

九州大学理学部化学教室

〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

Flow Injection Analysis of Silicic Acid: Application to Study of the Polymerization of Silicic Acid

Takushi YOKOYAMA and Toshikazu TARUTANI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki, Higashiku, Fukuoka 812

フローインジェクション分析法 (FIA) により，ポリケイ酸の存在下で，モリブドケイ酸を生成するケイ酸 (MASA) の定量を行なった。試料 (約0.07 ml) はキャリアー水中に導入され，硫酸酸性モリブデン酸アンモニウム溶液と合流後，90℃に加熱された反応チューブを通る。反応時間は約1分，生成するモリブドケイ酸の450 nmにおける吸収をモニターする。MRS Aの定量上限は50 ppm(Si)，分析速度は36検体/h。FIAによるMRS Aの分析結果は通常のバッチ式分析の結果と一致し，ポリケイ酸存在下でMRS Aを迅速に精度よく定量できる。

1. 緒言

ケイ酸の重合反応を研究する際，通常モリブドケイ酸の生成を利用する比色分析法が用いられる。この分析で定量されるケイ酸化学種はmolybdate reactive silicic acid (MRS A) と呼ばれる。MRS Aはほとんどモノケイ酸であるがジケイ酸やトリケイ酸などの低分子量の重合種が存在すればこれらの含量が測定値として得られる。¹⁾ 一方高分子量のポリケイ酸は測定されないで，MRS Aの減少の速さを測定することでケイ酸の重合反応が研究されてきた。しかし試料数が多い場合は分析に多大な時間が必要である。そこでケ

イ酸の重合過程におけるM A S A濃度の迅速分析を目的としてF I A装置を組み立て、分析条件を検討、バッチ式分析で得られた値と比較したところ良好な結果が得られたので報告する。

2. 実験

2. 1. 装置

フローインジェクション装置の流路系をFig. 1に示す。ダンパーチューブ以外のチューブはすべて内径0.5 mmのテフロン製である。ポンプはピストン式ポンプ (P_1 , P_2 ; Kyowa KHU-W-52)を用いた。反応チューブは90℃の恒温槽に浸した。検出器は日本分光UVIDEDEC-100 II W型分光光度計 (フローセル: 光路長 10 mm, 内容積 8 μ l) を使い, 450 nmでモニターする。

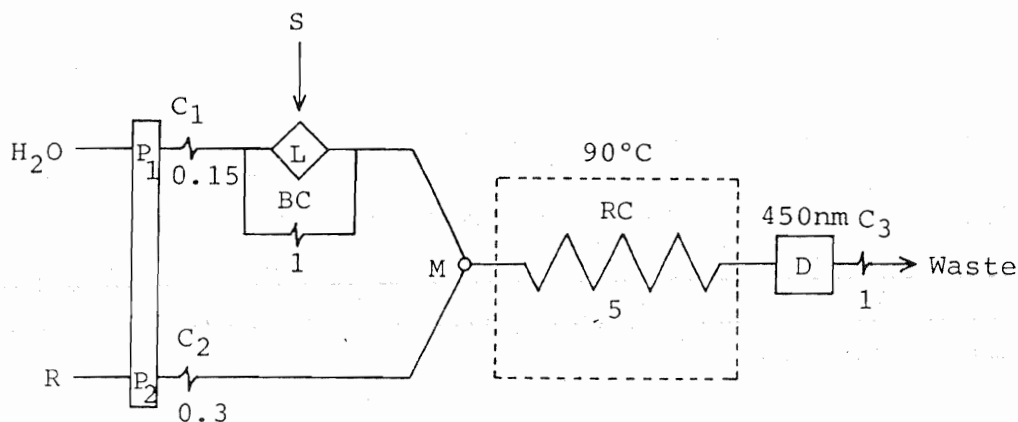


Fig. 1. FIA system for the determination of molybdate reactive silicic acid based on the formation of molybdosilicic acid.

R: Molybdate reagent; P_1, P_2 : Reciprocating pump (1 ml/min); C_1, C_2 : Damper tubing, L: Loop-valve sample injector; S: Sample injection (c.a. 0.07 ml); BC: Bypass tubing; M: Mixing joint; RC: Reaction tubing; D: Detector; C_3 : Back pressure tubing.

The numericals under the tubing refer to their length in meter.

2. 2. 試薬及び試料

試薬はすべて特級試薬，水は蒸留水を用いた。

FIA用モリブデン試薬：モリブデン酸アンモニウム・4水和物 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 4.2 g を水に溶かし，さらに濃硫酸3.7 mlを加えた後，水で500 mlとした。

バッチ式比色用モリブデン試薬：モリブデン酸アンモニウム・4水和物25 g を水に溶かし500 mlとした。

モノケイ酸標準液：原子吸光用Si標準液（和光，1000 ppm Si）を適宜希釈して用いた。

ポリケイ酸含有試料溶液：シリカゲルを水酸化ナトリウム溶液に溶かした溶液（280 ppm Si）を種々のpHに調整して放置し，ケイ酸を重合させた後重合を抑制するために塩酸を加えてpH 2とした。²⁾

2. 3. 分析操作

2. 3. 1. FIA

キャリアー水中に導入された試料はM点でP₂ポンプから送られてくるモリブデン試薬液流と合流後，恒温槽中で90℃に加熱された反応チューブを通る間にモリブドケイ酸が生成する。これをフローセル付分光光度計を用い450 nmでモニターする。試料導入から検出ピーク頂点までの時間は1.5分，反応チューブ内での滞留槽時間は1分である。

2. 3. 2. バッチ式比色法

50 ml のメスフラスコにモノケイ酸標準溶液あるいは試料溶液をとり約40 ml になるように水を加えた後，1.5 M 硫酸の2 ml及びバッチ式比色用モリブデン試薬の4 mlを加え水で50 ml 定容とする。30℃で10分間放置した後400 nmで吸光度を測定する。

2. 3. 3. ポリケイ酸の大きさの測定

ポリケイ酸の大きさの分布はSephadex G-100を用いたゲルクロマトグラフィーにより測定した。

3. 結果と考察

3. 1. 温度の影響

モリブドケイ酸の生成反応は温度に強く影響されるので、FIAピーク高に及ぼす温度の影響を検討した。モノケイ酸標準溶液(28 ppm Si)を導入し、反応チューブを浸けている恒温槽の温度を30℃から90℃まで変化させた。結果をFig. 2に示す。ピーク高は温度の上昇と共に増加し、80~90℃で一定となった。

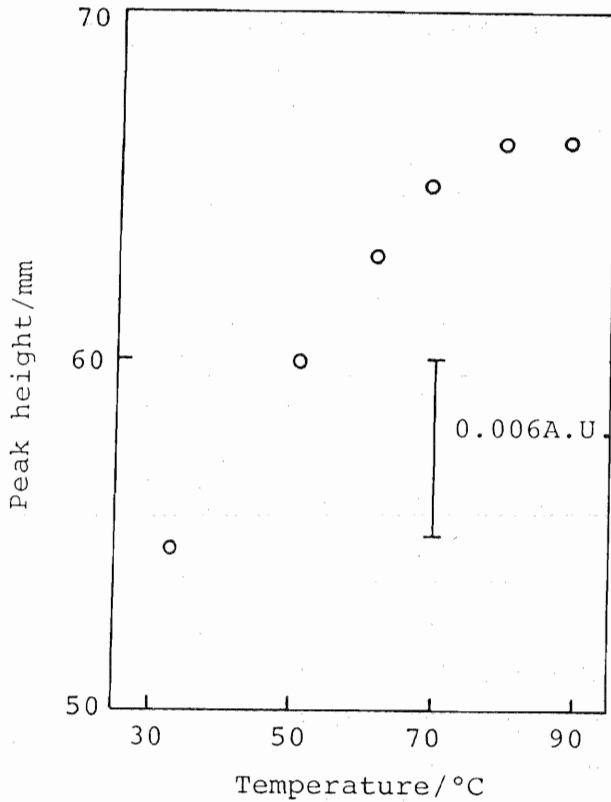


Fig. 2. Effect of temperature on the FIA peak height of monosilicic acid. Concentration of monosilicic acid, Si(M): 28 ppm (Si).

Fig. 3はモノケイ酸標準溶液のピーク高(I_a)を基準とした時の試料溶液のピーク高(I_b)の割合(I_b/I_a 比)を温度に対してプロットしたものである。試料溶液はMRS A濃度が標準溶液(28 ppm Si)と同じで、かつポリケイ酸(28 ppm Si)を含む溶液である。 I_b/I_a 比は温度の上昇と共に増加し、90℃でその比は1となった。この結果は、試料溶液中のMRS Aにはモノケイ酸以外にジケイ酸、トリケイ酸、などの重合種が含まれ、温度が低い時にはこれらの化学種がモノケイ酸に分解してモリブドケイ酸を生成する反応が遅く、90℃では完全に反応したことを示唆している。Fig. 2及び3の結果より反応温度を90℃とした。

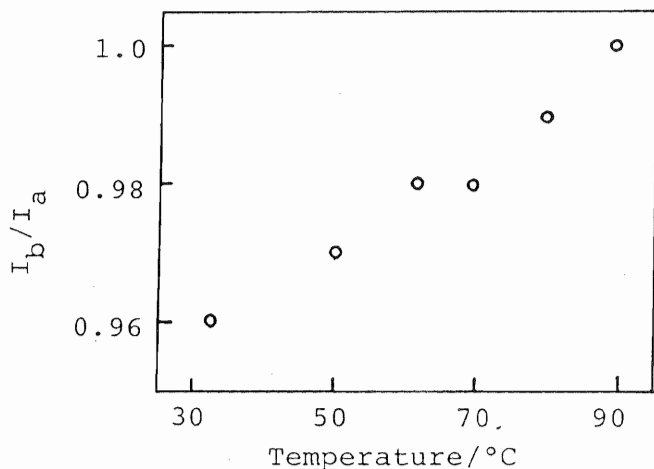


Fig. 3. Variation of I_b/I_a ratio with temperature.

I_a : the FIA peak height of mono-silicic acid.

Si(M): 28 ppm (Si).

I_b : the FIA peak height of molybdate reactive silicic acid in the presence of polysilicic acid.

Concentration of molybdate reactive silicic acid,

Si(L): 28 ppm (Si).

Concentration of total silicic acid, Si(T): 56 ppm (Si).

3. 2. 共存するポリケイ酸の影響

試料溶液中に共存するポリケイ酸の大きさ及び濃度の違いがM R S Aの定量に影響するか否かについて検討した。Fig. 4に実験に用いた4種の試料溶液中のケイ酸のゲルクロマトグラムを示す。右側のピークはM R S A、左側のピークはポリケイ酸によるものである。ポリケイ酸のピークが左側にゆく程ポリケイ酸粒子の大きさが大きい。試料Aでは、M R S Aとポリケイ酸のピークが重なって1つのピークとして得られている。この4種の試料溶液のM R S Aについて90℃における I_b/I_a 比を測定したところ、0.99~1.00の値が得られた。この結果は共存するポリケイ酸がM R S Aの定量に影響しないことを示している。

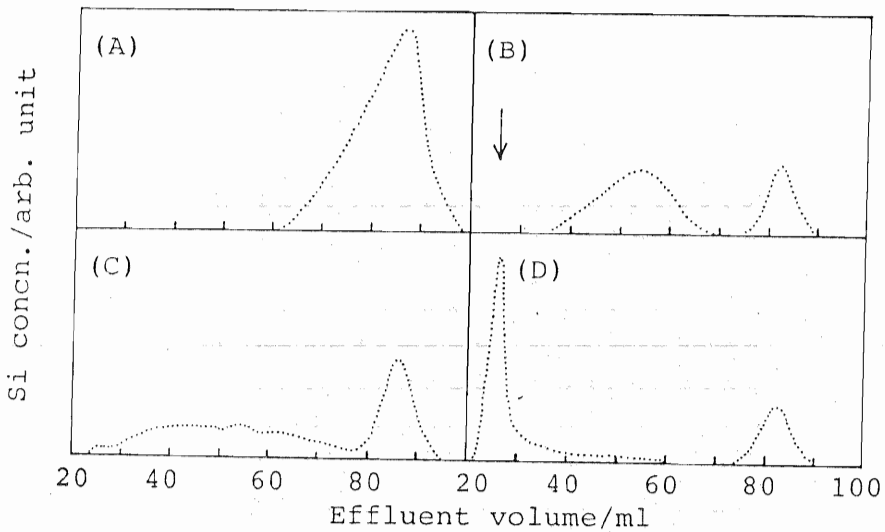


Fig. 4. Gel chromatograms for silicic acid in sample solutions.

Si(L), A: 213 ppm; B: 62.2 ppm; C: 168 ppm;

D: 51.3 ppm (Si).

Si(T), A ~ D: 280 ppm (Si).

Gel: Sephadex G-100.

Column: 45 × 1.5 cm I.D.

Eluent: 0.1 M NaCl (pH 2).

V_0 : Void volume

3. 3. 分析精度, 分析速度及び測定濃度領域

Fig. 3 に示した標準溶液と試料溶液とを用いて分析精度に関する検討を行なった。それぞれの溶液を10回ずつ繰り返し導入した結果をFig. 5 に示す。繰り返し分析精度は相対標準偏差でモノケイ酸標準溶液の場合0.18%, 試料溶液の場合0.25%であった。測定速度は毎時36試料で, 検量線は直線性が良かった。ケイ酸の重合反応の研究において, M R S A 濃度が100 ~ 500 ppm (Si) 程度の試料溶液を用いたので, M R S A 濃度を測定する場合は試料を10~20倍に希釈することを前提とした。従って50 ppm (Si) までのM R S A が測定できるように, モルブデン試薬のモリブデン濃度及び測定波長を決めた。

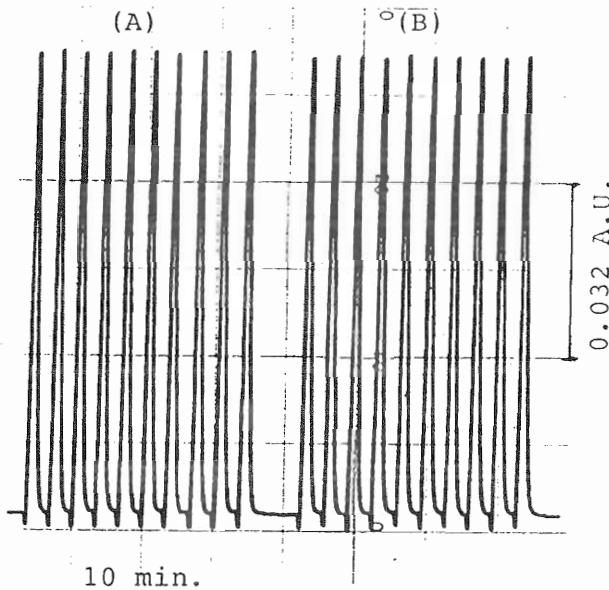


Fig. 5. Demonstration of reproducibility by ten time repetitive injection.

(A), Si(M): 28 ppm (Si)

(B), Si(L): 28 ppm;

Si(T): 56 ppm (Si)

3. 4. ケイ酸の重合反応におけるM R S A濃度の時間変化

280 ppm (Si)モノケイ酸溶液のpHを塩酸で9に調整した。pH調整終了後の時間を反応開始時間とし、2分毎に試料溶液をサンプリングしてただちに塩酸でpH2に調整した。これらの溶液をpH2の塩酸溶液で10倍に希釈し、F I AによりM R S A濃度を測定した。得られたF I AプロフィールをFig. 6に示す。時間と共にM R S A濃度が減少しているのはポリケイ酸が生成したためである。Table 1にF I A及びバッチ式比色法によるM R S A濃度を示す。両法による測定結果はよく一致している。F I Aによりポリケイ酸を含む試料溶液中のM R S Aを迅速に精度よく定量することができるので、ケイ酸の重合反応を研究する上でF I Aは有力な方法である。

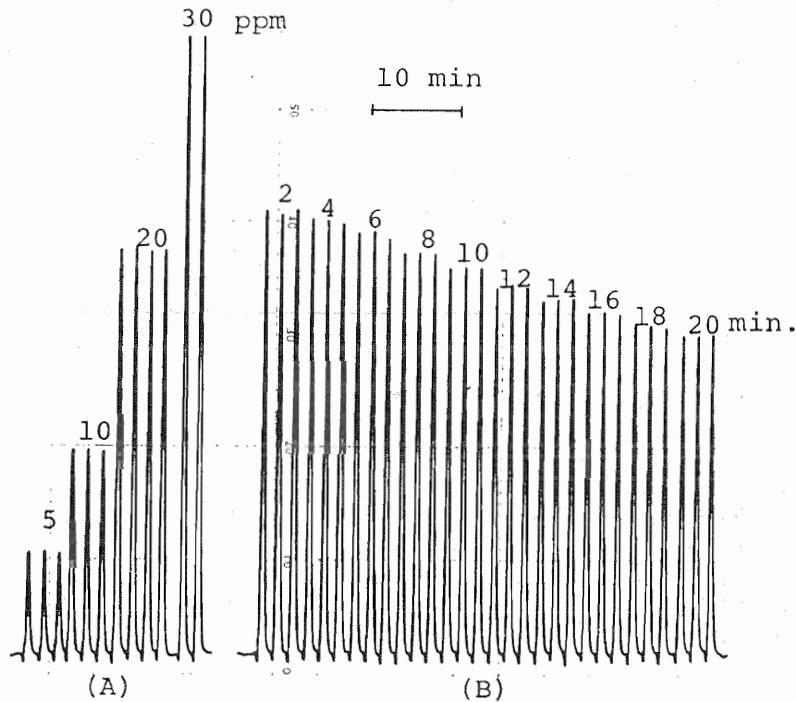


Fig. 6. FIA profiles for monosilicic acid(A) and detection of molybdate reactive silicic acid in the course of the polymerization of silicic acid(B).

Table 1 Comparison between manual and FIA methods for determining molybdate reactive silicic acid in the sample solutions

Time/min	manual	FIA
	Si concn/ppm	
2	215	216
4	212	211
6	206	206
8	198	196
10	191	188
12	181	179
14	175	173
16	167	167
18	161	161
20	155	156

文 献

- 1) T. Shimono, T. Isobe, and T. Tarutani, J. Chromatogr., 258, 73 (1983).
- 2) K. Shimada and T. Tarutani, J. Chromatogr., 168, 401 (1979).

(1985年5月31日受理)

Flow injection analysis was developed for the spectrophotometric determination of molybdate reactive silicic acid (MRSA) in the presence of polysilicic acid. A sample solution (c.a. 0.07 ml) introduced meets an acidic molybdate reagent stream from another channel and flows together into a reaction tubing. The temperature of the reaction tubing must be maintained at 90°C. Residence time of the sample in the reaction tubing is about 1 min. The absorbance of molybdosilicic acid is monitored at 450 nm. MRSA in the concentration up to 50 ppm (Si) can be determined at a sampling rate of 36 samples/h with good precision.