

F I A によるシリカ分析の精度と  
バッチ法との相関について

宮路 敏彦、日比 清勝

(株)日本分光工業

〒 192 東京都八王子市石川町 2967-5

---

Studies on precision for silicate determination by flow injection  
analysis and correlation between the flow injection method and  
conventional method

Toshihiko Miyaji, and Kiyokatsu Hibi

Japan Spectroscopic Co., LTD.

2967-5 Ishikawa-cho Hachioji-shi, Tokyo 192

Precision for silicate determination by flow injection analysis (FIA) and correlation between the FIA method and the conventional method based on Japanese Industrial Standard (JIS) K 0101 was described. The relative standard deviations of ten determinations of silicate were 0.45 % and 0.59 % for two FIA methods; molybdenum yellow method and molybdenum blue method. The detection limits of silicate were 0.03 mg/l-Si and 0.0023 mg/l-Si respectively for the two FIA method. The correlation between the FIA method and the conventional method were 0.996 and 0.9990 respectively for the two method. The sample throughput was 60 per hour.

---

1. 緒言

フローインジェクション分析方法通則 ( JIS K 0126 ) が平成元年 ( 1989

年) 2月1日に制定され、今後、フローインジェクション分析法(FIA)が各個別規格に取り入れられていくことが必要であると思われる。シリカ分析については、JIS K 0101 にその試験方法が定められている<sup>1)</sup>が、この方法は、例えば、試薬を添加してから吸光度を測定するまでの時間を正しく守らなければならないなど操作を煩雑であり、また、分析精度が相対標準偏差で 2 - 10% であり、精度の高い分析を行うには問題がある<sup>1, 2)</sup>。一方FIA法は、操作が容易になることに加え、試料の注入から検出までの測定時間を一定に保てるという点でJIS法に比べ高い精度を得られる可能性が高い。FIAによるシリカ分析は、様々な方法で行われ、報告されている<sup>3) - 6)</sup>。ここでは、JIS法に準じたモリブデン黄法およびモリブデン青法を取り上げ、FIA分析条件の検討、その分析精度およびバッチ法との相関について検討を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2-1. 試薬

モリブデン酸アンモニウム溶液 : モリブデン酸アンモニウム4水和物 10 g を 0.25 M 塩酸水溶液 1000 ml に溶かし、1% モリブデン酸アンモニウム溶液とする。

シュウ酸溶液 : シュウ酸 20 g を水に溶かし 1000 ml とする。

1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸(ANS)溶液 : 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 0.5 g、亜硫酸ナトリウム2 g、亜硫酸水素ナトリウム 20 g を水に溶かし 1000 ml とする。

シリカ標準溶液 : 今回は、原子吸光用ケイ素標準液(1000 ppm-Si、和光純薬製)を適宜希釈して用いた。

その他の試薬はいずれも市販特級品を用い、水は蒸留水を用いた。

### 2-2. 未知試料

試料としては水道水、井戸水および工場排水を用いた。水道水、井戸水はポリエチレン容器に採取し、ろ過せずそのまま用い、工場排水は採取後、孔径 3  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過して用いた。分析試料としては、これら試料

異なる濃度のシリカ標準溶液を添加したものを十数種作成し、FIA法とバッチ法との相関の検討に用いた。モリブデン青法にはこの分析試料を蒸留水で1/10に希釈して用いた。

### 2-3. バッチ法の操作

JIS K 0101 に準じて操作を行った。その操作手順を Table 1 に示す。

#### モリブデン黄法

- (1) 試料 50 ml (SiO<sub>2</sub> として 0.1 - 1 mg 含む) をとり、液温を約 20 °C に保つ。
- (2) 塩酸 (1+1) 1 ml とモリブデン酸アンモニウム溶液 (10x) 2 ml とを加えて振り混ぜ、5 分間放置する。
- (3) シュウ酸溶液 (10x) 1.5 ml を加えて振り混ぜ、1 分間放置する。
- (4) 直ちにこの溶液の一部を吸収セルに移し、波長 410 - 450 nm の吸光度を測定する。

#### モリブデン青法

- (1) 試料 50 ml (SiO<sub>2</sub> として 0.1 mg 以下を含む) をとり、液温を約 20 °C に保つ。
- (2) モリブデン黄法の (2)(3) の操作を行う。
- (3) 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液 (0.25x 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、1x 亜硫酸ナトリウム、10x 亜硫酸水素ナトリウム) 2 ml を加えて振り混ぜ、10 分間放置する。
- (4) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 815 nm の吸光度を測定する。

Table 1 - バッチ法の操作手順<sup>1)</sup>

### 2-4. 装置と方法

FIA 装置には、日本分光工業製 FIU-300N を、検出器には、内容量 8 μl、光路長 10 mm のテフロン製フローセルをもつ同社製 870-UV 型紫外可視検出器を用いた。記録計は、同社製 RC-150 型記録計を使用した。

#### シリカ分析の

ためのフローシステムを Fig. 1 に示す。キャリアー液として水を流し、その流路に試料溶液を 6 方インジェクションバルブで 100 μl 注入する。注入した試

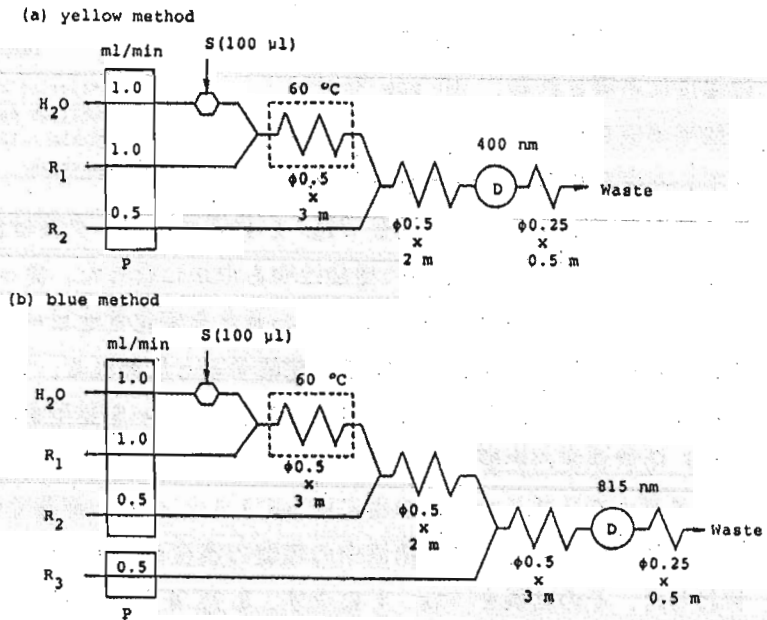


Fig. 1. Flow system for determination of silicates

R<sub>1</sub>: 1 % ammonium molybdate, 0.25 M HCl; R<sub>2</sub>: 2 % oxalic acid; R<sub>3</sub>: 0.05 % 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid, 0.2 % Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 2 % NaHSO<sub>3</sub>; P: pump; S: 6-way injector; D: spectrophotometer

料はモリブデン酸アンモニウム溶液 ( $R_1$ ) と混合、反応槽中の反応コイルでドデカモリブドケイ酸が形成される。シュウ酸 ( $R_2$ ) で妨害イオンをマスキングし、ドデカモリブドケイ酸の黄色の呈色を 400 nm で検出する。モリブデン青法の場合は、さらに還元液である ANS 溶液 ( $R_3$ ) でモリブデン青に代え、青色の呈色を 815 nm で検出する。

### 3. 結果および考察

#### 3-1. モリブデン黄法

##### 3-1-1. 最適条件の検討と共存物質の影響

###### (a) 反応温度と反応コイルの長さの影響

ドデカモリブドケイ酸の生成反応は温度に影響される。10 ppm-Si ケイ酸標準液を注入し、反応コイルをつけている反応槽の温度を室温から 80 °C まで変化させた。その結果を Fig. 2 に示す。ピーク高は温度上昇とともに増加し、60 °C 以上になるとその増加はゆるやかになった。従って、60 °C を採用することとした。60 °C で反応コイルの長さを変化させピーク高への影響を検討した。この温度ではほぼ瞬時に反応が完結すると思われる。3 m 以上にするとピーク高はコイル中の拡散のために減少するため 3 m を採用することとした。

###### (b) 塩酸濃度の影響

ドデカモリブドケイ酸の生成は pH 1.1 - 1.6 の範囲で最高になる。従って、モリブデン酸アンモニウム溶液中の塩酸の濃度を变化させてピーク高への影響を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。0.25 M 付近で最大となったため、この濃度を採用することとした。塩酸のかわりに硫酸を用いることもできる。平井ら<sup>3)</sup>、横山ら<sup>4,5)</sup>は硫酸を用いて分析を行っている。

###### (c) 共存物質の影響

リン酸イオン、ヒ酸イオンは、それぞれドデカモリブドリン酸、ドデカモリブドヒ酸を生成し、ドデカモリブドケイ酸と同様に呈色する。シュウ酸を加える

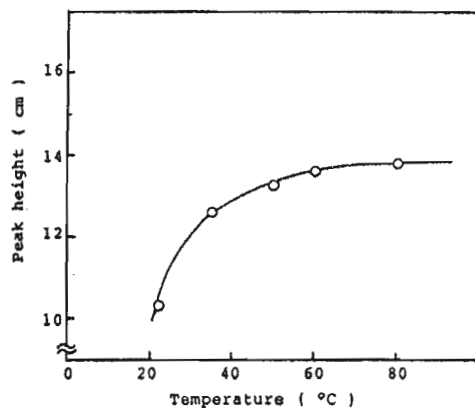


Fig. 2. Effect of dodecamolybdosilicate reaction temperature on peak height  
Sample : 10 ppm-Si silicate standard solution

ことにより、これらを分解し影響を取り除くことが出来る。Fig. 1の R<sub>2</sub> から 2% シュウ酸を送液し、リン酸イオン、ヒ酸イオンの影響について検討した。その結果、それぞれ 50 ppm -(P or As) まで共存しても妨害を及ぼさなかった。

黄色を呈色する物質、例えば、Fe(III) イオンについては、10 ppm-Si 中に対して 1 ppm 以上共存すると正の妨害を与えた。

塩類については、NaCl で 2% までは影響しなかったが、それ以上は負の妨害を与えた。

Fe(III) の場合は、フッ化ナトリウム溶液でマスクングすることで影響を除くことができる。また、塩類濃度の高い試料、例えば、海水などの場合キャリア液として水のかわりに人工海水などを用いてその影響を少なくしてから測定する必要があると思われる。

### 3-1-2. 分析精度、検量線直線領域および検出限界

Fig. 1(a) のフローシステムの方法によって、種々の濃度のシリカ標準溶液を用いて、繰り返し再現性、検量線の直線範囲、検出限界の検討を行った。Fig. 4 に検量線チャートと 10 ppm-Si の 10 回注入によるチャートを示す。10 ppm-Si の 10 回注入による繰り返し再現性は

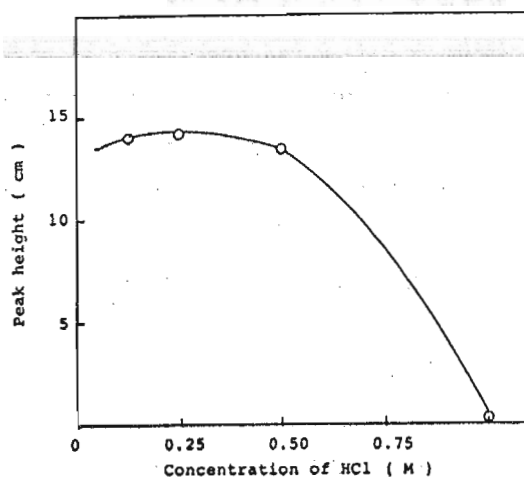


Fig. 3. Effect of concentration of hydrochloride on peak height  
Sample : 10 ppm-Si silicate standard solution; concentration of molybdate : 1%; ammonium molybdate; reaction temperature : 60 °C

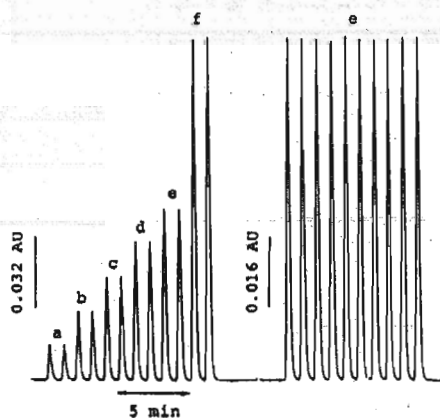


Fig. 4. FIA signals for calibration and reproducibility for 10 ppm-Si silicate standard solution  
Silicate concentration (ppm-Si) a : 2, b : 4, c : 6, d : 8, e : 10, f : 20

相対標準偏差で 0.45 % であった。また、検出限界は 100  $\mu$ l 注入時 0.03 ppm-Si (SiO<sub>2</sub> として 0.064 ppm) (S/N = 3) であった。また、検量線が直線となる範囲の上限濃度は 80 ppm-Si であった。試薬 (R<sub>1</sub>) 中のモリブデン酸アンモニウム溶液の濃度を高くすると直線の範囲は広くすることが出来る。この場合測定波長を長波長側へ移動させ、検出器のもつ直線範囲を越えないようにすることが必要である。

1 時間あたりの試料処理数は、60 (1 分おきに注入) が可能である。

### 3-1-3. 未知試料の測定とバッチ法との相関

2-2 の水道水等の試料 (14 検体) について分析を行い、バッチ法との相関を求めた。そのグラフを Fig. 5 に示す。FIA 法 (y) は 2 回、バッチ法 (x) は 3 回の測定の平均をとっている。相関の一次回帰式は、 $y = 1.08x + 0.12$  で示され、相関係数は 0.996 であった。バッチ法の繰り返し再現性が 3 - 4 % 程度であったことを考慮すると、FIA 法の値がバッチ法に比べ少し高い定量値を与えるが、かなりよい相関を示していると思われる。

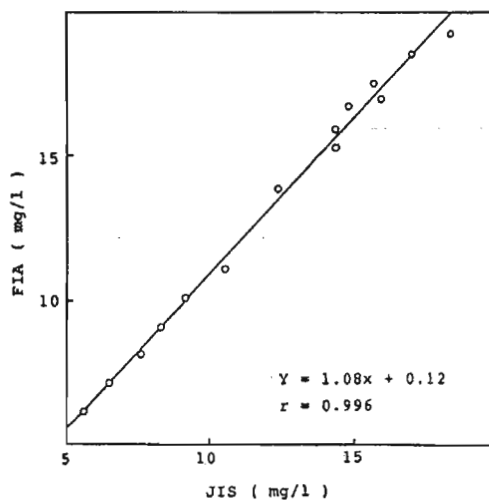


Fig. 5. Correlation between JIS K 0101 method and FIA method by molybdenum yellow method  
Sample : environmental waters

## 3-2. モリブデン黄法

### 3-2-1. 最適分析条件の検討

モリブデン黄法より、還元剤である 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 (ANS) 溶液のライン (R<sub>3</sub>) を加えることによって、測定を行える。( Fig. 1(b) ) 多流路になるため、試薬等を混合し流路を少なくすることを検討した。シュウ酸溶液と ANS 溶液を一緒にし、3 流路での分析を試みた。しかしながら、ピーク

検出は可能であるが、ベースラインが乱れてしまう問題が生じた。これは、モリブデン青法の場合シュウ酸が共存しないと生成するモリブデン青が不安定になるが、十分にシュウ酸の効果が表れないためだと思われる。従って、4 流路で分析することとした。

モリブデン青生成反応コイルの長さを 2 - 6 m と変化させて、ピーク高への影響について検討した。その結果を Fig. 6 に示す。3 m のところでピーク高が最大となったため、この長さを採用することとした。

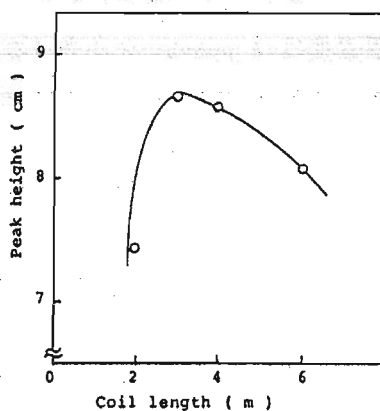


Fig. 6. Effect of reduction coil length on peak height  
Sample : 1.0 ppm-Si silicate standard solution

### 3-2-2. 分析精度、検量線直線領域および検出限界

Fig. 1(b) のフローシテムの方法によって、種々の濃度のシリカ標準溶液を用いて、繰り返し再現性、検量線の直線範囲、検出限界の検討を行った。Fig.7 に検量線チャートと 1.0 ppm-Si の 10 回注入によるチャートを示す。1.0 ppm-Si の 10 回注入による繰り返し再現性は相対標準偏差で 0.59 % であった。また、検出限界は 100  $\mu$ l 注入時 0.0023 ppm-Si ( $\text{SiO}_2$  として 0.0049 ppm) ( $S/N = 3$ ) であった。また、検量線が直線となる範囲は 4 ppm-Si で

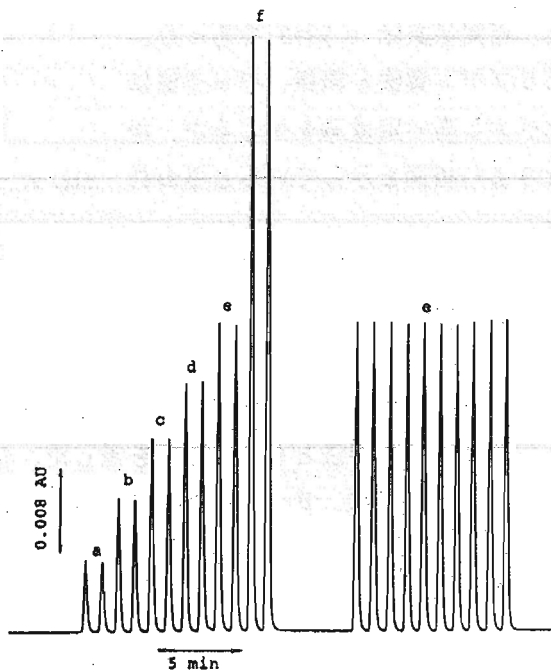


Fig. 7. FIA signals for calibration and reproducibility for 1.0 ppm-Si silicate solution  
Silicate concentration ( ppm-Si ) a : 0.2, b : 0.4, c : 0.6, d : 0.8, e : 1.0, f : 2.0

あった。モリブデン黄法に比べて約 10 倍感度がよいが、検量線の直線の範囲の上限濃度は 4 ppm-Si と小さくなる。このことから、試料の濃度によって、濃度の高い試料（数 ppm-Si 以上）はモリブデン黄法で、濃度の低い試料（数 ppm-Si）はモリブデン青法で測定するほうが望ましいことと思われる。

1 時間あたりの試料処理数は、60（1 分おきに注入）が可能である。

### 3-2-3. 未知試料の測定とバッチ法との相関

2-2 の水道水等の試料（11 検体）について分析を行い、バッチ法との相関を求めた。そのグラフを Fig. 8 に示す。FIA 法 (y) は 2 回、バッチ法 (x) は 3 回の測定の平均をとっている。相関の一次回帰式は、 $y = 1.06x + 0.041$  で示され、相関係数は 0.9990 であった。モリブデン黄法と同様、バッチ法に比べ少し高い定量値を与えるが、かなりよい相関を示していると思われる。

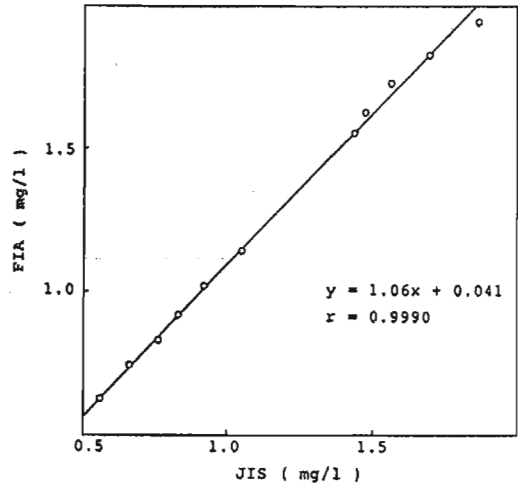


Fig. 8. Correlation between JIS K 0101 method and FIA method by molybdenum blue method  
Sample : environmental waters

## 4. 結語

以上のように、モリブデン黄法、モリブデン青法ともに非常によい精度を有し、また、バッチ法ともよい相関を示した。シリカ分析のように、経時変化をおこしやすい分析に、FIAを導入することは、非常に有用なことと思われる。

## 文献

- (1) JIS K 0101（工業用水試験方法）（1979）
- (2) JIS B 8224（ボイラの給水及びボイラ水の試験方法）（1983）
- (3) 平井 幸雄、与座 範政、大橋 茂、分析化学、30, 350(1981)



- (4) T. Yokoyama, Y. Hirai, N. Yoza, T. Tarutani, and S. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3477(1982)
- (5) T. Yokoyama, and T. Tarutani, J. Flow Injection Anal., 2(1), 30(1985)
- (6) J. Ruzicka, and E. H. Hansen, Flow Injection Analysis 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York

( 1 9 8 9 年 1 1 月 2 4 日 受 理 )