

海水のケイ酸塩分析上の問題点

日向野良治

SOME PROBLEMS ON THE SILICATE ANALYSIS METHOD FOR SEA WATER

Ryoji Higano

Received 15 August, 1968

Abstract

The molybdenum yellow method (Robinson, R. J. and T. G. Thompson, 1948 and Oceanographical Society of Japan, 1963) has been generally applied for silicate analysis of sea water in the serial oceanographic observations in Japan. However, it seems this method has some problems to be solved concerning reagent concentrations and standard solutions.

This report is an experimental study on the molybdenum yellow method for the analysis of reactive silicate in sea water.

Optical characteristics of the photoelectric colorimeter for silicate analysis and effects of reagent concentration, temperature and salts in sample solution on color development of molybdenum yellow were examined and also difference of absorbancy between sodium silicate standard solution and potassium chromate solution was checked.

From these experimental results, it is concluded that some correction must be added as soon as possible to silicate data obtained by a photoelectric colorimeter which was calibrated with potassium chromate solution as the standard.

1. まえがき

海水中のケイ酸を定量するには、鋭敏な方法もあるが (STRICKLAND and PARSONS 1965) 試薬の安定性と分析の再現性、更にケイ酸の濃度変化と吸光度の適当な変化量等の観点から普通は、酸性でモリブデン酸アンモニウム試薬 (この報告では、以後この試薬を Mo 試薬で表わす。) と反応させて生じる黄色のケイモリブデン酸溶液の吸光度を、光电比色計又は分光光度計で測定し、標準溶液の吸光度と比較することによりケイ酸の濃度を求めている。

現在まで日本の海洋観測で使われてきたケイ酸塩分析法は、海洋観測指針 (日本海洋学会編1963) に基づくもので、この方法で求めた一連の観測値は一見非常に信頼性が高いようであるが、同一海域でも異なった観測者によるケイ酸塩分析値 (南極海等) との間に割合大きな濃度差が見られる。

著者は、これまでの海象観測の際行なったケイ酸塩分析の経験ならびに水中のケイ酸塩分析に関する報告等から海洋観測指針に記載されたケイ酸塩分析法では試薬濃度、標準溶液などで問題点があるものと考えており、昭和42年春の日本海洋学特別委員会下部組織の国際黒潮共同調査、化学 WORKING GROUP の会合の際、資料の1部を提出し、著者以外の方々の再検討の要望を述べたがケイ酸塩の分析法に関しては、WORKING GROUP として1つにまとめて発表するような意見が出されたままだに結論が得られてない。

この問題の一部には、これまで行なわれた海象観測の際測定されたケイ酸塩のデータについて修正の必要性が含まれている。したがって分析上の問題の要点に関して著者の実験室で得られた結果について述べ参考に供したいと思う。

2. 使用器機ならびに試薬

- 1) 日立分光光度計 APU-II型
- 2) 東京光電式比色計 ANA-R100D
- 3) 試薬

モリブデン酸アンモニウム	小宗化学薬品会社製	試薬純度	特級
濃硫酸	"	"	"
クロム酸カリウム	"	"	"
無水ケイ酸	"	"	"
ケイ酸塩標準溶液	相模中央化学研究所製		

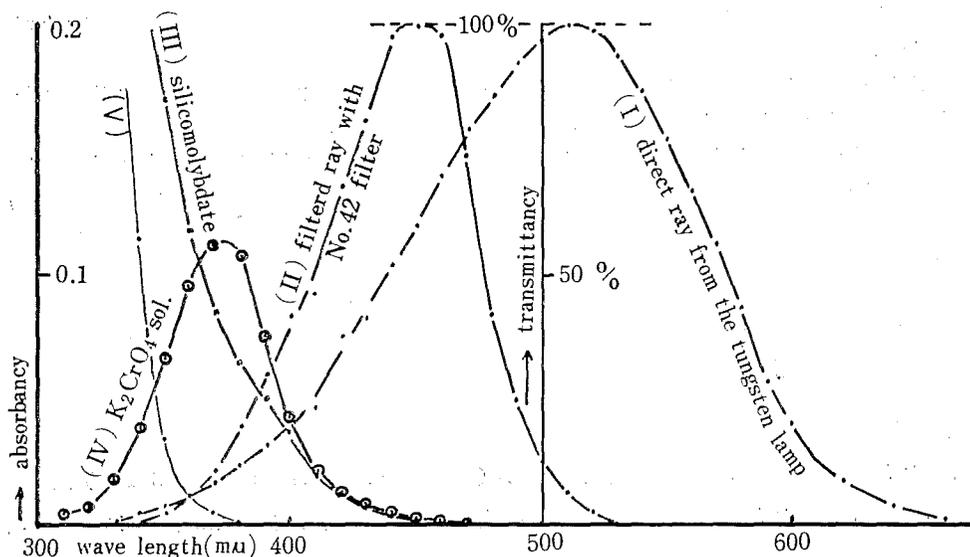


Fig. 1

- I — Intensity spectrum of the direct ray from a tungsten lamp.
- II — Intensity spectrum of the filtered ray from a tungsten lamp with the No. 42 filter.
- III — Absorption spectrum of silicomolybdate in sea water sample.
- IV — Absorption spectrum of potassium chromate solution. (pH=9.5)
- V — Absorption spectrum of molybdate solution.

3. 実験

1) 測器について

I. G. Y. 観測以来、海象観測の栄養塩分析では、その使用の便利さからわが国ではもっぱら東京光電式比色計（計録計付）が用いられてきた。

したがって、この計器についてケイ酸塩分析上の光学的特性を検討しておく必要があった。

Fig. 1. I は分光光度計のタングステンランプ光源からの放射エネルギースペクトルを、内蔵のアンチモンセシウム光電管* で測定して得られた波長と光の強度との関係である。

Fig. 1. II は分光光度計の光源部のスリットに東京光電式比色計に内蔵された No. 42 のフィルターを置き、このフィルターを透過した光が分光器を透過した後の強度スペクトルを求めたものである。

この図からわかるように、たとえ、フィルター自身は $420\text{m}\mu$ 付近に最大の透過域を持つ特性を備えていても光源の強度スペクトルの最強部は $510\text{m}\mu$ 付近にあるため、実際の試水への入射光は波長 $450\text{m}\mu$ 付近に最強部があり、この最強部に対して10%以上の強さの波長域は $370\sim 500\text{m}\mu$ となっている。

Fig. 1. III は、外洋表層海水にケイ酸ソーダ溶液を加えて $\text{Si}=200\mu\text{g-at/l}$ に調製した試水に、硫酸および Mo 試薬を加えて生じたケイモリブデン酸の純水に対する吸収曲線である。

Fig. 1. V は、海水に硫酸を加えず、Mo 試薬だけを加えたときに Mo 試薬によって起こる吸収を純水に対して求めたものである。

これから、波長 $380\text{m}\mu$ 以下の領域では、Mo 試薬自身の吸収があり、波長の減少とともに吸収は増大し、 $310\text{m}\mu$ で吸収はほとんど無限大となっている。

ケイモリブデン酸が存在するときの吸収は、Mo 試薬自身の吸収より約 $100\text{m}\mu$ 長い波長側にかたより、 $480\text{m}\mu$ 以下の領域で吸収が起こる。

したがって、分光光度計で測定するときには、 $380\text{m}\mu$ 付近の波長域を選ばよくなるが、吸収曲線の

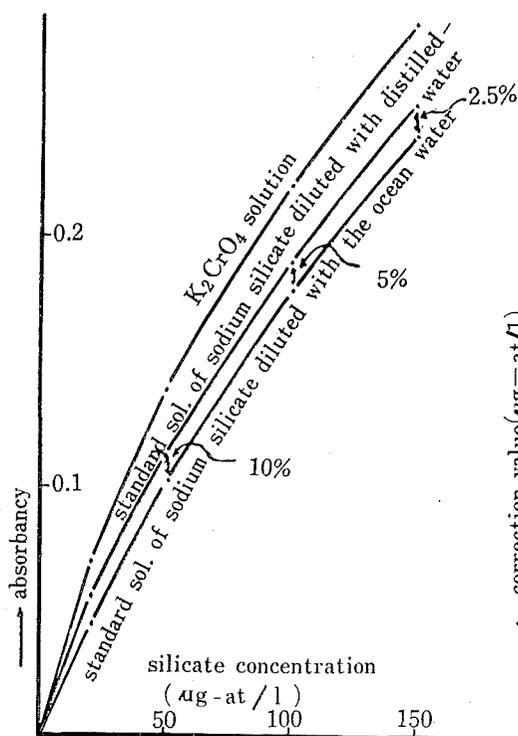


Fig.2. Relation between absorbance and silicate concentration of the "Si-standard solution and K_2CrO_4 solution as the values of 378mg of $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{l}=1\text{mg-at}$ of Si/l ."

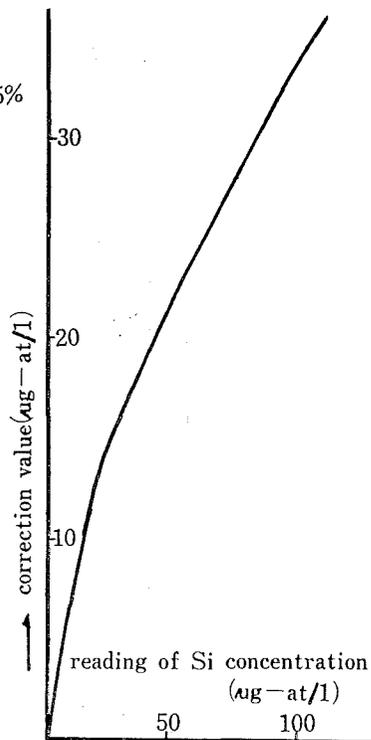


Fig.3. A correction curve for silicate data obtained by "TOKYO KODEN-type 7" colorimeter which was calibrated with K_2CrO_4 sol.

勾配が大きいため光源や分光器の角度のわずかな変化によっても起こりうる波長変動の影響を考慮する必要がある。

Fig. 1. IVは、硼砂を加えてpH=9.5に調節したクロム酸カリウム溶液の吸収曲線で、最大吸収は370m μ 付近にあり、波長400m μ 以上の吸収は、ケイモリブデン酸のそれに似ている。しかし、370m μ より短波長側では、吸収は減少し、300m μ 付近での吸収はほとんどみられない。

タングステンランプにNo. 42のフィルターの組み合わせでこれらを計るときには、波長の減少とともに強度も低下し波長が320m μ 以下の領域ではほとんど光は検知できず、クロム酸カリウム溶液とケイモリブデン酸のそれぞれの吸収はきわめて類似したものとなる。

しかしこの両者について、測定波長域の吸収の量を比較するとき、フィルターの最大透過波長域が長い波長側にあるかあるいは、短い波長側に傾いているかで、クロム酸カリウムの吸収に対するケイモリブデン酸の吸収の割合が大きく変化する。すなわち、フィルターの最大透過波長が長波長側の場合は、ケイモリブデン酸による吸収の短波長側がカットされるので、クロム酸の吸収とケイモリブデン酸の吸収の割合は比較的一定である。さらに長波長側に傾けると試水への入射光の一部しか吸収に利用されず検量線は曲線となって高濃度領域の分析精度が低下する。

透過波長域が短波長側の場合には、クロム酸の吸収に対してケイモリブデン酸の吸収は大きくなり、同じ吸光度を示すときのクロム酸の濃度とケイモリブデン酸の濃度との比率は、波長の選び方で大きく変化するようになる。

したがって、クロム酸カリウム溶液をケイ酸の代用標準溶液として使用する場合には、測定波長域や受光器の特性を指定しなければ両者の量的関係は定まらず、また、上記のように長波長側の透過域を利用する場合に

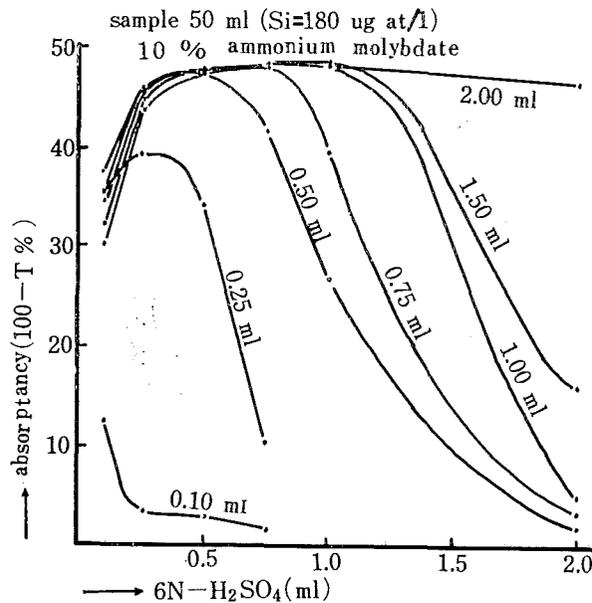


Fig.4. Effect of the amounts of added H₂SO₄ and 10% ammonium molybdate solution on color development of silicomolybdate for sea water sample.

* 短波長側で感度が高いため長波長側の強度は実際より幾分かおさえられた形に現われている。

は、濃度によっても量的関係は変化するので、海洋観測指針に指定されたようなクロム酸カリウムとケイ酸の濃度関係は大きく修正されるべきである。また、この指針に従い、東京光電式比色計で測定したこれまでのケイ酸測定値はすべて、ケイ酸とクロム酸カリウムの標準溶液の濃度関係図又は表により補正されなければならない。

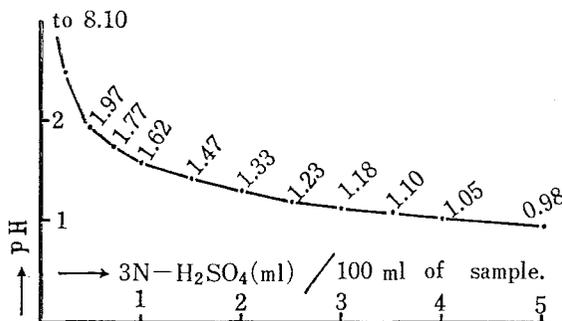


Fig.5. Relation between pH of sea water and amounts of added H₂SO₄ to sample.

2) 試薬濃度について

Fig. 4. は、ケイ酸ソーダ標準溶液を海水で稀釈し、ケイ酸濃度 Si=180 μ g-at/l (pH=8.0) として1週間放置後上澄液を分離し、これをよくかきまぜてから試水としたもので、この試水に、硫酸ならびに Mo 試薬を加え、30分後東京光電比色計でその吸光度を測定し、試薬濃度と吸光度との関係を求めたものである。

この図から、試水に加える試薬の量が増せば加える硫酸ならびに Mo 試薬の量が多少変化しても試水の吸光度におよぼす影響がほとんどみられなくなる。また、発色の最良条件が得られるための硫酸と Mo 試薬の注加割合は、海洋観測指針の 6N-硫酸 0.25ml, 10% Mo 試薬 0.5ml では最大含取を示す領域が狭いので、海上における実験操作や Mo 試薬の濃度変化等を考えると不適當であり、6N 硫酸 0.5~1ml, 10% Mo 試薬の 0.75~2ml の組み合わせが適していることがわかる*。

試薬濃度の高い領域では、Mo 試薬が pH の緩衝剤として働くこと、 β ケイモリブデン酸の生成に有効に作用するためである。

3) 塩類誤差について

上記試薬濃度の実験からみると、50ml の試水に対し 10% Mo 試薬の 7.5ml と 3N 硫酸の 1ml を加えるときすでに相当安定した吸光度が得られるはずであり、不必要な過剰試薬の使用は避けなければならない。

しかし、試薬濃度の低いところでは、吸光度が試水の塩分の変化によってある程度影響を受けるためこの塩類誤差を一定にする手段の一つとして試薬濃度を幾分高めることが考えられる。

Fig. 6. は、試薬濃度を最良条件の割合のまま硫酸と Mo 試薬の濃度を変えたときの塩類誤差への影響を表わしたものである。錫鍍金の蒸溜器で得た蒸溜水で調製したケイ酸ソーダ標準液と外洋海水で稀釈した標準液とについて調べたもので、50ml の試水に対し、6N 硫酸 0.8ml, 10% Mo 試薬 1.5ml の試薬濃度以上の領域

* 相模中央化学研究所研究員によっても海水中のケイ酸塩分析に関する実験が行なわれ、試薬濃度に関しては、試水 50ml に対し、硫酸 (1:9) 2ml と 10% Mo 試薬 2ml を注加することに結論されている。(Compiled by K. Sugawara 1968).

また、岩崎 (1960) および加藤、北野 (1967) 等の提唱している試水中の試薬濃度においても、50ml の試水に対し 6N-硫酸の 2ml と 10% Mo 試薬 2ml を加えるようになっている。

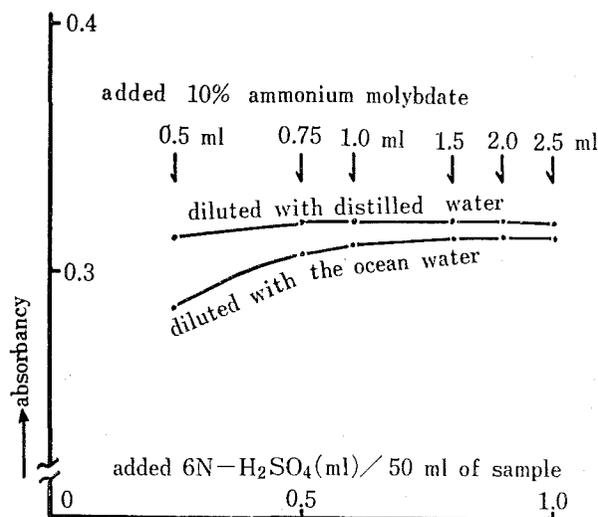


Fig. 6. Relation between salts effect and reagent concentration on color development of silicomolybdate for sea water sample.

で塩類誤差と試薬濃度との関係はほとんど一定となっている。

この蒸留水で稀釈したケイ酸標準溶液と外洋海水（海水自身のケイ酸含量は零に補正した）で稀釈したケイ酸塩溶液の吸光度差（塩類誤差）は、東京光電式比色計で測定した場合は、ケイ酸の濃度によっても変化するが、高濃度領域で2～3%に相当する。

以上の実験から試薬濃度としては、20%Mo試薬1容と6N硫酸の1容の混合液を、試水50mlに対して2ml注加すれば適当であると考えられる。この混合試薬は、暗所に保存すれば半年以内は安定である。またここで使用した標準溶液は相模中央化学研究所で調製されたケイ酸塩標準溶液と比較して一致していた。

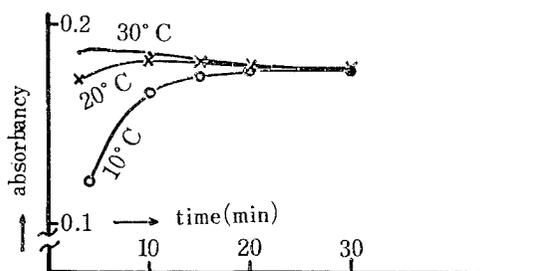


Fig. 7. Temperature effect on color development of silicomolybdate for sea water.

4) 温度効果について

Fig. 7. は、10°C、20°Cおよび30°Cに保った試水500mlに対し、3N H₂SO₄の10mlと7.5%Mo試薬の10mlを加えたときの試水の吸光度（東京光電比色計使用）と試薬注加後の経過時間との関係である。

この図から、試水温度が低いときは、吸光度の極大値も低く、試水温度が高いときは、発色直後の吸光度は大きい、生成したβケイモリブデン酸がαモリブデン酸に移行してしまうため時間の経過とともに吸光度の減少が著しく、安定した領域がみられない。

試水温度が20°C付近では、試薬注加後10分ぐらいから割合安定し、20～30分間では吸光度にして-1%程

度の変化に過ぎない。

以上のような温度の影響は、試薬濃度が更に低い海洋観測指針に記載された方法による場合でもほとんど同じであり、硫酸と Mo 試薬の割合がケイモリブデン酸の生成に適した条件であるときには、同じような温度効果がみられるのであろう。

4. 結 論

海水のケイ酸塩を測定するため、光電比色計を使ってケイモリブデン酸の比色分析を行なうときには、ケイ酸の代用標準溶液としてのクロム酸カリウムだけを使用せず、実際のケイ酸標準溶液をあわせて測定し、それぞれの溶液の濃度と吸光度との関係を求めておく必要がある。

また、東京光電式比色計を用いクロム酸カリウムの代用標準溶液を使ったこれまでのケイ酸塩定量値には、3～5割の正の補正を加えなければならない。

ケイ酸塩分析の最適試薬濃度は、50mlの海水に対して、6N硫酸と20%Mo試薬の等容混合液の2mlを注加し、約20°Cで20分放置後その吸光度を測定するのが適当である。 (海象課)

参 考 文 献

- Compiled by K. Sugawara 1968, "Silicata-Si Standard Solutions" Progress Report of the Preparation of C.S.K. Standard Chemical Solution Part II May 1968. (Scrips Oceanographic Institution で開催された SCOR, ICSU の Working group 第1回会議で発表)
- 岩崎岩次 1960, "水中のシリカの光度定量" 分析化学 9, No. 2, 184
- 加藤喜久雄, 北野 康 1967, "ケイモリブデン酸比色における塩類誤差ならびに無定形ケイ酸の海水における溶解速度および溶解度について" 日本海洋学会 42年度春季大会講演, 昭和42年4月9日. 日本海洋学会 1963, 海洋観測指針
- Robinson R. J. and T. G. Thompson 1948, "The determination of silicate in sea water" *Jour. Marine Reserch* 7. 49, 1959.
- Strickland J. D. H. and T. R. Parsons 1965, "A manual of sea water analysis" *Fisheries Research Board of Canada* 1965.