

原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量*

寺島 滋**

Determination of Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium, Manganese and Iron in the Silicate Rocks and Terrestrial Water by Atomic Absorption Spectrophotometry

By

Shigeru TERASHIMA

Abstract

- (1) The optimum conditions were settled for the determination of sodium, potassium, magnesium, calcium, manganese and iron by atomic absorption spectrophotometry.
- (2) The interference of diverse ions to the absorbance of sodium, manganese and iron was little and these elements were determined directly from the sample solution. Potassium, magnesium and calcium were determined after the addition of strontium solution.
- (3) The possibility to use the mixed standard solution was examined, with good results operating the sample solution after the addition of strontium solution and subsequent dilution.
- (4) Rapid and accurate methods were established for the determination of sodium, potassium, magnesium, calcium, manganese and iron in silicate rocks and terrestrial water by atomic absorption spectrophotometry.

要 旨

原子吸光分析法による、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量法について、測定条件、共存成分の影響などを検討した。各種共存成分の影響はストロンチウムを添加して抑制した。混合標準溶液の使用について検討し、満足し得る結果を得た。

原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の迅速かつ正確な定量法を確立した。

1. 緒 言

原子吸光分析法は、感度の良いこと、操作が簡単、かつ迅速なこと、共存成分の影響が少ないことなど従来の分析法にない多くの利点を持ち、金属工業、化学工業などの管理分析や地球化学、農芸化学、生化学などあらゆる方面の分析に応用されるようになった(武内ら, 1969)。けい酸塩岩石ならびに陸水の分析も多くの研究者によ

っておこなわれており、ANGINO, E.E. ら(1967)によってまとめられている。

けい酸塩分析についての最近の報告には、LANGMYHR, F. J. ら(1968)による、ふっ化水素酸のみによる分解方法や、OMANG, S.H. (1969)によるホウ酸、炭酸リチウム融解による方法などがある。これらの方法では、カルシウム、マグネシウムに対する共存成分の影響を抑制するためランタンを使用している。本法では、ランタンにくらべて安価で、イオン化干渉の抑制にも効果のあるストロンチウムの使用を試みて好結果を得た。また、2成分以上の同時定量に有利な混合標準溶液の使用を可能にするため、共存成分の影響について詳細に検討した。

各種共存成分の影響について熱力学的考察を試みた。

本報告における分析装置のパーナー部の改良は、当所化学課後藤隼次技官の考案によるものである。永井茂技官からは、貴重な地下水試料と分析データを提供していただいた。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

ナトリウム標準溶液 (1 mg/ml) : 特級塩化ナトリウム

* 原子吸光分光分析法によるけい酸塩岩石鉱物および陸水分析法の研究 (第2報)

** 技術部

ム (NaCl) を 500 ~ 600°C で加熱乾燥したのち、その 2.5421 g を正確にはかりとり、水に溶かして正確に 1 l にした。

カリウム標準溶液 (1 mg/ml) : 特級塩化カリウム (KCl) を 500 ~ 600°C で加熱乾燥し、その 1.9067 g を正確にはかりとり、水に溶かして正確に 1 l にした。

マグネシウム標準溶液 (1 mg/ml) : 金属マグネシウム (99.9%) 1.001 g を正確にはかりとり、希塩酸で溶解したのち水を加えて正確に 1 l にした。

カルシウム標準溶液 (1 mg/ml) : 特級炭酸カルシウム (CaCO₃) を 100 ~ 110°C で乾燥し、その 2.4970 g を正確にはかりとり、希塩酸に溶解し、炭酸ガスを追出したのち水を加えて正確に 1 l にした。

マンガン標準溶液 (1 mg/ml) : 金属マンガン (99.99%) 1.0001 g を正確にはかりとり、希塩酸で溶解したのち水を加えて正確に 1 l にした。

鉄標準溶液 (1 mg/ml) : 金属鉄 (99.95%) 1.0005 g を正確にはかりとり、希塩酸で溶解したのち水を加えて正確に 1 l にした。

ストロンチウム溶液 (50 mg/ml) : 特級塩化ストロンチウム (SrCl₂·6H₂O) 76.1 g をはかりとり水に溶かして 500 ml にした。

けい酸溶液 (SiO₂ 10 mg/ml) : けい石 (SiO₂ 99.6%) 2.008 g をはかりとり、融解合剤 (Na₂CO₃+K₂CO₃) 10 g と共に加熱融解し、冷却後温水で溶かして 200 ml とした。

アルミニウム溶液 (10 mg/ml) : 特級塩化アルミニウム (AlCl₃·6H₂O) 44.71 g を水に溶かし 500 ml とした。

その他の試薬は第1報 (寺島, 1969) に準じた。

2.2 装置

日立 207型原子吸光分析装置を用いた。光源は、ナトリウム、カリウム、マンガン、鉄は単元素用、マグネシウム、カルシウムは2元素用中空陰極ランプ (いずれも日立製) を使用した。バーナーは 100×0.5 mm の水冷式スロットバーナーを使用した。燃料ガスはアセチレン、助燃ガスは空気を使用した。

本装置の光束は折返し方式である。折返し後の光束がバーナーの先端に接して通過する場合を 0 mm とし、ここからの距離をバーナー上の光束の高さとして表示した。また、バーナー支持台を改良して 90°回転できるようにし、フレーム中の光束の長さを変えることにより適当な感度を得られるようにした。

3. 実験と考察

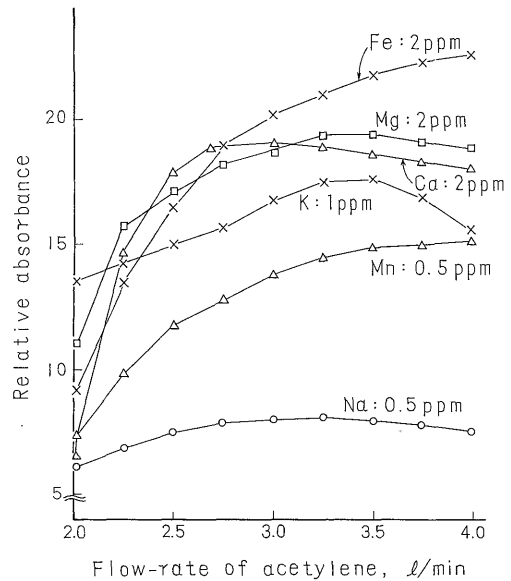
3.1 測定条件

測定条件の選定にあたっては、高い感度を得ること、共存成分の影響を少なくすること、測定濃度範囲を広くすることを考慮して検討した。

3.1.1 アセチレン流量と吸収の関係

空気流量 (13 l/min) を一定とし、アセチレン流量を 2.0 ~ 4.0 l/min に変化させて測定した結果を第1図に示した。

第1図からわかるように、最高感度を示すアセチレン流量は、ナトリウム 3.25 l/min、カリウム 3.5 l/min、マグネシウム 3.25 l/min、カルシウム 3 l/min であり、マンガン、鉄はアセチレン流量の増加にしたがって感度が増大している。



第1図 アセチレン流量の影響
Effect of flow-rate of acetylene on the absorbance
Flow-rate of air: 13 l/min

3.1.2 空気流量と吸収の関係

アセチレン流量 (3 l/min) を一定とし、空気流量を 10 ~ 15 l/min に変化させて測定した結果を第2図に示した。

第2図からわかるように、最高感度を示す空気流量は、マグネシウム 14 l/min、カルシウム 13 l/min、マンガン 13 l/min、鉄 13 l/min であり、ナトリウムおよびカリウムは、空気流量の増加にしたがって感度が増大している。

3.1.3 光束の高さと吸収の関係

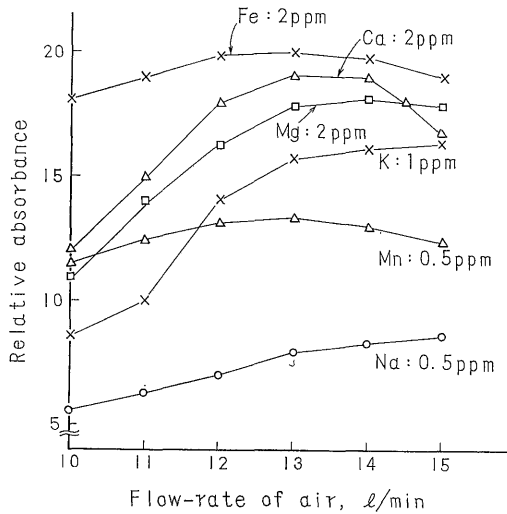
アセチレン流量 (3 l/min)、空気流量 (13 l/min) を一定とし、バーナー上を通過させる光束の高さを 0 ~ 20 mm

原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量 (寺島 滋)

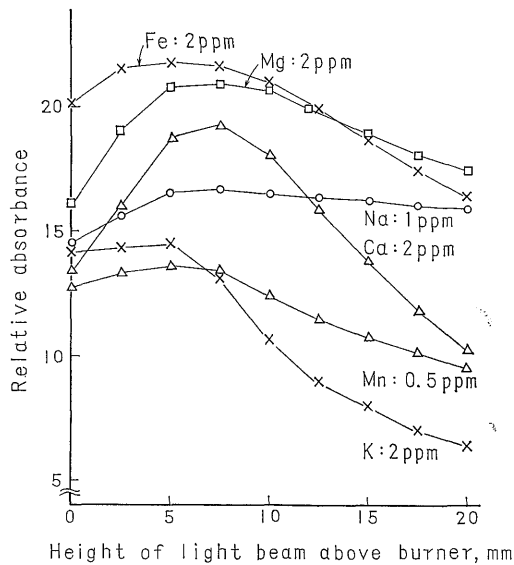
に変化させて測定した結果を第3図に示した。

第3図からわかるように、ほとんどの成分が光束の高さ5~10mmで最高感度を示す。しかしながら、3.3でのべるように、この高さでは、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄に対する共存成分の影響は大きい。

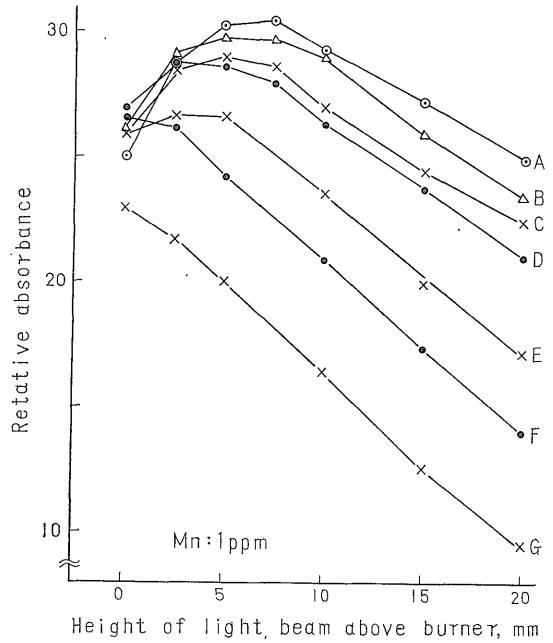
3.1.4 アセチレン流量および光束の高さと吸収の関係
マンガン 1 ppm の溶液について、空気流量 (13 l/min)



第2図 空気流量の影響
Effect of flow-rate of air on the absorbance
Flow-rate of acetylene: 3 l/min



第3図 光束の高さの影響
Effect of height of light beam above burner on the absorbance



第4図 マンガンの吸収に対するアセチレン流量と光束高さの影響

Effect of flow-rate of acetylene and height of light beam on the manganese absorbance

Flow-rate of acetylene, l/min

A: 3.75 E: 2.75

B: 3.50 F: 2.50

C: 3.25 G: 2.25

D: 3.00

Flow-rate of air, 13 l/min

を一定とし、アセチレン流量と光束の高さを変えて測定した結果を第4図に示した。

第4図からわかるように、アセチレン流量 2.5 l/min 以下の場合には光束の高さ 0 mm で最高感度が得られる。そしてアセチレン流量の増加にしたがって最高感度を示す光束の位置は上部に移動する。この現象について、RANN, C. S. ら (1965) はモリブデン、クロムその他について詳細な実験をおこない、アセチレン流量の変化により原子蒸気の分布密度が異なるためであろうと説明している。

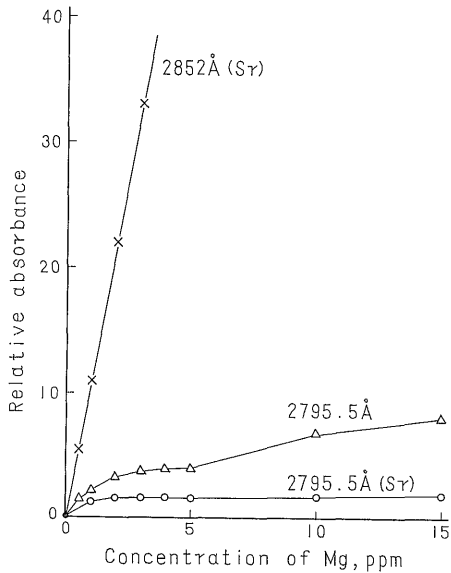
3.1.5 分析線の選定

原子吸光分析においてもっとも感度の高い分析線は、ナトリウム 5,890 Å, カリウム 7,665 Å, マグネシウム 2,852 Å, カルシウム 4,227 Å, マンガン 2,795 Å, 鉄 2,483 Å である。しかしながら、ナトリウムおよびマグネシウムはこの分析線では 10 ppm 以上の測定は困難である。このためナトリウムについては感度の低い 3,302 Å が用いられる。本実験においてもナトリウム 3,302 Å を用いると 4~100 ppm の範囲で正確な分析結果が得られた。

第1表 測定最適条件

Optimum condition for determination of sodium, potassium, magnesium, calcium, manganese and iron

	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
Wavelength (Å)	5890	7665	2852	4227	2795	2483
Lamp current (mA)	25	25	8	8	10	15
Slit width (mm)	0.18	1.0	0.18	0.18	0.18	0.18
Height of light beam above burner (mm)	5	5	15	15	15	15
Pressure and flow-rate of acetylene	0.5 kg/cm ² , 3 l/min					
Pressure and flow-rate of air	1.8 kg/cm ² , 13 l/min					



第5図 マグネシウムの分析線
Magnesium analytical lines
(Sr): Added Sr 4000 ppm

マグネシウムの分析線を第5図に示した。

第5図からわかるように、マグネシウム 2,795.5 Å は直線が得られない。また、ストロンチウムを共存させた場合ほとんど一定のわずかな吸収が得られるだけであった。これについて SLAVIN, W. (1968) は、マグネシウム 2,795.5 Å はイオン線であり、共存する陽イオンの影響を受けやすく測定には使用できないであろうとのべている。結局高濃度のマグネシウムは試料を希釈して測定することにした。

以上の検討の結果および 3.3でのべる共存成分の影響を考慮して、本装置によるナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の最適測定条件として第1表のように定めた。以下の実験は特にことわらないかぎりこの条件でおこなった。

3.2 無機酸の影響

ナトリウム 2 ppm, カリウム 4 ppm, マグネシウム

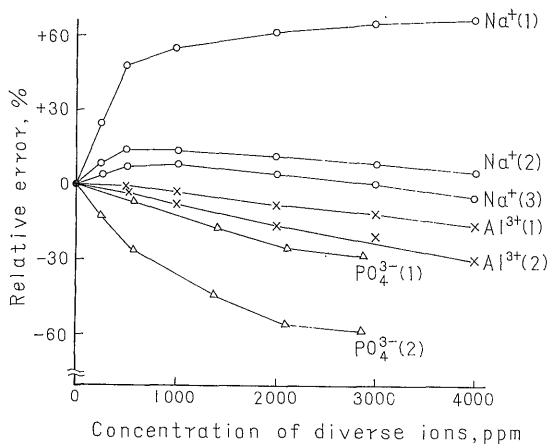
2 ppm, カルシウム 4 ppm, マンガン 1 ppm, 鉄 2 ppm に対する塩酸、硝酸、硫酸の影響について検討し、第2表の結果を得た。第2表の相対偏差 (Relative error, %) は各成分ともそれぞれの酸について、0.06 N の吸収を 0 として表示したものである。

以下の実験は塩酸 0.06~0.2 N の範囲でおこなった。

3.3 共存成分の影響および干渉の抑制

ナトリウム 2 ppm, カリウム 4 ppm, マグネシウム 2 ppm, カルシウム 4 ppm を共存させ、これに他の成分の濃度を変化させて添加し検討した。マンガン、鉄はそれぞれ個別に検討した。

カリウムに対する共存成分の影響とアセチレン流量の関係を第6図に示した。第6図によればアセチレン流量の減少により正の偏差は減少し、負の偏差は増大している。他の成分の定量においても、ほとんどアセチレン流量の減少により負の偏差は増大した。



第6図 カリウムの吸収に対する共存成分とガス流量の影響
Effect of diverse ions and flow-rate of gases on the potassium absorbance

K: 4 ppm
(1): C₂H₂, 3.0 l/min; Air, 13 l/min
(2): C₂H₂, 2.0 l/min; Air, 14 l/min
(3): C₂H₂, 1.8 l/min; Air, 14 l/min

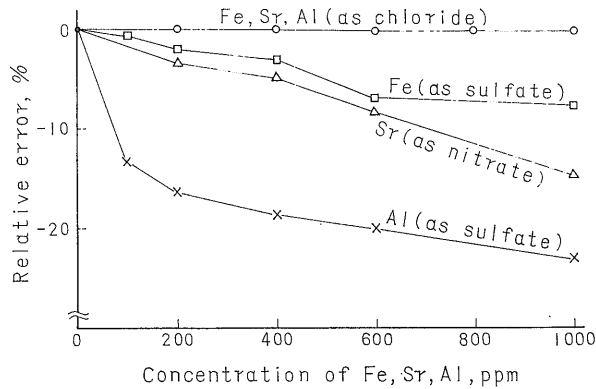
原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量 (寺島 滋)

第2表 無機酸の影響

Effect of acids on the absorbance (Relative error, %)*

Acids (N)	Na (2 ppm)	K (4 ppm)	Mg (2 ppm)	Ca (4 ppm)	Mn (1 ppm)	Fe (2 ppm)
HCl	0.06	0	0	0	0	0
	0.12	-2	-2	0	-2	-1
	0.30	-4	-5	0	-6	-2
	0.60	-9	-10	-1	-13	-3
	1.20	-15	-23	-3	-25	-5
	2.40	-22	-35	-5	-40	-7
HNO ₃	0.06	0	0	0	0	0
	0.12	0	0	0	0	+1
	0.30	0	0	0	-1	0
	0.60	-1	-1	0	-2	-2
	1.20	-2	-2	-1	-2	-3
	2.40	-4	-5	-3	-5	-4
H ₂ SO ₄	0.06	0	0	0	0	0
	0.12	-1	0	0	-2	0
	0.30	-2	0	-1	-3	0
	0.60	-4	-2	-2	-3	-1
	1.20	-7	-4	-5	-5	-3
	2.40	-13	-8	-7	-9	-5

* : Standard solution was 0.06 N acidity.



第7図 マンガンの吸収に対する塩の影響
Effect of diverse salts on the manganese absorbance
Mn:1 ppm Height of light beam above burner: 0 mm

マンガン 1 ppm に対する鉄、ストロンチウム、アルミニウムの影響を第7図に示した。

第7図より、鉄、ストロンチウム、アルミニウムとも塩化物はほとんど影響しないが、硫酸鉄、硝酸ストロンチウム、硫酸アルミニウムは吸収を減少させている。このことから原子吸光分析における共存成分の影響は、用いる塩によって異なることがわかる。

カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄に対する共存成分の影響とフレーム中を通過させる光束の高さとの関係を第3表に示した。

カリウムに対する共存成分の影響と光束の高さとの関

係は複雑であるが、その他はカルシウムに対するアルミニウムの影響をのぞき、フレームの上部に光束を通過させることにより共存成分の影響は少なくなった。

ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムに対する各種共存成分の影響を第1表の条件で検討し、第4表の結果を得た。西村ら (1967) の方法にしたがい、相対偏差±2%以内の濃度を許容濃度 (T. C.) として表示した。

3.3.1 ナトリウム

第4表からわかるように共存成分の影響は少ない。ANGINO, E.E. ら (1967) の著書でも、一般のけい酸塩、

第3表 共存イオンの影響と光束の高さ
Effect of interfering ions and height of light beam above burner on the absorbance

Elements ^{a)}	Interfering ions (ppm)	Relative error (%)			
		0*	5*	10*	15*
K	Na ⁺ (1000)	+54	+63	+92	+117
K	Ba ²⁺ (1000)	+19	+25	+37	+45
K	Al ³⁺ (2000)	-8	-4	-7	-8
K	PO ₄ ³⁻ (2870)	-21	-26	-37	-41
Mg	H ₂ SO ₄ (0.6) ^{b)}	-13	-5	-3	-2
Mg	Al ³⁺ (1000)	-25	-25	-22	-20
Mg	Ti ⁴⁺ (1000)	-37	-32	-28	-25
Mg	SiO ₃ ²⁻ (725)	-61	-48	-37	-28
Ca	H ₂ SO ₄ (0.6) ^{b)}	-32	-25	-9	-3
Ca	Al ³⁺ (200)	-36	-42	-44	-45
Ca	Ti ⁴⁺ (10)	-77	-76	-74	-69
Ca	SiO ₃ ²⁻ (725)	-95	-91	-78	-65
Ca	PO ₄ ³⁻ (2870)	-33	-26	-13	-5
Fe	H ₂ SO ₄ (0.6) ^{b)}	-10	-5	-2	0
Fe	SiO ₃ ²⁻ (2520)	-22	-12	-5	0
Mn	SiO ₃ ²⁻ (2520)	-32	-19	-7	0

a) : K: 4 ppm; Mg: 2 ppm; Ca: 4 ppm; Fe: 2 ppm; Mn: 1 ppm
 b) : Concentration of normal (N)
 * : Height of light beam above burner (mm).

第4表 共存イオンの影響
Effect of diverse ions on the absorbance

Diverse ions	Concentration (ppm)	Na (2 ppm)		K (4 ppm)		Mg (2 ppm)		Ca (4 ppm)	
		R.e. (%)	T.C.(ppm)	R.e.(%)	T.C.(ppm)	R.e.(%)	T.C.(ppm)	R.e.(%)	T.C.(ppm)
Na ⁺	10 to 4000	—	—	+4 to +66	—	0 to -3	3000	+1 to -2	4000
K ⁺	10 " 4000	0 to 0	4000	—	—	0 " -4	2000	0 " -5	2000
Mg ²⁺	10 " 4000	0 " -1	4000	0 " -3	3000	—	—	0 " -8	2000
Ca ²⁺	10 " 4000	0 " -2	4000	0 " +10	100	0 " -3	2000	—	—
Li ⁺	10 " 5000	0 " -1	5000	+3 " +25	—	0 " -2	5000	+1 " -24	500
Sr ²⁺	10 " 5000	-1 " 0	5000	0 " +24	50	0 " -4	4000	+2 " -26	200
Ba ²⁺	10 " 4000	0 " -3	3000	+2 " +30	10	0 " 0	4000	0 " -3	3000
La ³⁺	10 " 4000	0 " -1	4000	0 " 0	4000	0 " 0	4000	0 " 0	4000
Fe ³⁺	10 " 2000	0 " -2	2000	0 " -3	1500	0 " -2	2000	0 " -10	500
Mn ²⁺	10 " 2000	0 " -1	2000	0 " -2	2000	0 " -1	2000	0 " -5	1000
Al ³⁺	10 " 3000	0 " -3	2000	0 " -10	200	-1 " -30	10	Fig. 10	—
Ti ⁴⁺	5 " 1000	0 " 0	1000	0 " -2	1000	0 " -25	20	-40 " -94	—
SiO ₃ ²⁻	13 " 2520	—	—	—	—	0 " -35	252	-10 " -90	—
BO ₃ ³⁻	100 " 20000	0 " 0	20000	0 " -40	500	0 " 0	20000	0 " -10	1000
PO ₄ ³⁻	28 " 2870	0 " 0	2870	0 " -26	144	0 " 0	2870	-4 " -5	—

R.e.: Relative error

T.C.: Such concentration as it gave ±2% relative error.

陸水、海水の分析ではほとんどの成分が影響しないとのべられている。

3.3.2 カリウム

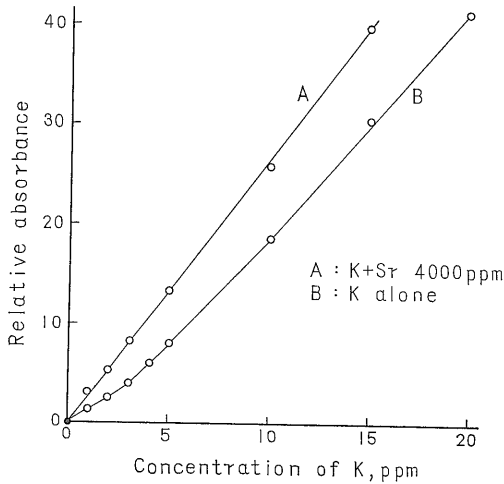
ナトリウム、カルシウム、リチウム、ストロンチウム、バリウムは正の偏差を与えている。これについては、これらイオン化しやすい成分の共存により、フレー

ム中でのカリウムのイオン化が抑制され、中性原子が多くなるため吸収が増大すると説明されている(武内ら, 1969)。

第8図にカリウムの検量線を示した。

第8図からわかるように、ストロンチウムを添加しない場合検量線は直線とならない。

原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量 (寺島 滋)



第8図 カリウムのイオン化
Ionization of potassium in the air-acetylene flame

これについて、炎光分析ではカリウムのイオン化は、低濃度において大きく、濃度が増加するにしたがって小さくなる事が知られている (柳沢三郎ら, 1963)。原子吸光分析においても同様な現象として説明できると思われる。

アルミニウム、ホウ酸、リン酸などはカリウムの吸収に負の偏差を与えている。しかしながらこの干渉もストロンチウムにより抑制できる。第5表にストロンチウム 4,000 ppm を共存させた場合の測定結果を示した。

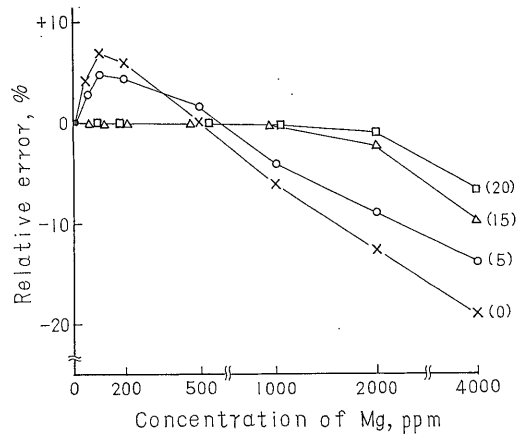
天然水およびけい酸塩中のカリウムの定量では、ナトリウムによるイオン化干渉のほかほとんどの成分が影響しないとされている (ANGINO, E.E. ら, 1967)。

第5表 ストロンチウムを共存させた場合の
カリウムに対する共存イオンの影響

Effect of diverse ions in the presence of 4000 ppm strontium on the potassium absorbance

Diverse ions	Concentration(ppm)	R.e.(%) ^{a)}	T.C.(ppm) ^{a)}
Na ⁺	10 to 4000	0 to +20	200
Mg ²⁺	50 " 4000	0 " -5	2000
Ca ²⁺	50 " 4000	0 " -6	2000
Li ⁺	50 " 4000	0 " -2	4000
Ba ²⁺	50 " 4000	0 " 0	4000
Fe ³⁺	50 " 3000	0 " -8	1000
Al ³⁺	10 " 3000	0 " -13	800
BO ₃ ³⁻	100 " 20000	0 " -26	2000
PO ₄ ³⁻	28 " 2870	0 " -9	1148

K: 4 ppm a): See notes of table 4.



第9図 カルシウムの吸収に対するマグネシウムの影響
Effect of magnesium on the calcium absorbance
Ca: 4 ppm (0); (5); (15); (20): Height of light beam above burner, mm

3.3.3 マグネシウム

アルミニウム、チタン、けい酸の影響が大きい。全燃焼型バーナー、空気-水素フレームを用いた西村ら (1967) の報告にくらべ、アルカリ金属、リン酸などの影響が少ないのは、フレーム、バーナーおよび測定条件が異なるためと思われる。

ストロンチウム 4,000 ppm を共存させた場合、アルミニウム 1,000 ppm, チタン 1,000 ppm, けい酸 2,000 ppm までの影響は抑制できた。

3.3.4 カルシウム

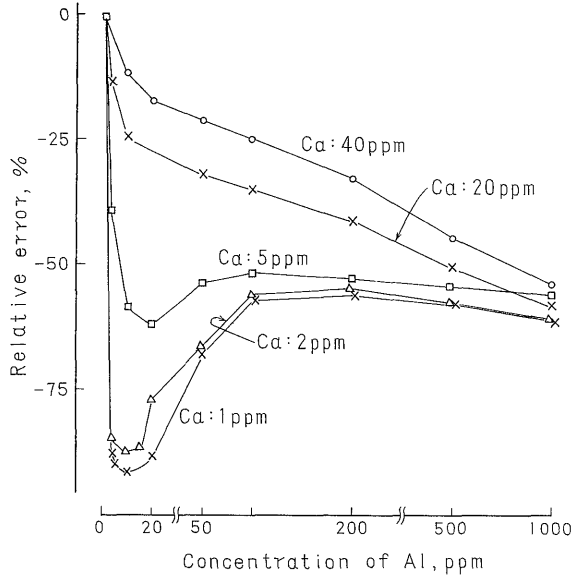
第4表からわかるように多くの成分が影響する。第9図にマグネシウムの影響と光束の高さの関係を示した。第9図によれば、光束をフレームの下部を通過させた場

第6表 ストロンチウムを共存させた場合の
カルシウムに対する共存イオンの影響

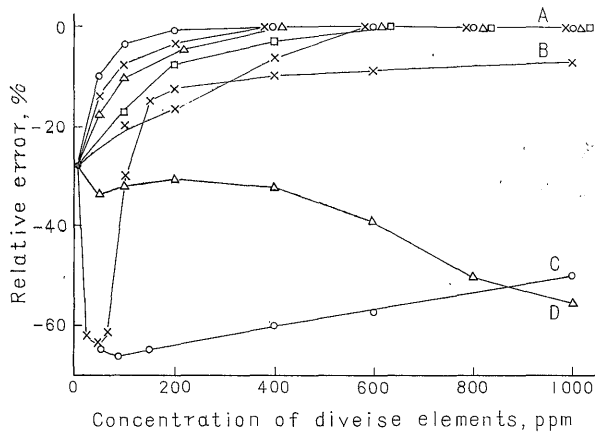
Effect of diverse ions in the presence of 4000 ppm strontium on the calcium absorbance

Diverse ions	Concentration(ppm)	R.e.(%) ^{a)}	T.C.(ppm) ^{a)}
Na ⁺	10 to 4000	0 to -2	4000
K ⁺	50 " 4000	0 " 0	4000
Mg ²⁺	50 " 4000	0 " -4	3000
Li ⁺	50 " 4000	0 " -15	1000
Ba ²⁺	50 " 4000	0 " 0	4000
Fe ³⁺	50 " 3000	0 " -6	1000
Al ³⁺	10 " 3000	0 " -22	800
Ti ⁴⁺	10 " 1000	0 " 0	1000
SiO ₃ ²⁻	13 " 2520	0 " -2	2520
BO ₃ ³⁻	100 " 20000	0 " -8	5000
PO ₄ ³⁻	28 " 2870	0 " -48	574

Ca: 4 ppm a): See notes table 4.



第10図 カルシウムに対するアルミニウムの影響
Effect of aluminium on the calcium absorbance



第11図 マンガンに対するけい酸の干渉と他成分の影響
Effect of diverse elements to the interference
of silicon on the manganese absorbance

Mn: 1 ppm Si: 200 ppm

A : { —○— Mg —□— La
—×— Ca —×— Ba
—△— Sr

B: Al (as chloride)

C: Al (as sulfate)

D: P (as phosphate)

Height of light beam above burner: 0 mm

合低濃度のマグネシウムは正の偏差を与えている。

フレームの上部では正の偏差は消失し、高濃度マグネシウムによる負の偏差も減少している。この原因については、さらに検討する必要があると思われる。第10図にはカルシウムに対するアルミニウムの影響を示した。第10図によればカルシウムの濃度が増加するにしたがってアルミニウムの影響を受ける割合は減少している。

後藤ら(1964)の報告では、カルシウムに対するアルミニウム、鉄、チタン、けい酸、リン酸などの干渉をストロンチウムの添加により抑制している。ストロンチウム 4,000 ppm を共存させた場合の他成分の影響を第6表に示した。第6表よりストロンチウムの添加により他成分の許容濃度が増大することがわかる。

3.3.5 マンガン

マンガン 1 ppm に対し他の成分の濃度を变化させて添加して検討した。

フレーム中の光束の高さ 0 mm で測定した場合、チタン、リン酸、硫酸アルミニウム、けい酸などが負の偏差を与えた。第1表の条件で測定した場合、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、アルミニウム、チタン、けい酸、リン酸の影響は 1,000 ppm まで無視できた。

マンガン 1 ppm に対し一定のけい酸を共存させ、この溶液に各種の成分を添加して測定した結果を第11図に示した。第11図からわかるように、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ランタン、バリウムはけい酸の干渉を抑制し、リン酸は干渉を増大させ、アルミニウムは特異な影響を示している。

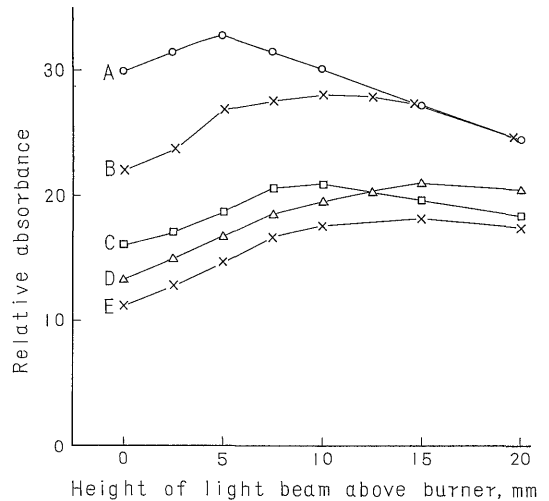
第12図に、けい酸、アルミニウム、リン酸が共存する場合の干渉とフレーム中光束の高さとの関係を示した。第12図からわかるようにこれらが共存する場合、光束をフレームの上部を通過させても干渉は抑制できない。第13図に、けい酸、アルミニウム、リン酸が共存する場合の他成分の影響を示した。第13図からわかるように、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ランタン、バリウムはいずれも干渉抑制効果を示している。

3.3.6 鉄

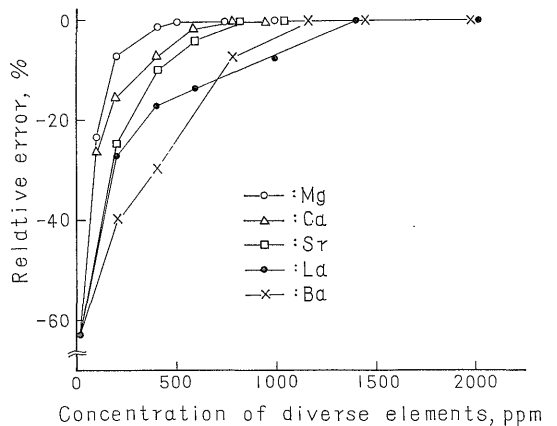
詳細は第1報によるが、第1表の条件で測定した場合、鉄 2 ppm に対し、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、けい酸、ランタン、バリウム、ストロンチウム、リン酸の影響は 1,000 ppm まで無視できた。

3.4 難解離性化合物の安定性

原子吸光分析における負の偏差を与える干渉について、難解離性化合物の生成が考えられ(中埜ら, 1966),



第12図 マンガンに対するけい酸、アルミニウム、リン酸の影響
Effect of interfering elements and height of light beam above burner on the manganese absorbance
Mn: 1 ppm
A: Mn alone B: Si 200 ppm
C: Si 200 ppm, Al 50 ppm
D: Si 200 ppm, P 1000 ppm
E: Si 200 ppm, Al 50 ppm, P 200 ppm



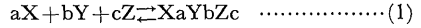
第13図 マンガンに対するけい酸、アルミニウム、リン酸の干渉と共存成分の影響
Effect of diverse elements to the interference of silicon, aluminum and phosphorus on the manganese absorbance
Mn: 1 ppm, Si: 200 ppm, Al: 50 ppm, P: 200 ppm
Height of light beam above burner: 0 mm

生成する化合物の安定性を示す指標として塩の融点、生成熱などが指摘されている(MENJES, A.C., 1960)。また、高濃度の酸による負の偏差について、大八木(1963)は酸の陰イオンとの化合物の生成が原因であるとしている。一方、AMOS, M.D.ら(1966)によれば、空気-アセチレンフレーム(約 2,570°K)にくらべて温度の高い亜

酸化窒素—アセチレンフレーム (約 3,230 °K) を使用した
 場合、マグネシウムに対するアルミニウム、カルシウム
 に対するリン酸の影響による負の偏差は消失すること
 が報告されている。

これらのことから難解離性化合物の安定性は、フレー
 ムの温度により影響されると思われる。ここでは、生成

すると考えられる化合物がフレーム中で分解し、原子蒸
 気を生ずるために必要な温度を、単純化した熱力学的計
 算によって求め、難解離性化合物の安定性について考察
 する。



(1)式で、aX, bY, cZ は種々の元素の原子蒸気とし、

第7表 標準生成熱と標準エントロピー
 Standard heat of formation and entropic^{a)}

Substance	State	ΔH_f° (Kcal/mol)	S° (cal/deg. mol)	$T_{\Delta G=0}$ (°K)
Na	g	25.98	36.72	
K	g	21.51	38.30	
Mg	g	35.9	35.5	
Ca	g	46.04	36.99	
Mn	g	68.34	41.49	
Fe	g	96.68	43.11	
N ₂	g	0.00	45.77	
O ₂	g	0.00	49.00	
Cl ₂	g	0.00	53.29	
Si	g	88.04	40.12	
P	g	75.18	38.98	
S	g	53.25	40.085	
Al	g	75.00	39.303	
Ti	g	112	43.07	
NaCl	aq	-97.302	27.6	3447
KCl	aq	-100.06	37.7	4462
MgCl ₂	aq	-190.46	-1.9	2496
CaCl ₂	aq	-209.82	13.1	3315
MnCl ₂	c	-115.3	28.0	2750
FeCl ₃ ^{b)}	c	-95.7	32.2	2112
NaNO ₃	aq	-106.65	49.4	1586
KNO ₃	aq	-109.41	69.5	2008
Mg(NO ₃) ₂	aq	-209.15	41.8	1313
Ca(NO ₃) ₂	aq	-228.51	56.8	1587
MgSO ₄	c	-305.5	21.9	2602
CaSO ₄	c	-342.42	25.5	2953
FeSO ₄ ^{b)}	c	-220.5	25.7	2382
MnSO ₄	c	-254.24	26.8	2460
MgSiO ₃	c	-357.9	16.2	3625
CaSiO ₃	c (α)	-377.4	20.9	3943
MnSiO ₃	c	-302.5	21.3	3429
Fe ₂ SiO ₄	c	-343.7	35.4	3308
Ca ₃ (PO ₄) ₂	c (α)	-986.2	57.6	3894
MgAl ₂ O ₄ ^{b)}	c	-549.7*	19.25	3814
CaAl ₂ O ₄ ^{b)}	c	-555.3*	27.3	4033
MgTiO ₃ ^{b)}	c	-374.7*	17.8	3892
CaTiO ₃ ^{b)}	c	-397.1*	22.4	4233

ΔH_f° : Standard heat of formation at 25°C.

S° : Standard entropic at 25°C. $T_{\Delta G=0} = \Delta H / \Delta S$

g: Gaseous aq: Aqueous c: Crystalline

a): Hodgman, C. D. et al. (1961~1962). b): K. Niwa, et al. (1968)

*: Corrected values of heat of formation as from oxide.

原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量(寺島 滋)

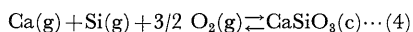
XaYbZc を難解離性化合物とする。一方、化学反応における自由エネルギー変化は(2)式で与えられる(藤代ら, 1968)。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(2)$$

(2)式で、 ΔG は自由エネルギー変化、 ΔH はエンタルピー変化、 T は絶対温度、 ΔS はエントロピー変化である。化学反応の平衡条件は、 $\Delta G=0$ であるから、これを(2)式に代入すると平衡温度(以下 $T_{\Delta G=0}$ と略記)は(3)式で表わされる。

$$T_{\Delta G=0} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \dots\dots\dots(3)$$

本実験で検討したいいくつかの成分について、標準エンタルピーと標準エントロピーを第7表に示した。これらの値を用いて、(1)式の反応に(3)式を対応させると次のようになる。たとえばけい酸カルシウムについては



$$\Delta H = -377,400 - 46,040 - 88,040 \\ = -511,480 \dots\dots\dots(5)$$

$$\Delta S = 20.9 - 36.99 - 40.12 - 73.5 \\ = -129.71 \dots\dots\dots(6)$$

$$T_{\Delta G=0} = \frac{-511,480}{-129.71} = 3,943 \dots\dots\dots(7)$$

となる。このようにして求めたいいくつかの $T_{\Delta G=0}$ の値を第7表に示した。

本実験結果および第7表から次のことが推察される。

(1)塩酸は、マグネシウム、鉄に比較し、ナトリウム、カリウム、カルシウムに大きな負の偏差を与えているが、これらの塩化物の $T_{\Delta G=0}$ が高いことからフレーム中で解離しにくいことが考えられる。

(2)第3表より硫酸の干渉はフレームの上部で少なくなることがわかるが、これらの塩の $T_{\Delta G=0}$ が比較的低いことから、フレーム中で解離することが考えられる。

(3)アルミニウム、チタン、けい酸は、カルシウム、マグネシウムに対して大きな負の偏差を与えるが、これらの塩の $T_{\Delta G=0}$ はいずれも高いことからフレーム中で解離しにくいことが考えられる。

以上の結果から、 $T_{\Delta G=0}$ は共存成分の影響の有無を推定する目安となることがわかる。イオン化しやすい成分については、難解離性化合物の生成のみでなく、フレーム中でのイオン化を考慮する必要が指摘されている(AMOS, M.D. ら, 1966)。また、エンタルピー、エントロピーの温度変化の補正、溶液濃度の影響およびその他の条件を考慮することにより、さらに広範な実験結果との

一致がみられるものと思われる。

4. けい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量

4.1 検量線の作製

4.1.1 ナトリウム

ナトリウム標準溶液を希釈し、メスフラスコ(100 ml)にナトリウム 0.01~100 ppm となるように分取する。塩酸(1+1) 2mlを加えて定容とする。第1表の測定条件で、5 ppm 以下は 5,890 Å, 5 ppm 以上は 3,302 Å を用いて吸収を測定し、濃度との関係線を描く。

第14図に検量線の一例を示した。

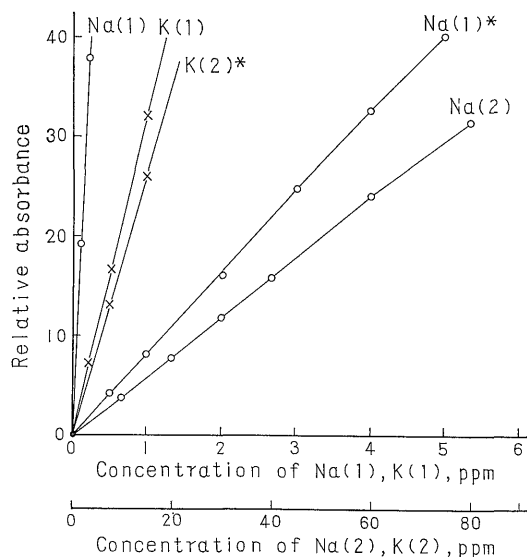
4.1.2 カリウム

カリウム標準溶液を希釈し、メスフラスコ(100 ml)にカリウム 0.05~30 ppm となるよう分取する。塩酸(1+1) 2ml, スロンチウム 4,000 ppm を添加して定容とする。第1表の条件で吸収を測定し、濃度との関係線を描く。

第14図に検量線の一例を示した。

4.1.3 マグネシウム

マグネシウム標準溶液を希釈し、メスフラスコ(100 ml)にマグネシウム 0.01~10 ppm となるように分取する。塩酸(1+1) 2ml, スロンチウム 4,000 ppm を添



第14図 ナトリウムおよびカリウムの検量線
Calibration curves for sodium and potassium
Na (1): 5890 Å Na (2): 3302 Å
K (1); K (2): 7665 Å

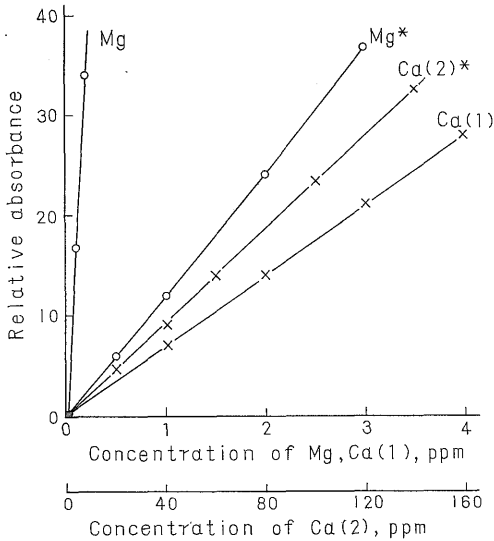
*: By turning the burner through an angle of 90°

加して定容とする。第1表の測定条件で吸収を測定し濃度との関係線を描く。

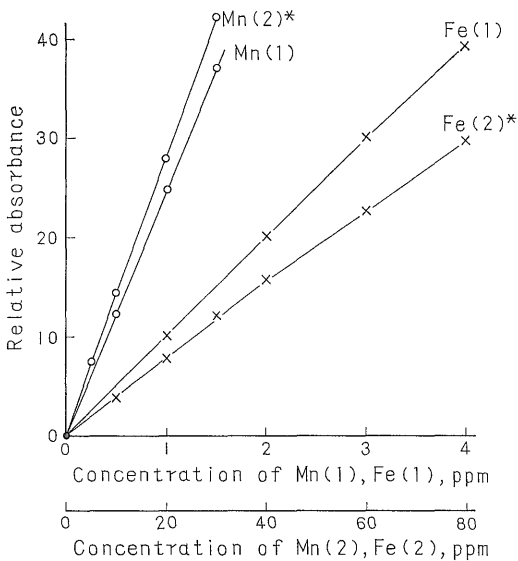
第15図に検量線の一例を示した。

4.1.4 カルシウム

カルシウム標準溶液を希釈し、メスフラスコ(100 ml)にカルシウム 0.1~200 ppm となるように分取する。



第15図 グマネシウムおよびカルシウムの検量線
Calibration curves for magnesium and calcium
*: By turning the burner through an angle of 90°



第16図 マンガンおよび鉄の検量線
Calibration curves for manganese and iron
*: By turning the burner through an angle of 90°

塩酸(1+1) 2 ml, ストロンチウム 4,000 ppm を添加し定容とする。

第1表の測定条件で吸収を測定し濃度との関係線を描く。

第15図に検量線の一例を示した。

4.1.5 マンガン

マンガン標準溶液を希釈し、メスフラスコ(100 ml)にマンガン 0.1~40 ppm となるように分取する。塩酸(1+1) 2 ml を加えて定容とする。第1表の測定条件で吸収を測定し、濃度との関係線を描く。

第16図に検量線の一例を示した。

4.1.6 鉄

鉄標準溶液を希釈し、メスフラスコ(100 ml)に鉄 0.1~100 ppm となるように分取する。

塩酸(1+1) 2 ml を加えて定容とする。第1表の測定条件で吸収を測定し、濃度との関係線を描く。

第16図に検量線の一例を示した。

4.2 けい酸塩岩石鉱物の分析方法

4.2.1 試料の分解

岩石粉末試料 0.1~0.5 g を正確に白金ざら(100ml)にはかりとり、少量の水でうるおす。過塩素酸 10 ml とふっ化水素酸 10 ml を加え、砂浴上で蒸発乾固する。塩酸(1+1) 10 ml を加えて加温し、内容物を完全に溶解する。冷却後メスフラスコ(100 ml)に入れて定容とする。

ドロマイトなど炭酸塩鉱物の場合は、過塩素酸 10 ml と塩酸(1+1) 5 ml を加え、上記と同様な操作により分解する。

4.2.2 ナトリウム、マンガン、鉄の定量

4.2.1で調製した溶液より、測定時の濃度がナトリウム 0.01~100 ppm, マンガン 0.1~40 ppm, 鉄 0.1~100 ppm となるようメスフラスコ(50 ml)に分取し、塩酸濃度を約 0.12 N としたのち定容とする。それぞれの標準溶液と共に第1表の測定条件で吸収を測定し検量線より濃度を求める。

4.2.3 カリウム、マグネシウム、カルシウムの定量

4.2.1で調製した溶液より、測定時の濃度がカリウムは 0.05~30 ppm, マグネシウムは 0.01~6 ppm, カルシウムは 0.1~200 ppm となるようメスフラスコに分取する。ストロンチウム 4,000 ppm を添加し、塩酸濃度を約 0.12 N としたのち定容とする。それぞれの標準溶液とともに第1表の測定条件で吸収を測定し、検量線より濃度を求める。

4.3 混合標準溶液使用によるけい酸塩分析

原子吸光分析は、共存成分相互の影響が少ないので、

原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量（寺島 滋）

溶液濃度を希釈することにより、混合標準溶液を使用する分析が可能である（寺島，1970）。

4.3.1 混合標準溶液の調製

ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄標準溶液を希釈し、それぞれについて0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 ppm となるよう分取する。これにストロンチウム 4,000 ppm を添加し、塩酸約 0.12 N として定容とする。

4.3.2 定量操作

4.2.1の方法で試料溶液を調製する。この溶液より各

成分の含有量に応じて、測定時の濃度がナトリウム 0.1~5 ppm, カリウム 0.5~14 ppm, マグネシウム 0.05~6 ppm, カルシウム 0.2~14 ppm, マンガン 0.1~14 ppm, 鉄 0.1~14 ppm となるよう分取する。ストロンチウム 4,000 ppm を添加し、塩酸濃度約 0.12 N として定容とする。第1表の条件で、混合標準溶液と共に吸収を測定し、検量線より濃度を求める。

4.4 陸水の分析方法

4.4.1 検量線の作製

4.1.1~4.1.6の方法に準ずる。

第8表 岩石標準試料分析結果
Analytical results for seven standard silicate samples

Samples		Total Fe ₂ O ₃ (%)	MnO(%)	MgO(%)	CaO (%)	Na ₂ O(%)	K ₂ O (%)	
JG-1 (Granodiorite) Split: 10	A ^{a)}	2.10	0.06	0.75	2.19	3.42	3.95	
	\bar{X}_1	2.13	0.060	0.74	2.16	3.38	3.94	
	M {	\bar{X}_2	2.08	0.059	0.73	2.11	3.36	3.92
		S	0.015	0.0008	0.015	0.031	0.036	0.042
		C	0.72	1.36	2.03	1.47	1.07	1.07
JB-1 (Basalt) Split: 2	A ^{b)}	9.01	0.17	7.72	9.15	2.75	1.46	
	\bar{X}_1	9.05	0.150	7.75	9.17	2.75	1.38	
	M {	\bar{X}_2	9.02	0.153	7.74	9.15	2.73	1.40
		S	0.061	0.0014	0.026	0.044	0.036	0.011
		C	0.68	0.92	0.34	0.48	1.32	0.79
NBS 98 (Plastic clay)	A	2.05	0.005	0.72	0.21	0.28	3.17	
	\bar{X}_1	2.03	0.006	0.67	0.18	0.31	3.18	
	M {	\bar{X}_2	2.00	0.006	0.68	0.19	0.32	3.10
		S	0.025	0.0002	0.011	0.002	0.008	0.015
		C	1.25	3.39	1.64	1.05	2.58	0.48
CAAS syenite (Syenite rock)	A ^{c)}	8.28	0.41	4.06	10.09	3.38	2.60	
	\bar{X}_1	8.30	0.420	4.09	10.10	3.43	2.62	
	M {	\bar{X}_2	8.35	0.417	4.01	10.07	3.41	2.70
		S	0.052	0.006	0.017	0.029	0.039	0.017
		C	0.62	1.42	0.42	0.29	1.14	0.63
NBS 88 (Dolomite)	A	0.084	0.006	21.48	30.49	0.08	0.03	
	\bar{X}_1	0.083	0.007	21.60	30.65	0.08	0.032	
NBS 99 (Soda feldspar)	A	0.067	0.001	0.053	0.36	10.73	0.41	
	\bar{X}_1	0.071	0.002	0.050	0.32	10.80	0.40	
NBS 99a (Feldspar)	A	0.065	—	0.02	2.14	6.2	5.2	
	\bar{X}_1	0.066	0.002	0.014	2.10	6.23	5.22	

M: Use of mixed standard solution.

A: Preferred values. \bar{X}_1 : Average of three analyses.

\bar{X}_2 : Average of five analyses. S: Standard deviation.

C: Relative standard deviation.

a): Analyst; MUNSON, E. L. (U. S. G. S. Laboratory Report, No. 67-DC-34, JG-1, 4-13).

b): H. TAKAMURA (1969). Average of four analysts.

c): WEBBER, G. R. (1965). Analyst, No. 6.

第9表 陸水試料分析結果
Analytical results of sodium, potassium, magnesium, calcium, manganese and iron in water (ppm)

Samples*		Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
1	A	21.7	5.8	5.0	12.1	0.97	4.71
	B	21.3	6.1	4.8	12.4	0.95	4.75
2	A	10.0	5.7	5.6	22.7	0.14	0.59
	B	9.8	5.9	5.6	23.0	0.14	0.58
3	A	11.2	5.7	8.8	26.0	0.12	2.41
	B	11.3	5.8	9.0	26.3	0.13	2.43
4	A	54.2	6.0	7.5	10.8	0.29	1.90
	B	55.0	6.0	7.3	10.8	0.28	1.88
5	A	22.1	4.5	10.5	38.8	0.25	0.25
	B	21.6	4.6	10.4	39.2	0.25	0.26

*: Groundwater (Aso-gun, Kumamoto-ken)

A: Atomic absorption

B: Analyst; Shigeru NAGAI (Na, K; Flame photometry by JIS K0101-1966.

Mg, Ca; Chelatometry. Mn; KIO₄ oxidized spectrophotometry. Fe; O-phenanthroline spectrophotometry)

4.4.2 試料水の調製

試料水をよく振とうし、懸濁物質のある場合はそれも含めて一様にする。これより25 mlをピペットを用いてビーカー(100 ml)に分取する。塩酸(1+1)1 mlを加えて煮沸し、冷却後メスフラスコ(50 ml)にうつして定容とする。

4.4.3 ナトリウム, マンガン, 鉄の定量

4.4.2で調製した試料水を標準溶液と共に第1表の測定条件で測定し、検量線よりそれぞれの濃度を求める。

4.4.4 カリウム, マグネシウム, カルシウムの定量

4.4.2で調製した試料水20 mlをピペットでメスフラスコ(25 ml)に分取する。ストロンチウム4,000 ppmを添加して定容とする。第1表の測定条件で標準溶液とともに測定し、検量線よりそれぞれの濃度を求める。

なお、けい酸塩、陸水ともすべての定量操作において、パーナー支持台を回転させるか記録計の目盛拡大装置を用いて適当な感度(記録計の目盛3~60)を得ることがのぞましい。また、標準溶液に含まれない試薬については空実験をおこなう。

4.5 定量結果

7種のけい酸塩岩石標準試料の分析結果を第8表に示した。第8表のAは標準値またはそれに準ずる値である。 \bar{X}_1 は4.2.1~4.2.3の方法で、同一試料を同時に分析して得られた3個の分析値を平均したものである。 \bar{X}_2 は混合標準溶液を使用し、同一試料を同時に分析して得られた5個の分析値を平均したものである。 \bar{X}_2 については、標準偏差、変動係数を求めた。

第9表に水試料の分析結果を示した。第9表のAは原子吸光法による値であり、Bは他の方法で得られた値である。

第8表および第9表から、けい酸塩岩石、陸水試料の各成分とも含有量の多少にかかわらず精度良く定量できることがわかる。

5. まとめ

(1)原子吸光分析法による、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の測定最適条件を実験的に求めた。

(2)ナトリウム、マンガン、鉄に対する共存成分の影響は少なく、けい酸塩岩石、陸水とも試料の前処理だけで定量できた。カリウム、マグネシウム、カルシウムに対する干渉はストロンチウムを添加して抑制した。

(3)溶液濃度を希釈し、ストロンチウムを共存させることにより、混合標準溶液の使用を可能にした。

(4)共存成分の影響を熱力学的に考察した結果、フレームの温度の影響が大きいことがわかった。

(5)原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物および陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の迅速かつ正確な定量法を確立した。

(昭和44年6月~45年2月調査)

文献

Amos, M. D. & Willis, J. B. (1966): Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic

原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄の定量 (寺島 滋)

- absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, vol. 22, p. 1325-1343.
- ANGINO, E. E. & BILLINGS, G. K. (1967): "ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY IN GEOLOGY", p. 36-112. (Elsevier Publishing Co.)
- 藤代亮一・他訳(1968): "ムーア新物理化学(上)", p. 87 (東京化学同人)
- 後藤秀弘・池田重良・厚谷郁夫 (1964): 原子吸光分析法によるマグネシウム, カルシウムの分析法の研究—スラグおよび鑄鉄への応用—, 分化., vol. 13, p. 111~117
- HODGMAN, C. D., et al. (1961-1962): "Handbook of Chemistry and Physics", 43rd, p. 1882~1915. (The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio)
- LANGMYHR, F. J. & PAUS, P. E. (1968): The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique, Part 1. The analysis of silicate rocks, *Anal. Chim. Acta*, vol. 43, p. 397-408.
- MENJES, A. C. (1960): A study of atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chem.*, vol. 32, p. 898-904.
- 中埜邦夫・高田健夫(1966): "実験化学講座(続7) 分析化学の反応と新技術", p. 479~483 (丸善)
- 西村耕一・今井照男 (1967): 原子吸光分析によるマグネシウムの定量ならびに高純度金属材料中への応用, 分化., vol. 16, p. 661~668
- 丹羽貴知蔵・他訳(1968): "金属熱化学", p. 244~295 (産業図書)
- OMANG, S. H. (1969): A rapid fusion method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta*, vol. 46, p. 225-230.
- 大八木義彦 (1963): 原子吸光分光分析の測定例についての二, 三の考察
HITACHI Scientific Instrument NEWS, vol. 6, no. 1, p. 1~3.
- RANN, C. S. & HAMBLY, A. N. (1965): Distribution of atoms in an atomic absorption flame, *Anal. Chem.*, vol. 37, p. 879-884.
- SLAVIN, W. (1968): "Atomic Absorption Spectroscopy", p. 128. (Interscience Publishers)
- 鷹村 権 (1969): 地球化学標準試料 JB-1 の化学分析値, 岩鉱, vol. 62, p. 219~221
- 寺島 滋 (1969): 原子吸光分光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中の鉄の定量, 地調月報, vol. 20, no. 9, p. 1~12
- 寺島 滋 (1970): ケイ酸塩の原子吸光分析における干渉とその抑制, 分化, vol. 19, p. 1197~1003
- 武内次夫・鈴木正己 (1969): "原子吸光分光分析法", p. 57~144 (南江堂)
- WEBBEE, G. R. (1965): Second report of analytical data for CAAS syenite and sulphide standards, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 229~248
- 柳沢三郎・他訳編 (1963): "機器による化学分析", p. 206 (丸善)