

FIA による海水試料中のケイ酸塩分析について

岡野 博文：海洋研究室

Analysis of Silicate in Seawater Samples by Flow Injection Analysis

Hirofumi OKANO : Ocean Research Laboratory

1 はじめに

ケイ素(Si)は、岩石圏の主要成分として二酸化ケイ素、ケイ酸塩の形で多量に存在している。ケイ酸塩(SiO₂)は珪藻類にとって重要な物質であり、硝酸塩(NO₃)、亜硝酸塩(NO₂)、リン酸塩(PO₄)などと共に栄養塩の1つとして、物質循環や二酸化炭素による地球温暖化の研究で重要な因子として取り扱われ、更に近年はケイ酸塩の濃度が低いシリカ欠損と呼ばれる問題が提起され、ケイ酸塩分析の重要性は高まっている。また伊豆大島や三宅島の火山噴火の際に見られた変色水判定の上で、アルミニウム(Al)や鉄(Fe)と共に、ケイ酸塩は重要な分析項目の1つでもある。

ケイ酸塩の分析には、これまでバッチ法が使用されてきた(海象課化学係編, 1970)。バッチ法は、簡単なガラス器具と測定機器で分析が出来るものの、操作が煩雑で、分析に時間を要し、反応条件を一定に保つことが難しく、分析操作に高い熟練度が必要となる。また分析により大量の廃液が生じ、その処理が問題となっていた。

海洋情報部では、自動分析装置の導入により、これらの問題に対応してきた。これまでに導入された自動分析装置には、空気セグメント式的一种であるオートアナライザー(吉・岩永, 1997)と連続流れ式のフローインジェクション法(Flow Injection Analysis: 以下 FIA)がある。FIA については、これまでに硝酸塩の分析法(岡野・並木, 2002)を紹介しているが、今回は FIA を用いたケイ酸塩の分析法を紹介する。

2 ケイ酸塩分析の原理

試料水中のケイ酸塩は、酸性条件下においてモリブデン酸塩(例えばモリブデン酸アンモニウムやモリブデン酸ナトリウムなど)と反応して、ヘテロポリ酸の1つであるケイモリブデン酸錯体を生成する。生成したケイモリブデン酸錯体はモリブデンイエローと呼ばれ、300~400nm 付近に吸収を示し、この吸収がモリブデン黄法(モリブデンイエロー法)と呼ばれるケイ酸塩分析法に利用されている。このケイモリブデン酸錯体をアスコルビン酸などで還元すると、モリブデンブルーと呼ばれる状態になり、600~800nm 付近に吸収を示し、この吸収がモリブデン青法(モリブデンブルー法)と呼ばれるケイ酸塩分析法に利用されている。なお次式に示す Lambert-Beer の法則から計算されるモル吸光係数(ϵ)がモリブデンイエローは数千 $\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ で、モリブデンブルーは数万 $\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ である。吸光度法による分析では、モル吸光係数の高低が、分析感度の高低の目安になることから、モリブデンイエロー法よりもモリブデンブルー法の方が高感度での分析が行える。

$$A = \epsilon \times c \times l$$

A: 吸光度, ϵ : モル吸光係数 ($\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$),

c: 濃度 (mol/L), l: 光路長 (セル長: cm)

通常バッチ法では、試料水に加える試薬溶液によって試料水中の分析対象化学種の濃度が低下する程度は小さいが、自動分析法の場合には、試料水を導入した流れと試薬溶液の流れが合流することに因る、試料水中の分析対象化学種の濃度が低下する程

度は大きい。このため自動分析装置においては、流路数の増加が分析感度の低下を招く原因になるために、自動分析装置のシステム設計の際には、流路系の単純化は重要である。

FIA においては、多くの発色試薬を必要とするために流路系が複雑になるモリブデンブルー法よりも単純な、2流路系のモリブデンイエロー法による微量のケイ酸塩分析が報告されている(本水・是近, 1988)。今回は本水らのシステムに基づき、キャリア溶液と海水試料とのマトリックスの違いに起因するゴーストピーク防止のためにキャリア溶液を低栄養塩海水に変更し、また海水試料のベース吸収によるノイズ防止と従来から海洋情報部で実施してきたケイ酸塩分析の実績から測定波長を350nm から420nmに変更して分析を行った。

3 ケイ酸塩分析用の FIA システムの構成

海洋情報部で使用している FIA システムの詳細については既報(岡野・並木, 2002)で紹介しているが、今回も、相馬光学製の分光光度計 S-3250, サヌキ工業製の FIA システム FI-3000, Yokogawa Hokushin Electric 社製のアナログレコーダー、島津製作所製のデータ処理装置クロマトパック C-R6 A の各機器を、内径0.5mmと0.25mmの PTFE チューブやケーブルで繋いで、1つの分析システムに構成した FIA を使用した。

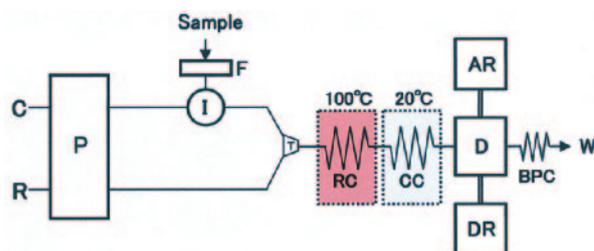
ケイ酸塩分析用 FIA システムの送液流路概念図(マニホルド)を第1図に示す。この FIA システムは、試薬溶液(R)とキャリア溶液(C)の2つの流れ(2流路)が三方ジョイント部分で合流する「2流路系」と呼ばれるシステムである。キャリア溶液が流れる途中に試料導入部(I:六方バルブ)があり、ここから $\phi 0.45\mu\text{m}$ のカートリッジ式メンブレンフィルター(F)でろ過された試料水が、一定量ずつキャリア溶液中に導入され、テフロンチューブ中を流れる。三方ジョイント部分で試薬溶液と合流した後、100℃に保たれた恒温槽中の反応コイル(RC)で化学反応が促進される。恒温槽で加熱された混合溶液がそのままフローセル中に送液されると、フローセル部分の温度上昇に起因するノイズが生じるため、室

温の水槽にある冷却コイル(CC)に通すことで、流れる溶液を室温程度(20~25℃)まで冷却し、分光光度計(D)に流す。また恒温槽で100℃の温度にまで加熱されるので、これにより PTFE チューブ中に気泡が発生する場合があります。流路末端に内径0.25mmの PTFE チューブ製の背圧コイル(BPC)を接続することで、チューブ内の圧力を高めて気泡の発生を防止する。実際に流路の配管を行った際の配管の詳細について、FI-3000の部分を中心に第2図に示す。

4 試薬の調製

4.1 低栄養塩海水

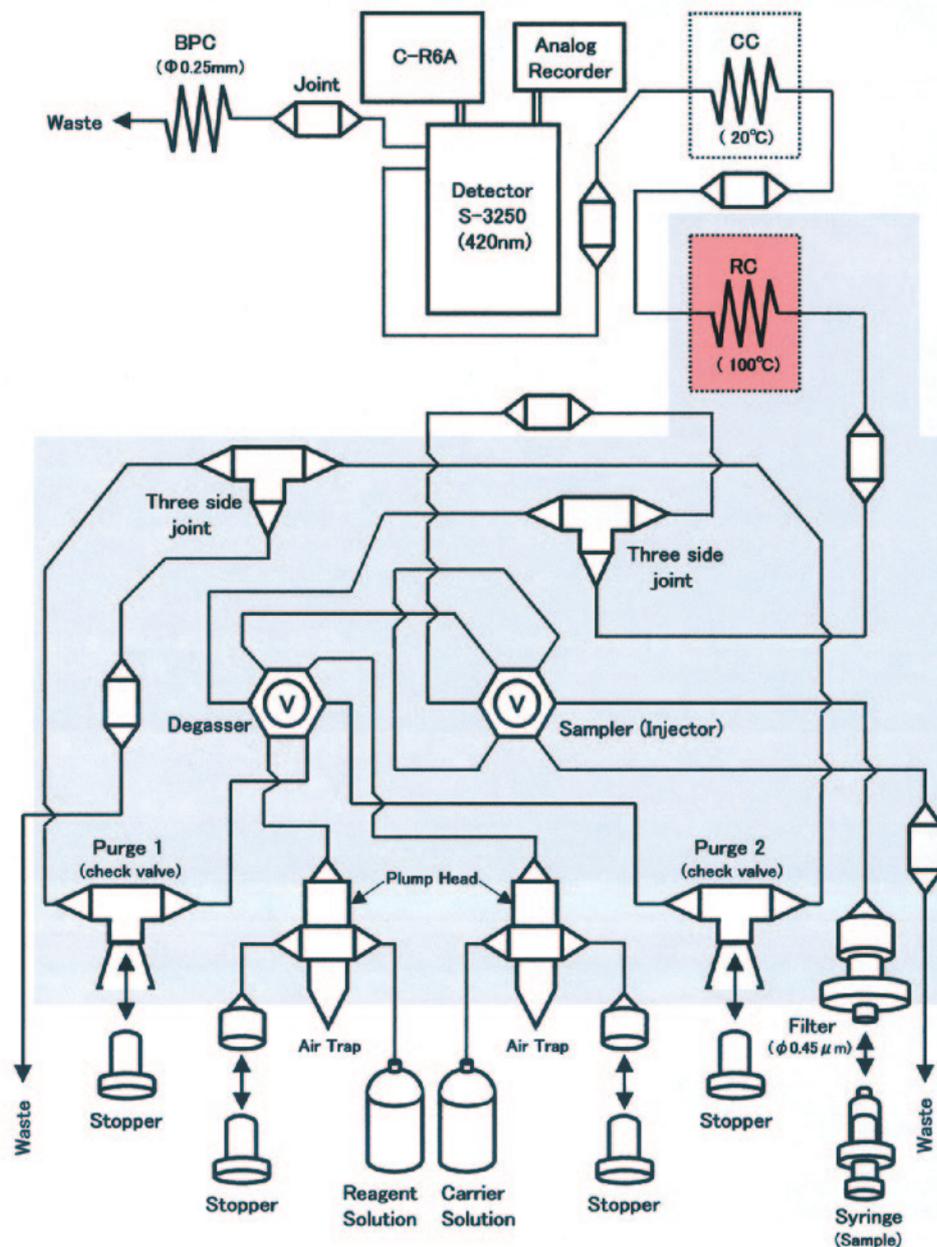
FIA などの連続流れ式タイプの自動分析装置を用いる際に、標準溶液と海水試料のマトリックスが異なる場合には、化学反応の進行や生成した色素の発色に違いが生じる可能性があるため、両方のマトリックスを同じにする必要がある。また FIA システムに導入した試料とキャリア溶液との間でマトリックスが大きく異なると、屈折率の違いに起因する正・負のゴーストピークが生じる場合もあり、試料とキャリア溶液のマトリックスを同じにする必要がある。そこで、Ocean Science 社から市販されている栄養塩濃度が $0.1\mu\text{mol/L}$ 以下の低栄養塩海水(LNSW)、あるいは所定の処理(Gordon ほか, 1992)をした天然の低栄養塩海水を、標準溶液の調



第1図 ケイ酸塩分析用 FIA の送液流路の概念図(マニホルド)。

Fig. 1 Manifold of FIA system for silicate analysis.

C: Carrier solution, R: Reagent solution, P: Pump, I: Injector (valve on six sides), F: Filter (pore size $0.45\mu\text{m}$), T: Three side joint, RC: Reaction coil, CC: Cooling coil, D: Detector (Spectrophotometer), AR: Analog recorder, DR: Digital recorder, BPC: Back pressure coil, W: Waste.



第 2 図 ケイ酸塩分析用 FIA システムの配管詳細図. 図中の陰影部分は FI-3000 部分を表す.

Fig. 2 Conceptual drawing for laying PTFE tubes in the FIA system. The shade area stands for the inner area in FI-3000.

製・希釈やキャリアー溶液調製に使用する (岡野・並木, 2002).

低栄養塩海水の保存にガラス容器を使用すると、ガラス容器からガラスの主要成分である SiO₂ が溶出し、保存中の低栄養塩海水のケイ酸塩濃度が高くなるため、プラスチック製容器中に保存する。

4.2 キャリヤー溶液

前記4.1の低栄養塩海水をそのまま使用する。保存容器には、プラスチック製容器を使用する。

4.3 試薬溶液

プラスチック製のビーカー(1 L)に、低栄養塩海水200mLを取り、濃硫酸 (conc.H₂SO₄) 4.2mLを入れ、モリブデン酸アンモニウム ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) 1.06g を入れ、低栄養塩海水800mLを加えて混合し、プラスチック容器に保存する。

4.4 ケイ酸塩標準溶液

試薬特級又はそれ以上の二酸化ケイ素 (SiO₂) 数 g をシャーレに取り広げ、110℃で4～5時間乾燥

し、デシケーター中で室温になるまで放冷する。この1.000gを白金るつぼに正確に計り取り、試薬特級以上の無水炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 3 gを加え、電気炉で溶融する。これを純水で溶かし、1 Lメスフラスコを用いて1 Lに希釈し、プラスチック容器に保存する。この時の純水の水温は、正確な濃度を計算する際に必要であるので記録しておく。この溶液の濃度は、 SiO_2 が1.000gのとき16.643mmol/Lになる。ただし、この操作は時間と手間がかかるので、J.T.Baker社製のアンプル (SiO_2 1g含有溶液)を使用すると便利である。なお、使用する純水の精製ラインの最後にガラス製蒸留器やガラス製保存容器が使われていると、ケイ酸塩が比較的高い濃度で存在する場合がありますので、このような純水は使用しない。

実際の海水分析の際には、この標準原液を低栄養塩海水により順次希釈し、検量線作成用の標準溶液を調製する。

5 FIAを用いた分析例

5.1 CSK標準溶液の分析例

和光純薬工業(株)から海水分析用CSK標準溶液ケイ酸塩標準溶液シリーズが市販されている。海洋情報部では、バッチ法による分析の際の検量線作成にCSK標準溶液をそのまま使用されていたが、マトリックスが塩化ナトリウム (NaCl) 30.5パーミル (3.05%)の溶液で海水と異なる組成であるために、FIAなどの自動分析装置を用いた海水分析の際に、CSK標準溶液で作成した検量線を使用すると正確な値が得られない場合がある。分析の参考例として、この標準溶液の0.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0, 150.0, 200.0 μg at./L ($\mu\text{mol/L}$)をFIAで分析した時のチャートと、検量線を作成したときの例を合わせて第3図に示す。このとき検量線中央値100.0 μg at./Lにおける11回繰り返し分析時の相対標準偏差 (RSD) は0.46%であった。

5.2 ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム標準溶液と二酸化ケイ素標準溶液の分析例

ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム (別名ケイフッ化ナトリウム: Na_2SiF_6)は、二酸化ケイ素に比較して、標準溶液の調製操作が簡便であることから、ケ

イ酸塩分析の際の標準溶液に使用される場合がある。しかし、この溶液の純度は90数%とあまり高くないため、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウムから調製した標準溶液を高い正確さを持った標準溶液にするために、二酸化ケイ素から調製した標準溶液により補正する必要がある (Gordonほか, 1992)。第4図は別々に調製した同一濃度の二酸化ケイ素標準溶液 (A, B) と、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム標準溶液 (C) の分析を行った例である。二酸化ケイ素標準溶液を基準にした場合のヘキサフルオロケイ酸ナトリウム標準溶液の factor (f) は1.011であった。

6 まとめ

本報告では、ケイ酸塩分析用 FIA システムの詳細、試薬等の調製法、分析例について紹介を行った。

FIA は、オートアナライザーに比べて小型で運搬時や中型測量船への搭載が容易で、いろいろな化学種の分析に合わせて自由にシステムの変更が容易な自動分析装置であることから、海洋観測や変色水調査において、従来のバッチ法に比較して容易に高い精度のデータが得られることが期待される。

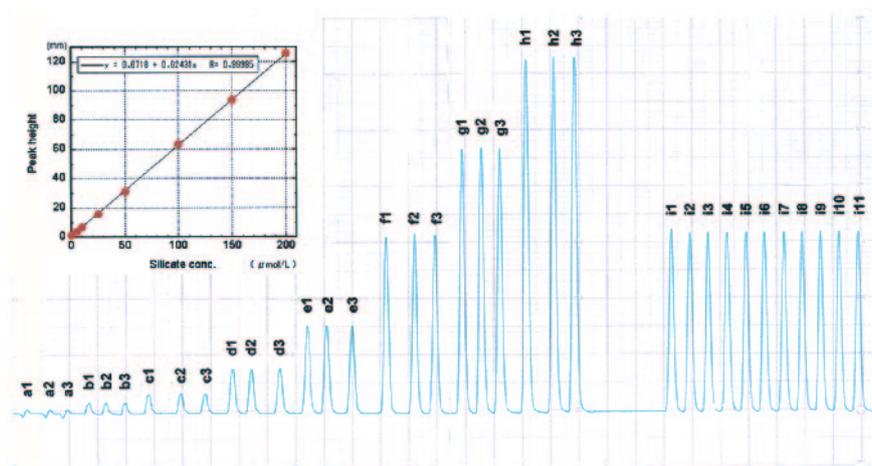
最後に、二酸化ケイ素標準溶液調製に際してご協力をいただいた瀬戸義郎氏 (元海洋汚染調査室長) 及び岩永義幸氏 (現測量船明洋業務管理官)、ケイ酸塩標準溶液等に関してご協力をいただいた齊藤千鶴博士 (海洋科学技術センター) に感謝いたします。

参 考 文 献

Gordon, L. I., Jennings, Jr. J. C., Ross, A. A. and Krest, J. M.: An suggested protocol for Continuous Flow Automated Analysis of seawater nutrients (Phosphate, Nitrate, Nitrite and Silicic Acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study, *OSU Coll. of Oc. Descr. Chem. Oc. Grp. Tech. Rpt.*, (1992).

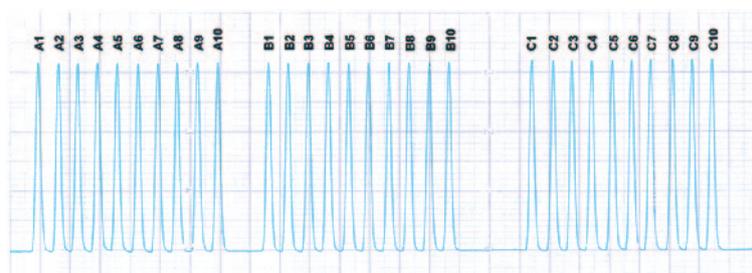
海上保安庁水路部海象課化学係編: 海水分析法, 8-21, (1970).

本水昌二, 是近勝彦: モリブドケイ酸の吸光度測定



第3図 ケイ酸塩分析用CSK標準溶液分析時のアナログチャートと検量線。

Fig. 3 Peaks of CSK standard solution for silicate analysis on the analog chart paper, as being measured by the FIA system and the calibration curve. Analytical condition is as follows: (1) FI-3000 : flow rate 0.7mL/min×2, reaction temp. 100°C, injection vol. 320μL, reaction coil φ0.5mm×10m, cooling coil φ0.5mm×1m, back pressure coil φ0.25mm×0.3m; (2) S-3250 : wavelength 420nm, flow cell 8μL×10mm, absorbance scale 0.1ABS; (3) Analog recorder: range 0.5mV/cm, chart speed 20cm/h. Concentrations of the CSK standard solutions are 0.0 (a1~a3), 5.0 (b1~b3), 10.0 (c1~c3), 25.0 (d1~d3), 50.0 (e1~e3), 100.0 (f1~f3), 150.0 (g1~g3), 200.0 (h1~h3), 100.0 (i1~i11) with unit μmol/L.



第4図 二酸化ケイ素から調製した標準溶液 (100μmol/L : A1~A10と B1~B10) とヘキサフルオロケイ酸ナトリウムから調製した標準溶液 (100μmol/L : C1~C10) 分析時のアナログチャート。

Fig. 4 Peaks of 100μmol/L of silicate standard solution prepared with silicon dioxide (A1~A10 and B1~B10) and peaks of 100μmol/L of silicate standard solution prepared with sodium hexafluorosilicate (C1~C10) on the analog chart paper, as being measured by the FIA system. Analytical condition is as follows: (1) FI-3000 : flow rate 0.7mL/min×2, reaction temp. 100°C, injection vol. 320μL, reaction coil φ0.5mm×10m, cooling coil φ0.5mm×1m, back pressure coil φ0.25mm×0.3m; (2) S-3250 : wavelength 420nm, flow cell 8μL×10mm, absorbance scale 0.1ABS; (3) Analog recorder: range 0.5mV/cm, chart speed 20cm/h.

に基づく微量ケイ素のフローインジェクション分析法, 分析化学, **37**, p.T115-T119, (1988).

岡野博文, 並木正治: FIA による海水試料中の硝酸塩分析について, 水路部技報—水路部創立130周年記念号一, **20**, p.29-39, (2002).

吉 宣好, 岩永義幸: オートアナライザー (TRAACS-800) による栄養塩類の分析について, 水路部技報, **15**, p.50-52, (1997).