定量は、モリブデン青吸光度法によるバッチ式マニュアル分析¹⁾を行っているが、反応時間、反応温度を厳密に制御する必要がある。また分析時間も長く、操作に熟練を要する。一方、FIA法によれば、これらの煩雑な分析操作を自動化でき、さらに分析条件の厳密な設定も容易に行うことが可能で、しかも分析時間の大幅な短縮も図れる。これらのことから、シリカ分析の自動化を図るためFIA法の詳細な検討を行った。

既にシリカのFIA法についてはモリブデン黄、モリブデン青生成反応に基づく吸光度

法が報告されているが、 $S/N=3$ に相当する検出限界としてはSiとして $4\mu\text{g dm}^{-3}$ ($= 4\text{ ppb}$) が最も高感度なものである。²⁾ 李らは火力発電所における水質管理を目的としたFIA法について検討し、三流路系を用いるSiの定量下限として9ppbのFIA法を報告している。³⁾

火力発電所の現場における自動分析に適用するためには、できるだけ取り扱いの容易な試薬や流路が望まれることから、まず使用する試薬の種類が少ないモリブデン黄法の利用を考え、酸の種類、濃度、反応試薬濃度、反応温度等について検討を進めた。その結果、ボイラ水に適用できる定量下限としては5ppbの測定が限界であった。しかし現在のボイラ水質管理分析では、さらに低濃度領域の高感度測定法が必要とされるため、モリブデン黄法で検討した条件に、還元剤を反応コイル出口で混合するモリブデン青法について検討を進めた。その結果、Siとして1ppbの測定が可能となり、本研究で開発したFIA法は現場でのボイラ水質管理分析に十分実用可能であることが分かった。

2. 実験

2.1 装置

本研究で用いたモリブデン青法の流路をFig. 1に示す。プランジャーポンプ、16方バルブおよび反応コイル恒温槽等で構成されたフローインジェクション装置(日立製 K-1000形)を用い、キャリアー、試薬溶液(還元剤)とともに $1\text{ ml (}1\text{ dm}^3\text{) / min}$ で送液した。キャリアー中への試料と反応試薬(モリブデン試薬)の導入には16方バルブを用い、反応試薬(試薬ループ、 $200\mu\text{l}$)の前後を試料(サンプルループ、 $200\mu\text{l} \times 2$)で挟むサンドイッチ流路を用いた。その後、空気加熱式恒温槽内の反応コイルに導いて、その出口で還元剤と合流させ、アルミニウムブロックバス(小池精密機器製作所製 MB-1L-U)に装着した還元反応コイルを通し、吸光度検出器(日立製 L-4200形UV-VIS検出器、フローセル:光路長 10 mm 、容量 $17.7\mu\text{l}$ 、測定波長 700 nm)に導いた。記録計はクロマトデータ処理装置(日立製 D-2500形)を用いた。サンプルループおよび反応コイル等は内径 0.5 mm 、加圧(背圧)コイルは、内径 0.25 mm のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)チューブを用いた。

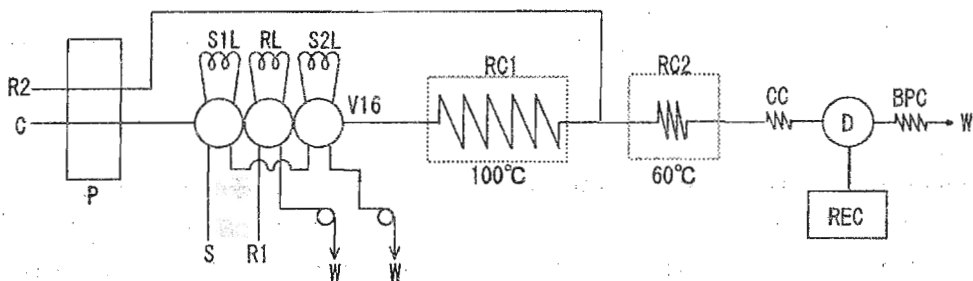


Fig.1 FIA system for silica determination based on a molybdenum blue method

C:carrier; R1:reagent solution{ $0.042\text{ M Mo(VI)}+0.15\text{ M HNO}_3$ };

R2:reducing agent solution(6% ascorbic acid+ 0.6% oxalic acid);

P:pump(1 ml min^{-1}); S:sample; S1L,S2L:sample loop($0.5\text{ mm i.d.} \times 1\text{ m}, 200\mu\text{l}$);

RL:reagent loop($0.5\text{ mm i.d.} \times 1\text{ m}, 200\mu\text{l}$); RC1:reaction coil($0.5\text{ mm i.d.} \times 5\text{ m}$);

RC2:reduction coil($0.5\text{ mm i.d.} \times 1\text{ m}$); CC:cooling coil($0.5\text{ mm i.d.} \times 1\text{ m}$);

D:detector(700 nm); REC:recorder; BPC:back-pressure coil($0.25\text{ mm i.d.} \times 1\text{ m}$);

W:waste.

2.2 試薬

キャリアーおよび試薬溶液の調製には電気脱塩水をミリQ装置（ミリポア）で処理した18.3M Ω ·cmの超純水を用いた。

反応試薬溶液（モリブデン試薬）は、モリブデン酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と硝酸を含む水溶液を用い、Mo(VI)0.042M、硝酸0.15Mが最適であった。還元剤溶液としては、L-アスコルビン酸とシュウ酸を含む水溶液を用い、アスコルビン酸6w/v%、シュウ酸0.6w/v%が良好な結果を与えた。

Si標準液には、原子吸光用標準液（関東化学、1000mg dm⁻³ Si）を正確に希釈して用いた。なお、試薬は、すべて関東化学製特級を用いた。

3. 結果および考察

3.1 反応試薬（モリブデン試薬）溶液の検討

既に報告されているシリカのFIA法のほとんどは、キャリアーと、反応試薬流れを合流させ、混合反応させる方式であるが、本研究では流路の単純化のために、サンドイッチ混合反応方式を採用した。従って、新たに反応試薬組成等について最適化を行う必要がある。

既報²⁾では反応試薬中の酸性度調整に硫酸を用いている。本研究では、試薬ブランク値の低下を主目的として、硫酸と硝酸の比較を行った。その結果、試薬溶液の酸を硫酸から硝酸へ変更することにより試薬ブランク値が低下し、感度も向上した。また硝酸濃度を0.05M～0.15Mで検討した結果、濃度による試薬ブランク値への影響はほとんど見られなかった。以後の実験には、0.15M硝酸を用いることとした。なお、硫酸よりも硝酸の試薬ブランク値が低いのは、一般に硝酸の方が高純度のものが製造しやすいこととされる。

モリブデン濃度については、Mo(VI)0.014M～0.056Mの範囲で検討した。モリブデン濃度に比例して感度も向上するが、試薬ブランク値も増大した。感度/ブランク値を考慮して、0.042Mを用いることとした。なお、本研究で用いることとモリブデン濃度は二流路系を用いる既報²⁾よりも若干低い濃度で約3分の2となって（既報：0.06M Mo+0.075M H₂SO₄）。

2 還元剤溶液の検討

モリブデン黄をモリブデン青に還元する還元剤としてアスコルビン酸を用いた。アスコルビン酸濃度4～10w/v%の範囲で検討したところ濃度の増加とともに、試薬ブランク値も徐々に増加したが、感度は6～8w/v%の場合が他の濃度に比べて良好な結果を与えた（Fig. 2）。アスコルビン酸が高濃度になると、試薬ブランク値は大きくなるが、シリカのピークは減少傾向を示した。従って、本研究では6w/v%を用いることとした。

3.3 還元用反応コイル長及び反応温度の影響

還元用反応コイル1～5mの範囲で検討した。長さを増すとともに、ブランク値は増大するが、逆にシリカの感度は低下した。これは、反応コイルが長くなるにつれて、反応速度の遅いモリブデン酸の還元反応が進行することによると考えられる。

還元反応温度についても検討した。コイル恒温槽の温度を30~60℃で検討した。温度上昇に伴い試薬ブランク値，シリカの感度ともに増大した(Fig. 3)。本研究では，シリカの感度を考慮し，検討した最高温度の60℃を採用することとした。

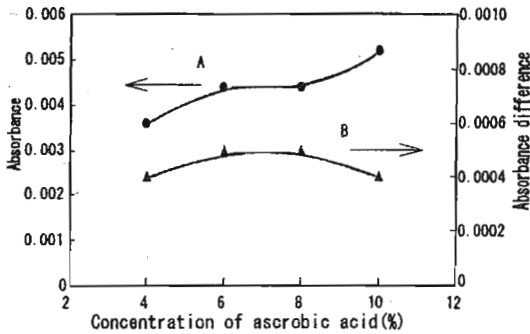


Fig.2 Effect of concentrations of ascorbic acid on the reduction of molybdisilicate

A:reagent blank; B:Si 10ppb.
A:absorbances corresponding to peak height.
B:absorbance differences(Ref:reagent blank).

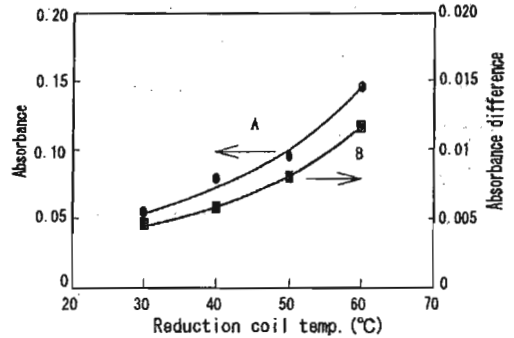


Fig.3 Effect of temperature on the reduction of molybdisilicate

A: reagent blank; B:Si 100ppb.
Absorbances and their differences are the same as in Fig.2.

3.4 還元剤溶液の混合点

還元剤溶液を混合する場所について検討した。ヘテロポリ酸生成用反応コイル(RC1)の出口から，RC1の入口に変更した結果，試薬ブランク値は増大するが，逆に低下した。これは，高温ではモリブデン酸自身が，還元されてモリブデンの反応性が低下するためと考えられる。従って，還元剤溶液は生成後，すなわちRC1後で加えることとした。

3.5 還元剤溶液へのシュウ酸の添加の影響

ポイラ水の場合，試料にリン酸イオンをほとんど含んでい
妨害は考慮する必要はないと考え，シュウ酸の添加は省略し
イチ流路を用いているため比較的大きい試薬ブランクのピーク
コルビン酸にシュウ酸を混合し，試薬ブランクの低減を計った。そ
のみの場合と比べブランク値を約1/10に減少させることができた。こ
度はほとんど変化しなかった(Fig. 4)。このため，シュウ酸添加により
ンをマスクし，試薬ブランクの低下を計ることとし，還元剤溶液中のシュウ酸
w/v%の範囲で検討を行った。その結果，0.4w/v%以上でブランク値，シリカの感度
んど変化しないことが分かった(Fig. 5)。本研究では，0.6w/v%を用いることとした。

3.6 還元剤溶液の安定性

15日間にわたり，還元剤溶液の有効性について検討した。少なくともこの期間では，シリカの吸光度にほとんど変化は認められず，かなり長期間使用に耐えることが分かった。これは，シュウ酸の主な役割はモリブデンのマスクング作用であるが，さらに還元剤としての作用も効いて，還元剤溶液の長期間使用が可能になったものと考えられる。

以上の検討結果に基づき、還元剤溶液としては、6w/v%アスコルビン酸と0.6w/v%シュウ酸を含む溶液を用いることとした。

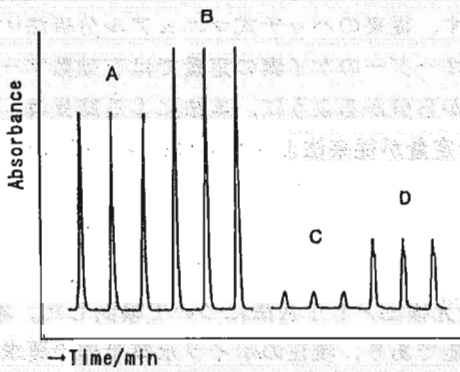


Fig. 4 Effect of oxalic acid on peak height
A and C: reagent blank;
B and D: Si 100ppb.
A and B: without oxalic acid;
C and D: 0.6w/v% oxalic acid.

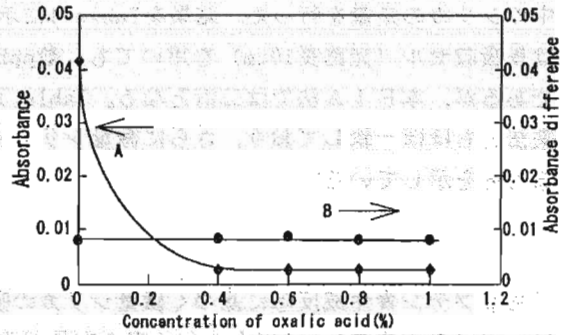


Fig. 5 Effect of concentrations of oxalic acid
A: reagent blank; B: Si 100ppb.

3.7 検量線、定量範囲及び再現性

以上の検討結果を下に、Fig. 1のフローシステムを用いて検量線を作成した。フローシグナル例をFig. 6に示す。検量線は、Si 1~100ppbの範囲で良好な直線性を示した。また相対標準偏差は、1ppbの試料のピーク高で4.6%、20ppbで0.9%と非常に精度の良い定量法であることが分かった。

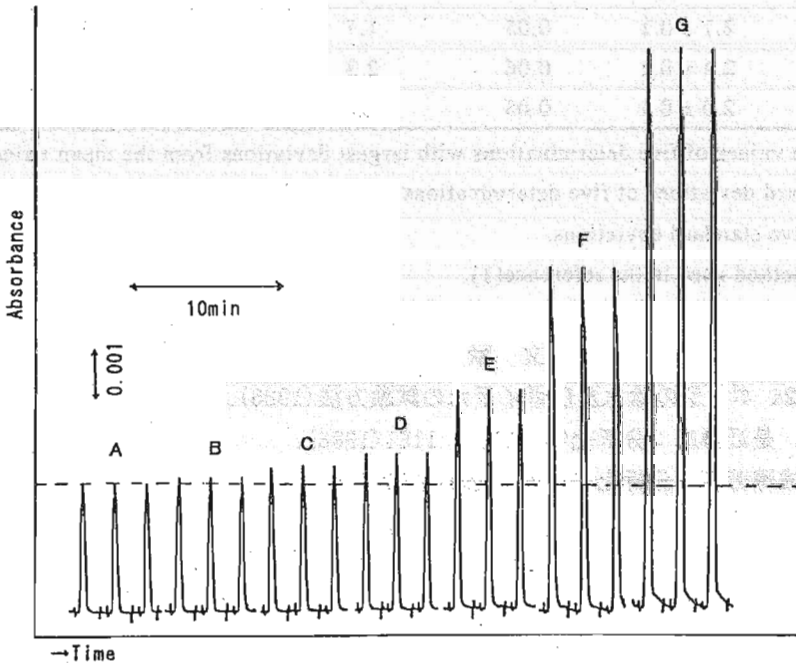


Fig. 6 Examples of flow signals for silica determination
Si(ppb): A,0(blank); B,1; C,3; D,5; E,20; F,50; G,100

3.8 実際試料への応用

本法と従来から用いられているバッチ式マニュアル分析法とを用いて、実際のボイラー水中のシリカの定量を行った。結果をTable 1に示す。従来のバッチ式マニュアル分析法¹⁾では長吸収セル（光路長10cm）を用いても、数ppbオーダーのケイ素の定量では有効数字一桁であるが、本F I A法では二桁となる。Table 1から分かるように、本法による結果は、従来法ともほぼ一致しており、さらに微量シリカの定量が従来法よりも再現性良く行われていることを示している。

モリブデン青生成反応に基づく微量シリカの吸光検出/F I A法について検討した。本法は、ボイラ水中の1 ppb以上のケイ素の定量が可能であり、現在のボイラ水質管理の要求を充分満足するものである。さらに定量操作性、分析時間の短縮等実用的にも大きな利点がある。

Table 1 Analytical results for silicon existing as silicate in real boiler water samples

Sample	This method			Other method ^{*4}
	Si, ppb ^{*1}	SD, ppb ^{*2}	RSD, % ^{*3}	Si, ppb
A	1.8 ± 0.1	0.06	3.1	1
B	2.3 ± 0.1	0.06	2.3	2
C	1.4 ± 0.1	0.08	5.9	2
D	2.7 ± 0.1	0.05	1.7	3
E	2.4 ± 0.1	0.06	2.3	1
F	2.0 ± 0.1	0.05	2.2	1

*1 Mean values of five determinations with largest deviations from the mean values.

*2 Standard deviations of five determinations.

*3 Relative standard deviations.

*4 The method used in the reference(1).

文 献

- 1) JIS B 8224 ボイラの給水及びボイラ水の試験方法(1986).
- 2) 本水昌二, 是近勝彦: 分析化学, 37, T 1151(1988).
- 3) 李永生, 成澤芳男: 分析化学, 41, 463(1992).

(Received April 11, 1995)

(Accepted April 20, 1995)