速 報

ケイ酸のフローインジェクション分析法

平井幸雄^①, 横山拓史, 与座範政,

樽谷俊和, 大橋 茂*

(1981 年 1 月 16 日受理)

モノケイ酸はモリブデン酸と反応して黄色のモリブドケイ酸を生成する。この錯体を利用した比色分析法は、ケイ酸の一般的分析法の一つとして、天然水中のケイ酸の定量や、ケイ酸の重合・解重合反応のような溶液化学的研究にも用いられている。しかしこの分析法は、温度や反応時間などの変動が測定値に影響を与えやすいため測定条件を厳密に規定しなければならず、又特にバッチ分析では迅速性に欠ける難点がある¹⁾。

著者らは、フローインジェクション分析法 (FIA) をリン酸塩の分析へ適用し、比較的簡便な装置と操作により、迅速かつ再現性良く分析できることを報告した²⁾。FIA では試料の導入から検出までの測定条件を容易に制御できるため、上記のような難点を持つ分析系に適していると考えられる。今回は、FIA のケイ酸分析への適用を検討したので報告する。

Fig. 1 に装置図を示す。試料 (80 μ l) は S 点よりループバルブインジェクター (Seishin VMU-6) を用い、

Fig. 1 Flow system

R: Molybdenum reagent solution; P₁, P₂: Reciprocating pumps; C₁, C₂: Damper tubings; S: Loop-valve sample injector; C₃: Bypass tubing; M: Mixing joint; C₄: Reaction tubing; F: Four-way valve; D: Detector; C₅: Back pressure tubing; The numerals under the tubings refer to their length in meter

ピストン式ポンプ (Kyowa KWU-90 H) により毎分 1 ml の流量で送液される水の流れの中へ導入される。導入された試料は M 点でもう 1 台のポンプ (Kyowa KHU-W-52) から毎分 0.8 ml の流量で送られてくるモリブデン酸溶液 {0.05 M モリブデン(VI), 0.135 M 硫酸} と合流し、反応チューブ (C₄, PTFE 製, 内径 0.5 mm, 長さ 5 m) へ送られる。シリコンオイルバス (Thomas T-201) を通る間 (約 1 分間) にモリブドケイ酸が生成する。これをフローセル (光路長 8 mm, 容積 8 μ l) 付き分光光度計 (D, Hitachi 200-10) を用い、400 nm でモニターする。C₁, C₂ はポンプの脈圧を吸収させるためのダンパーチューブ (Technicon No. 065-116-0536-13), C₃ は試料の導入ショックを弱めるためのバイパスチューブ (PTFE 製, 内径 0.3 mm), C₅ は反応管内での気泡の発生を防ぐための背圧チューブ (PTFE 製, 内径 0.5 mm) である。F は検出ピークの頂点で流路を図の破線へ切り替え、試料を検出器内に停留させて反応の経時変化を測定する (ストップドフロー法) ための四方切り換えバルブ (Kyowa KMM-4V) である。

Fig. 2, A にモノケイ酸 2 ppm から 10 ppm (二酸化ケイ素) の検出例を示す。測定速度は毎時 60 検体で直線性は良い。検出限界 (S/N=2) は約 0.3 ppm である。10 回繰り返し測定したときの分析精度は相対標準偏差で、2 ppm, 20 ppm, 100 ppm (二酸化ケイ素) のそれぞれの試料について 1.7%, 0.2%, 0.07% であった。Fig. 2, B はストップドフロー法による経時変化を示し、反応が完結していることを示唆する。

Fig. 2 (A) FIA profiles and (B) stopped-flow signal for monosilicic acid

a: 2 ppm; b: 4 ppm; c: 6 ppm; d: 8 ppm; e: 10 ppm (SiO₂); Each sample was injected in triplicate. FIA profile (f) and stopped-flow signal (SF) for monosilicic acid of 50 ppm (SiO₂)

本法は従来のバッチ式比色分析法に比べて、感度及び精度を低下させることなく、迅速化及び省力化の点で著しく改善されたので、ケイ酸の自動比色分析装置として有効と思われる。

* 九州大学理学部化学教室: 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1

文 献

- 1) 樽谷俊和：日化，**77**，743 (1956).
- 2) Y. Hirai, N. Yoza, S. Ohashi : *Anal. Chim. Acta*, **115**, 269 (1980).

☆

Flow injection analysis of silicic acid. Yukio HIRAI, Takushi YOKOYAMA, Norimasa YOZA, Toshikazu TARUTANI and Shigeru OHASHI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka)

Flow injection analysis was applied to the spectrophotometric determination of silicic acid. A sample solution (80 μ l) was introduced into a carrier stream of water via a loop-valve sample injector. The carrier stream met a molybdenum reagent stream {0.05 M Mo(VI), 0.135 M H₂SO₄}, and flowed together into a reaction tubing (PTFE, 0.5 mm i.d., 5 m). To

complete chemical reaction the reaction tubing was heated at 50 °C in a silicone oil-bath. Residence time of the sample in the reaction tubing was about 1 min. The absorbance of heteropoly complex was monitored at 400 nm by a spectrophotometer with a flow-through cell (8 mm light path, 8 μ l volume). The standard sample could be measured in a working range of 2 ppm to 100 ppm (SiO₂) at a sampling rate of 60 samples h⁻¹. Detection limit (S/N=2) was 0.3 ppm (SiO₂). The precisions (C.V.) were 1.7 %, 0.2 % and 0.07 % for monosilicic acid of 2 ppm, 20 ppm and 100 ppm (SiO₂), respectively.

(Received Jan. 16, 1981)

Keyword phrases

flow injection analysis of silicic acid; automatic analysis; continuous and unsegmented flow; spectrophotometry; stopped-flow analysis.

=====

☆

☆