

モリブドケイ酸の吸光度測定に基づく微量ケイ素の フローインジェクション分析法

本水 昌二[®]， 是近 勝彦^{*}

(1988 年 7 月 2 日受理)

ケイ酸（ケイ酸塩）の高感度定量法を目的として FIA 法を検討した。検出法として、モリブドケイ酸の 350 nm の吸光度測定法を採用した。試料溶液（モリブデン酸アンモニウムを含む希硫酸）の組成、反応コイル長、反応温度、測定波長、試料注入量、流速などの最適化により、高感度定量が可能になった。検量線は Si 10~1000 ppb で良好な直線性を示した。検出限界 ($S/N=3$) は 2 ppb であり相対標準偏差は Si 10 ppb 及び 60 ppb でそれぞれ 4% 及び 0.5% であった。分析速度は毎時 30 サンプルであった。

1 緒 言

Si は天然にはケイ酸及びその塩として多量に存在している。天然水、血液、尿中にも比較的多量（～数 10 ppm）に存在し、これらの試料中のケイ素の定量ではあまり高感度法を必要としない。しかし、半導体など先端技術分野においては高純度水、高純度試薬などに含まれる微量 Si の定量法が要求される。

Si 又はその塩の形で存在する Si の吸光光度法はほとんどすべてモリブデン酸とのヘテロポリ酸生成に基づいている。生成したヘテロポリ酸のモリブドケイ酸は紫外部 300~400 nm 付近に吸収を示し、還元生成物（モリブデン青）は 600~800 nm 付近に吸収を示す。しかしモリブドケイ酸生成反応は、 α -体と β -体の生成割合が酸濃度、イオン強度、反応温度、反応時間などに大きく影響されるため、バッチ分析法では厳密な条件設定が必要とされ、分析所要時間も長い。FIA では反応温度、反応時間を正確に制御でき、更に反応促進のために加熱操作の組み込みも容易である。

既にケイ酸の FIA は平井ら¹⁾の報告以来、吸光度検出法^{1)~9)}、蛍光光度検出法¹⁰⁾、電圧電流法¹¹⁾¹²⁾及びヘテロポリ酸生成を伴わない ICP-AES 検出法¹³⁾が検討されているが、Yokoyama ら²⁾の報告以外は ppm オーダーの Si の定量を目的とし、高感度化はあまり目的とされていない。本報告はヘテロポリ酸生成-吸光度検出法による Si の FIA の高感度化を再検討したものである。

最近 FIA に適した送液ポンプ、吸光度検出器及び恒温槽などが容易に入手できるようになった。これらの装置を用い、反応条件の最適化により、数 ppb 以上の Si の定量が可能であることが分かった。

2 実 験

2.1 装 置

FIA の流路系を Fig. 1 に示す。ポンプはサヌキ工業製ダブルプランジャー型ポンプ (DM2M-1016) を用い、キャリアー、試薬溶液ともに 0.7 ml/min で送液した。試料のキャリアー流れへの導入にはサンプルループ付き六方バルブ（サヌキ工業製）を用い、320 μ l を導入した。吸光度検出器は相馬光学製 UV-VIS S-3702 を用いた（樹脂製フローセル：容積 8 μ l，光路長 10 mm）。流路はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブ

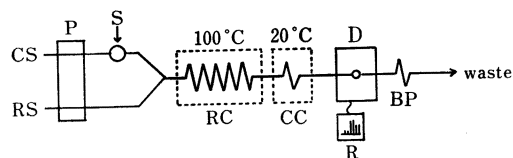


Fig. 1 Schematic diagram of the flow system

CS: carrier solution (H_2O); RS: reagent solution {0.006 M Mo(VI) + 0.075 M H_2SO_4 }; P: double plunger pump (0.7 ml min⁻¹); S: sample injection (320 μ l); RC: reaction coil (0.5 mm i.d. $\times$ 9 m); CC: cooling coil (0.5 mm i.d. $\times$ 1 m); D: detector (350 mm); R: recorder; BP: back-pressure coil (0.25 mm $\times$ 30 cm)

* 岡山大学理学部：700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

と樹脂製コネクタを用いて構成した。背圧コイル（内径 0.25 mm，長さ 30 cm）以外はすべて内径 0.5 mm のチューブを用いた。反応コイルは外径 1 mm のチューブを，径 1 cm の真ちゅう棒に巻いたもので，アルミニウムはくで包み，アルミニウムブロック加熱型反応コイル恒温槽（サスキ工業製，FIA-210-RCO）に装着した。

2.2 試薬

蒸留水：イオン交換水をパイレックスガラス製蒸留装置にて蒸留したものを用いた。なお，水との接触面を Cu とポリエチレンで構成した蒸留装置による蒸留水の試薬から試験値はほとんど同じであった。又，市販の小型超純水製造装置による水は前記の蒸留水よりも試薬から試験値は大きかった。

キャリアー：蒸留水を用いた。

試薬溶液：モリブデン酸アンモニウム， $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，と硫酸を含む水溶液を用いた。最適濃度は $\text{Mo(VI)} \ 6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，硫酸 0.075 M である。

ケイ素標準溶液：AAS 用ケイ素標準液（和光純薬工業製，1000 ppm Si）10 ml をテフロンビーカーに取り 2 M 水酸化カリウム 1.2 ml を加えた後ホットプレート上で 175°C で 10 分間加熱処理し，蒸留水で正確に 25 ml に希釈したものを貯蔵液とする。この溶液を正確に希釈して検量線用 Si 標準溶液を調製した。

3 結果及び考察

3.1 FIA 装置の構成

モリブドケイ酸の吸収極大波長は 310 nm 付近にあるが，モリブデン酸自身も 400 nm 以下では吸収を示す。従って，感度の点からは 310 nm に近い短波長が良いが，試薬から試験値も大きい。このため，FIA ではベースラインが不安定なために従来は 400 nm 付近で測定されている。Fig. 2 に示すように短波長になるほどピーク高さは高くなるが，試薬から試験値が大きくなり，ベースラインが不安定になる。本報では高感度化を目的としているため，従来法よりも短波長の 350 nm で測定することとした。この波長での試薬から試験値（水対照）は吸光度で約 0.06 となった。以下，高感度定量法のために検討した FIA 装置の概略について述べる。

3.1.1 送液ポンプ FIA でよく用いられるペリスタ型ポンプ（例えば Gilson Minipulse pump）では脈流のため測定は不可能であった。又液体クロマトグラフ用高圧ダブルプランジャー型ポンプ（Kyowa Seimitsu KHU-W-52）に空気ダンパーを取り付けたものも本報の目的には適さないことが分かった。高圧は得られないが，径 2.5 mm のプランジャーを持ち，ストローク長 1 mm のダブルプランジャー型ポンプ（サスキ工業製）を用いたところ，吸光度フルスケール 0.05 でも十分使

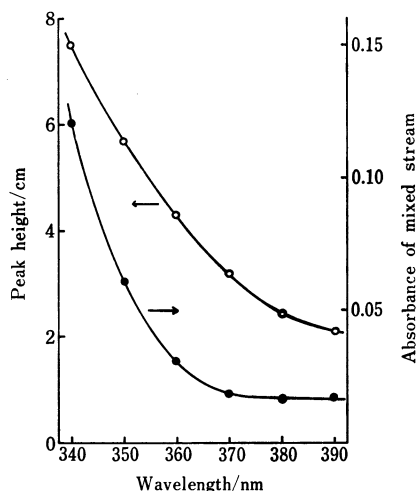


Fig. 2 Effect of detection wavelength on peak height and absorbance of the mixed stream
Si : 100 ppb

用できることが分かった。

3.1.2 検出器 吸光度検出器は LC 用に開発されたもの（Soma S-3702）を用いたが，酸性溶液を流すため石英窓をもつ PTFE 製のフローセル（容積 8 μl ，光路長 10 mm）を用いた。

3.1.3 反応コイル恒温槽 モリブドケイ酸生成を促進するため，反応コイル加熱用恒温槽を用いた。恒温槽の温度を 25°C から 120°C まで変えて検討した（Fig. 3）。室温ではほとんど生成物は認められないが， 60°C から急激に反応は進行し， 100°C 以上ではほぼ一定となる。以後の実験では恒温槽の温度は 100°C に

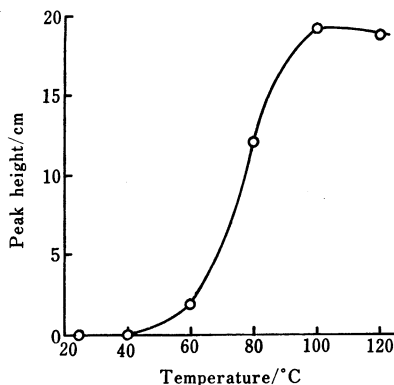


Fig. 3 Effect of temperature of the bath heating the reaction coil on peak height
Reaction coil : 0.5 mm i.d. $\times$ 9 m; Si : 1000 ppb

設定した。なお、このときに反応コイルから出てきた液の温度は約 60°C であった。

3.1.4 冷却コイル 高温の液体がフローセルに流入するとフローセル内での温度差による屈折率の変化及び検出器の温度変化のためにベースラインは大きく乱れる (Fig. 4)。加熱反応コイルの後に冷却コイルを装着するとベースラインの乱れは大きく減少する。測定吸光度範囲が 0~1 程度であれば冷却コイルもあまり重要ではないが、0~0.1 あるいはこれ以下の吸光度範囲での測定では冷却コイルなしでは十分なベースラインの安定性は得られない。冷却コイルは内径 0.5 mm, 外径 1.5 mm, 長さ 1 m のテフロンチューブを約 20°C の水槽 (水道水で冷却) に浸した。

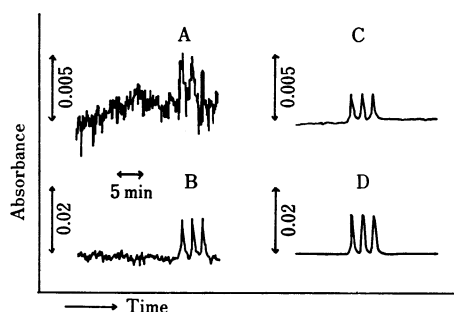


Fig. 4 Effect of cooling coil on the baseline stability

Cooling coil: 0.5 mm i.d. $\times$ 1 m; A, B: without cooling coil; C, D: with cooling coil; A, C: 20 ppb silicon; B, D: 100 ppb silicon

3.1.5 背圧コイル 反応コイルを加熱すると気泡が発生することがある。これを防ぐために検出器の後に背圧コイル (内径 0.25 mm, 長さ 30 cm) をつけた。これにより、気泡の発生を防ぐことができた。

3.2 諸条件の検討

3.2.1 反応試薬溶液組成 Yokoyama らはモリブデン青の光吸収を利用することにより 0.02~1.0 ppm (SiO_2) の Si の定量を可能とした²⁾。しかしモリブデン青法では還元剤も必要のため、装置が複雑となる。そこで本報ではモリブデン黄を用いる FIA 装置とし、反応試薬溶液は Mo(VI) と硫酸を含むものについて検討した。約 1000 ppb Si までの定量を前提に、Mo(VI) の濃度を $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ~ $2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ まで、硫酸濃度を 0.03 M ~ 0.3 M まで変えて検討した。結果は Mo(VI) 濃度が $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上、硫酸濃度が 0.075 M 以上で

検量線は直線性を示すことが分かった。Mo が高濃度になるほど検量線の直線範囲は広がるが、試薬から試験値も大きくなり、高感度化には適さない。従って、本報では Mo(VI) (モリブデン酸アンモニウムを使用): $6 \times 10^{-3} \text{ M}$, 硫酸: 0.075 M を用いることとした。

3.2.2 流量, 反応コイル長, 試料注入量の影響

キャリアー, 試薬溶液を同じ流量で流すこととし、流量の影響について検討した。0.2 ml/min ~ 0.8 ml/min の範囲で検討したところ、0.7 ml/min が最も高いピークとなった。低流量では反応促進により高感度化が期待されたが、むしろピーク高は低く、ピーク幅も広がり、実用的利点はない。従って 0.7 ml/min を採用した。反応コイル長を 1 m ~ 20 m と変えて検討した。コイル長が増すにつれてピークも高くなるが、9 m 以上ではピーク高さの増加はほとんど見られない。Fig. 5 に 1 m と 9 m の場合のピーク形状を示す。ピーク高は 9 m では 1 m の約 4 倍となり、ピーク半値幅はほとんど変わらない。しかし、9 m ではテイリングが大きくなりベースラインへの復帰時間は 1 m の 1.6 倍となる。高濃度域 (ppm オーダー) での Si の定量では反応コイル長 1 m でも十分定量可能であるが、ppb オーダーの Si の定量では反応コイル長は 9 m 程度が良い。試料注入量を 100 μl ~ 580 μl の範囲で変えて検討したところ、300 μl 以上ではピーク高さの増加分は非常に小さい。従って本法では 320 μl を注入することとした。

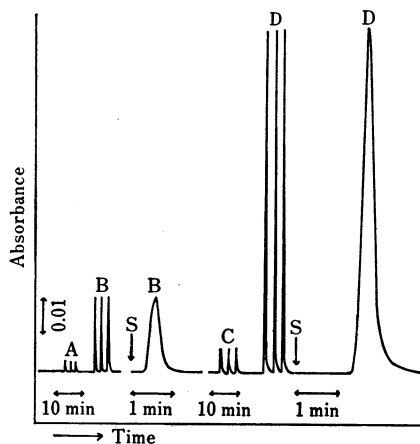


Fig. 5 Effect of length of a reaction coil on peak shape

A, B: 1 m reaction coil; C, D: 9 m reaction coil; A, C: 100 ppb Si; B, D: 1000 ppb Si; S: sample injection point

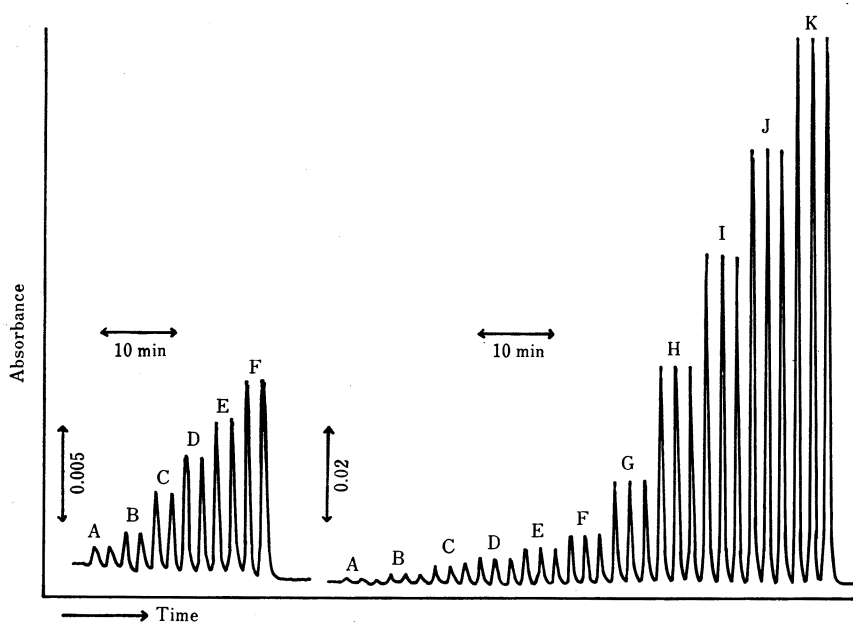


Fig. 6 Examples of flow signals for silicon

Si/ppb: A, 10; B, 20; C, 40; D, 60; E, 80; F, 100; G, 200; H, 400; I, 600; J, 800; K, 100

Table 1 Comparison of the spectrophotometric FIA methods for silicon

Method	Sample volume/ μl	Reaction coil i. d. $\times$ length (temperature) ^{a)}	λ/nm	Sampling rate/ h^{-1}	Calib. graph ^{b)} (ppm SiO_2)	Detection limit, ppm	R. S. D., % (ppm SiO_2)	Ref.
I	70	0.5 mm $\times$ 5 m (90 °C)	450	36	10~60		0.18 (60)	6)
II	80	0.5 mm $\times$ 5 m (50 °C)	400	60	2~10	0.3 (S/N=2)	1.7 (2) 0.07 (100)	1)
IIIa	100 or 500	0.5 mm $\times$ 5 m (50 °C)	400	60	2~100	0.3 (S/N=2)	1.7 (2) 0.07 (100)	2)
IIIb	100 or 500	RC ₁ 0.5 mm $\times$ 5 m (80 °C) RC ₂ 0.5 mm $\times$ 5 m (80 °C)	820	40	0.02~0.1 0.2~1.0	0.01 (S/N=2)	0.5 (0.6)	2)
IV	50	0.5 mm $\times$ 1 m (50 °C)	400	40	0.01~1	0.02 (S/N=2)	1.4 (0.39) 0.5 (1.03)	4)
V	318	1 mm $\times$ 3 m (50 °C)	440	70			0.5	5)
VI	300	RC ₁ +RC ₂ +RC ₃ =5 m+2 m+5 m 0.5 mm i. d. (80 °C)	816	35	0.1~1	0.03 (S/N=3)	2 (0.5)	7)
VII	320	0.5 mm $\times$ 9 m (100 °C)	350	30	0.02~2	0.004 (S/N=3)	4 (0.02) 0.5 (0.12)	this work

a) temperature of heating bath for a reaction coil; b) linear range

3.3 検量線

以上の諸条件の検討結果を基に、検量線を作成した。Fig. 6 にはフローシグナルの一例を示す。100 ppb 以下の Si の定量では吸光度フルスケール 0.05 で測定し、数百 ppb 程度では吸光度フルスケール 0.2 で測定した。検量線は良好な直線性を示し、検出限界 ($S/N=3$) は 2 ppb である。Si 10 ppb 及び 60 ppb で 6 回注入

した場合の相対標準偏差は 4% 及び 0.5% であった。分析速度は毎時 30 サンプルであった。Table 1 に既報の Si の FIA 法と本法とを比較して示した。本法は既報と比べても感度、精度の点で優れており、高感度化の目的はかなり達成されているものと思われる。

文 献

- 1) 平井幸雄, 横山拓史, 与座範政, 樽谷俊和, 大橋茂: 分析化学, **30**, 350 (1981).
- 2) T. Yokoyama, Y. Hirai, N. Yoza, T. Tarutani, S. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3477 (1982).
- 3) J. Thomsen, K. S. Johnson, R. L. Petty: *Anal. Chem.*, **55**, 2378 (1983).
- 4) K. Ogata, S. Soma, I. Koshiishi, S. Tanabe, T. Imanari: *Bunseki Kagaku*, **33**, E535 (1984).
- 5) R. Kuroda, I. Ida, H. Kimura: *Talanta*, **32**, 353 (1985).
- 6) 横山拓史, 樽谷俊和: *J. Flow Injection Anal.*, **2**, 30 (1985).
- 7) O. K. Borggaard, S. S. Jorgensen: *Analyst* (London), **110**, 177 (1985).
- 8) 成澤芳男, 橋本隆寛: *J. Flow Injection Anal.*, **4**, 20 (1987).
- 9) Y. Narusawa: *Anal. Chim. Acta*, **204**, 53 (1988).
- 10) P. Linares, Luque de Castro, M. Valcarcel: *Anal. Chim. Acta*, **177**, 263 (1985).
- 11) A. G. Fogg, N. K. Bsebsu: *Analyst* (London), **106**, 1288 (1981).
- 12) A. G. Fogg, G. C. Cripps, B. J. Birch: *Analyst* (London), **108**, 1485 (1983).
- 13) Y. Israel, R. M. Barnas: *Anal. Chem.*, **56**, 1188 (1984).

☆

FIA for trace amounts of silicon based on spectrophotometric determination of molyb-

dosilicic acid. Shoji MOTOMIZU and Katsuhiko KORECHIKA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

Spectrophotometric determination of silicon based on the formation of molybdosilicic acid was examined by FIA. Two streams, a carrier and a reagent solution, were propelled at a flow rate of 0.7 ml min^{-1} by a double-plunger micropump. Sample solution, $320 \mu\text{l}$, was injected into the carrier (distilled water). The reagent solution comprised 0.006 M Mo(VI) and 0.075 M sulfuric acid. The reaction coil was 9 m long, and was heated in an air bath made of aluminium block and controlled at 100°C . Just behind the reaction coil, a cooling coil ($0.5 \text{ mm i.d.} \times 1 \text{ m}$), which was cooled in a water bath at 20°C , was incorporated. The molybdosilicic acid formed was detected at 350 nm by a UV-VIS detector. The calibration graph was linear over the range of silicon from 10 to 1000 ppb . The detection limit corresponding to a signal to noise ratio (S/N) of 3 was 2 ppb . The relative standard deviations for 6 determinations of 10 ppb and 60 ppb silicon were 4% and 0.5% , respectively. The sampling rate was 30 samples per hour.

(Received July 2, 1988)

Keyword phrases

FIA for silicon; spectrophotometric determination; molybdosilicate.

.....