

亜酸化窒素—アセチレンフレイムを用いるけい酸塩の原子吸光分析*

寺島 滋**

**Analyses of Silicates by Atomic Absorption Spectrophotometry
in a Nitrous Oxide-acetylene Flame**

By

Shigeru TERASHIMA

Abstract

(1) The optimum working conditions were studied for the determination of magnesium, calcium, strontium, titanium, aluminium and silicon by the atomic absorption spectrophotometry in a nitrous oxide-acetylene flame.

(2) For the determination of magnesium, calcium, strontium, titanium and aluminium, the sample was decomposed with a mixture of perchloric acid and hydrofluoric acid, then dissolved by hydrochloric acid. A large amount of potassium chloride was added to both sample and standard solutions for the elimination of the ionization interference. Aluminium namely in ultramafic rocks which were difficult to decomposed with the ordinary decomposition method mentioned above, was decomposed by fusion with sodium carbonate and boric acid.

(3) Two interferences on the determination of barium are a molecular absorption by calcium and titanium, and a ionization by other diverse ions. The samples were decomposed with a mixture of sulfuric acid and hydrofluoric acid. Then, the precipitate of barium sulfate was separated from the solutions. The determination of barium was made by the solution which barium sulfate was dissolved in ammonium hydroxide-EDTA.

(4) The determination of silicon by atomic absorption method was not satisfactory in accuracy than by ordinary gravimetric method. Hence we applied a combined method with both gravimetric and atomic absorption method as described below. The sample was fused with a mixture of sodium carbonate and boric acid, and dissolved by hydrochloric acid, then it was heated on the steam bath until completion of formation of gelatinous silica. The gelatinous silica was separated by filtration after addition of polyethylene oxide solution. Major and minor fractions of silicon were determined separately as follows. The major fraction of silica as the gelatinous was determined by the gravimetric method, and the minor fraction in the filtrate was determined by the atomic absorption method.

(5) The results on magnesium, calcium, strontium, barium, titanium, aluminium and silicon in some silicate standard samples agreed well with those of reported values.

要 旨

(1) 亜酸化窒素—アセチレンフレイムを用いる原子吸

光分析法により、けい酸塩中のけい素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの定量を検討した。

(2) けい素は、重量法と比較して分析精度が悪く、直接定量は困難であった。このため、重量法と原子吸光法を組合わせた定量法を検討し、良好な結果を得た。

(3) ほとんどの試料中のアルミニウムは、過塩素酸—

*原子吸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4報)

**技術部

ふっ化水素酸分解で定量できたが、この操作で完全に分解しない試料(超塩基性岩など)は炭酸ナトリウムとほう酸で融解して定量した。

(4) チタン, マグネシウム, カルシウム, ストロニウムは, 試料を過塩素酸とふっ化水素酸で分解したのち希塩酸で溶解し, カリウムを添加してイオン化を抑制して定量した。

(5) バリウムの定量では, イオン化干渉のほかカルシウム, チタンによる分子吸収が認められた。試料を硫酸とふっ化水素酸で分解し, バリウムを硫酸塩として分離したのちアンモニア性EDTA溶液に溶かして定量した。

1. 緒言

空気—アセチレンフレームで定量できるナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウム, マンガン, 鉄, コバルト, クロム, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロニウム, 亜鉛についてはすでに報告した(寺島, 1970, 1971)。これらの報告で指摘したように, 空気—アセチレンフレームによるアルカリ土類金属の定量では, アルミニウム, チタン, けい素などの著しい干渉があり, ストロニウム, ランタンなどの干渉抑制剤を添加する必要があった。しかし, これらの試薬は不純物としてかなりのアルカリ土類金属を含むため, 含有量の少ないマグネシウム, カルシウム, ストロニウムの定量は困難であった。しかし, これらの成分の定量に, 亜酸化窒素—アセチレンフレームを使用すれば, アルミニウム, チタン, けい素の干渉はほとんど無視できる。

けい酸塩中のけい素, アルミニウム, チタン, その他の成分を系統的に分析する方法は LANGMYHR ら (1968), OMANG (1969), VAN LOON ら (1969), BOAR ら (1970) により種々の方法が提案されている。しかし, これらの方法でけい素を定量した結果, 分析精度は変動係数で3%程度であった。これに対して, ABBEY (1970), ANDO ら (1971) によれば, 重量法によるけい素の定量における変動係数は1%以下であり, 原子吸光法にくらべて精度が良い。また, けい素はけい酸塩中の主成分であるため, 完全分析の際にはとくに良好な精度を必要とする。このため, 重量法と原子吸光法を組合せた方法を検討し, 精度の良い定量法を確立した。

試料中の含有量が少ない成分の定量では, 良好な感度を得るため試料溶液の濃縮を必要とするが, この際多量のけい素が共存すると沈殿しやすい。このため, アルミニウム, その他の成分は, 特別な試料をのぞいて過塩素酸とふっ化水素酸で分解してけい素を除去したのち定

量した。

原子吸光法によるバリウムの定量は BOWMAN ら (1967) により報告されている。この報告ではカルシウム, チタンによる分子吸収にふれておらず, 干渉抑制のため試料と標準に含まれるアルカリ金属, アルミニウム, カルシウムの量を等しくするか, 標準添加法を用いる必要があるとしている。しかし, 試料と標準に含まれるアルカリ金属, その他の濃度を等しくする方法は多数の試料を迅速に処理するのは困難であり, カルシウム, チタンによる分子吸収は標準添加法でも抑制できない。これらのことから, 精度良く定量するため, 硫酸塩として他の成分からバリウムを分離したのち EDTA 溶液に溶解し, 原子吸光分析する方法を検討し良好な結果を得た。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

けい素標準溶液: 二酸化けい素を強熱し, デシケータ中で放冷後 0.5 g を白金ざらにはかりとり, 無水炭酸ナトリウム 4 g と混合して加熱融解し, 放冷後温水に溶かして二酸化けい素 1 mg/ml の溶液とした。

アルミニウム標準溶液: 金属アルミニウムを希塩酸で溶解し, アルミニウム 1 mg/ml の溶液とした。

チタン標準溶液: 金属チタンを希塩酸で溶解し, チタン 1 mg/ml, 塩酸約 6 規定の溶液とした。

マグネシウム標準溶液: 金属マグネシウムを希塩酸で溶解し, マグネシウム 1 mg/ml の溶液とした。

カルシウム標準溶液: 炭酸カルシウムを 100~110°C で乾燥したのち希塩酸で溶解し, カルシウム 1 mg/ml の溶液とした。

ストロニウム標準溶液: 炭酸ストロニウムを希塩酸で溶解し, ストロニウム 1 mg/ml の溶液とした。

バリウム標準溶液: 炭酸バリウムを希塩酸で溶解し, バリウム 1 mg/ml の溶液とした。

カリウム溶液: 特級塩化カリウムを水にとかしてカリウム 50 mg/ml の溶液とした。

ポリエチレンオキサイド溶液: ポリエチレンオキサイド 0.1 g を水 200 ml にかき混ぜながら少量ずつ加えて溶解した。

AE 溶液: エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム 塩 30 g をアンモニア水 (1+1) 1 l に溶解した (以下この溶液を AE 溶液という)。

2.2 装置

日本ジャーレルアツシユ AA-1E 型原子吸光分析装置を使用した。光源は, けい素, アルミニウム, チタン (以上ウエスチングハウス社製, 単元素用), マグネシウ

ム (日立製) およびカルシウム, ストロニウム, バリウム (ウエスチングハウス社製, 3 元素用) の中空陰極ランプを使用した. バーナーは, 亜酸化窒素-アセチレンフレーム用水冷式スロットバーナー (0.4 × 50 mm) を使用した.

3. 実験および結果と考察

3.1 測定条件

3.1.1 ガス流量

各種成分について, 亜酸化窒素流量その他の条件を一定にして, アセチレン流量を変化させ, また, アセチレ

ン流量その他の条件を一定にして亜酸化窒素流量を変化させて吸収を測定し, 最適ガス流量を求めた (第 1 表).

けい素, チタンは第 1 表の条件よりアセチレン流量の多い場合に高い感度が得られたが, バーナーヘッドにカーボンが析出し, 長時間の測定が困難であった.

3.1.2 バーナー上の光束の高さ

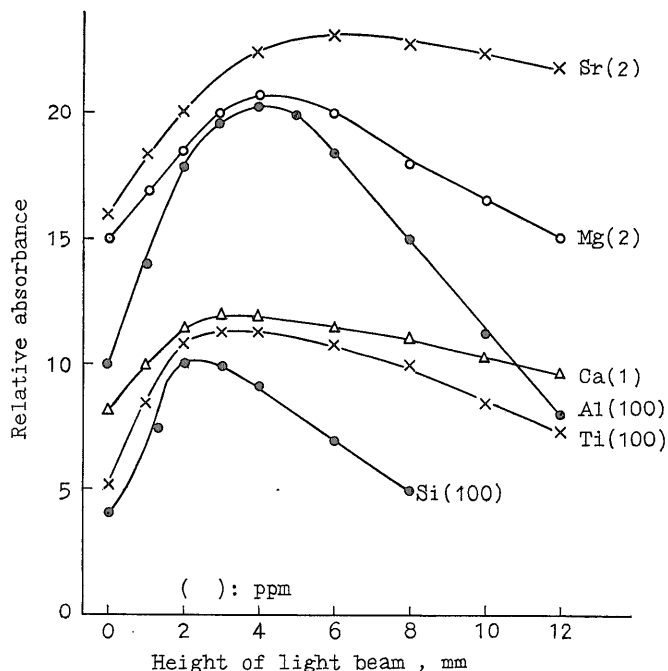
ガス流量その他の条件を一定とし, バーナー支持台を上下させてバーナー上の光束の高さと吸収の関係を検討した (第 1 図). 最高感度はバーナー上の光束の高さ 2 ~ 6 mm で得られた.

以上の結果とフレームの安定性, ノイズおよび共存成

第 1 表 測定条件
Working conditions

	Al	Ba	Ca	Mg	Si	Sr	Ti
Wavelength (Å)	3093	5536	4227	2852	2516	4607	3643
Lamp current (mA)	12	8	8	8	12	8	12
Slit width (mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
H.L.B (mm)	4	8	8	8	3	8	4
C ₂ H ₂ flow (l/min)	4.8	4.4	4.4	4.4	5.2	4.4	5.2
N ₂ O flow (l/min)	6.2	6.0	6.0	6.0	6.4	6.0	6.4

H. L. B: Height of light beam over the burner



第 1 図 光束高さの影響
Effect of height of light beam over the burner on the absorbance

分の影響などを考慮し、各種成分の測定条件を第1表のように定めた。以下とくにことわらないかぎりこの条件で測定した。

3.2 無機酸の影響

日常分析ではしばしば酸濃度の異なる試料液を扱う。この際酸濃度の影響が少なければそのまま分析できる利点がある。

各種成分に対する塩酸、硝酸、硫酸の影響を検討した(第2表)。マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムはイオン化を抑制するためカリウム 5,000 ppm の溶液で測定した。第2表から低い酸濃度では影響が少ないことがわかる。

高濃度のチタンは塩酸濃度が低いと加水分解しやすいので注意する。また、酸溶液中では高濃度のけい素は不安定である(岩崎ら, 1954)。

以下の実験は、とくにことわらないかぎり塩酸約 0.6 規定でおこなった。

3.3 共存成分の影響

3.3.1 イオン化干渉

空気-アセチレンフレーム(約2300℃)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3000℃)を使用するとフレーム中で多くの元素がイオン化する。

イオン化率は、イオン化電位の低いものほど大きく、測定時の成分濃度の増加とともに減少する(武者ら, 1970)。Amosら(1966)によれば、イオン化電位 7.6 eV のマグネシウムまでイオン化し、イオン化率はマグネシウム(2 ppm) 6%、カルシウム(5 ppm) 43%、ストロンチウム(5.5 ppm) 84%、バリウム(30 ppm) 88%である。アルミニウム、チタンもわずかにイオン化するが、けい素のイオン化は知られていない。

イオン化干渉は、イオン化電位の低いアルカリ金属などを過剰に添加して抑制する。添加元素としてセシウム、カリウム、ナトリウム、ストロンチウムなどが使用される。

バリウム(10 ppm)、ストロンチウム(2 ppm)、カルシウム(1 ppm)、マグネシウム(1 ppm)に対するカリウムの影響を第2図に示した。各成分ともカリウム量の増加にしたがって吸収も増加し、一定の吸収が得られるようになる。これは、カリウムがフレーム中でのイオン化を抑制するためである。以下イオン化干渉の抑制にはカリウムを使用した。

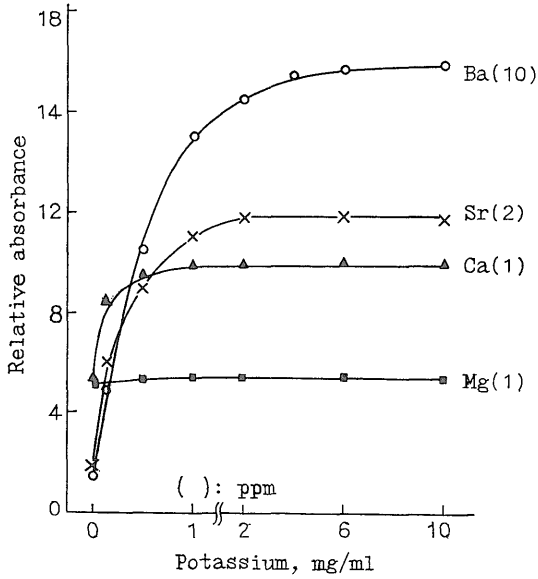
3.3.2 分子吸収

けい酸塩中微量成分の定量で、低波長の分析線では高濃度の共存塩によって見かけの吸収(以下分子吸収とい

第2表 無機酸の影響
Effect of acids on absorbance (Relative error, %)*

	Al (170)**	Ba (10)	Ca (1)	Mg (1)	Si (100)	Sr (2)	Ti (200)
HCl (N)	0.06	0	0	0	0	0	0
	0.12	0	0	0	0	0	-1
	0.30	0	0	0	0	0	-2
	0.60	-2	-4	0	-2	-1	-3
	1.20	-4	-7	-2	-3	-2	-7
	2.40	-7	-15	-5	-6	-4	-14
HNO ₃ (N)	0.06	0	0	0	0	0	0
	0.12	0	0	0	+1	+2	0
	0.30	+1	0	0	+2	+2	0
	0.60	+2	0	0	+3	+1	0
	1.20	+2	0	0	0	-1	0
	2.40	0	-3	0	-3	-3	0
H ₂ SO ₄ (N)	0.06	0	0	0	0	0	0
	0.12	+3	0	0	0	0	-3
	0.30	+4	0	0	0	0	-8
	0.60	0	-3	0	-2	0	-13
	1.20	-5	-7	-3	-3	-10	-18
	2.40	-11	-15	-13	-13	-24	-25

* Acid concentration of standard solution was 0.06N ** ppm



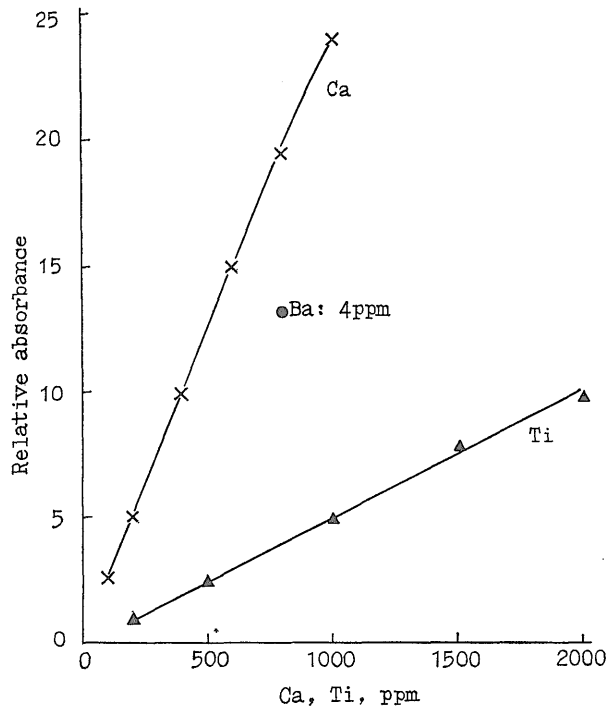
第2図 アルカリ土類金属に対するカリウムの影響
Effect of potassium on barium, strontium, calcium and magnesium absorbance

う)が生ずることはすでに報告した(寺島, 1971). 本実験でけい素, アルミニウム, チタン, マグネシウム, カルシウム, ストロンチウム, バリウムの分析線における分子吸収を検討した. その結果, バリウム (5536Å) の分析線におけるカルシウム, チタンによる吸収(第3図)をのぞきほとんど無視できることがわかった.

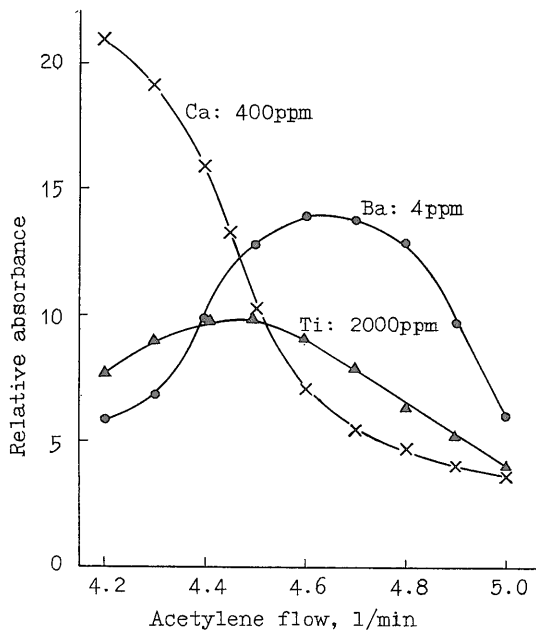
BILLINGS (1965) は, 空気-アセチレンフレームを用いてバリウムを定量し, カルシウムによる分子吸収を報告した. KOIRTYOHANN ら (1966) はこの吸収を CaOH バンドの吸光干渉として説明している. CAPACHO-DELGAD ら (1965) は, カルシウムによる分子吸収は亜酸化窒素-アセチレンフレームを使用することによりほとんど無視できるとしており, 本実験結果と異なる. これは, 装置, 測定条件, 測定時のバリウム濃度などのちがいによるものと思われる.

カルシウム, チタンによる分子吸収がもっとも少ない条件を選定する目的で, アセチレン流量, 亜酸化窒素流量および光束の高さとの関係を検討し, 結果を第4図-第6図に示した.

これらの図からカルシウム, チタンによる分子吸収



第3図 カルシウム, チタンの分子吸収
Molecular absorption of calcium and titanium in barium (5536Å) line Ba: Barium absorbance



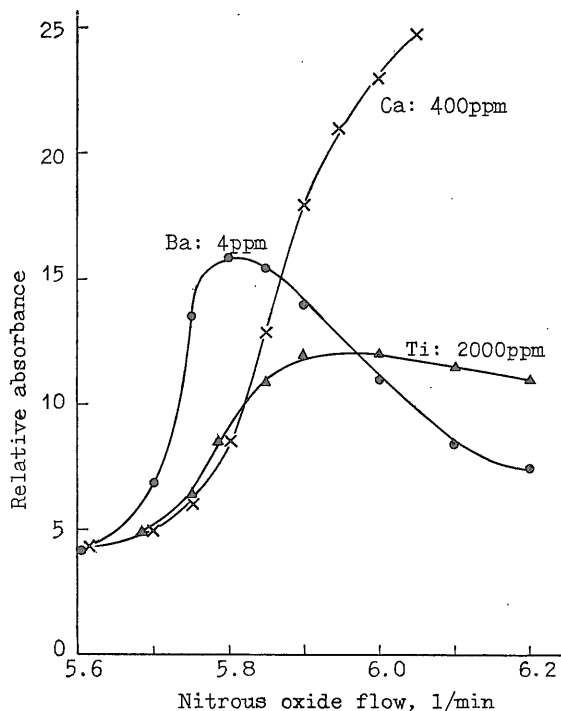
第4図 分子吸収とアセチレン流量の関係
Relation of molecular absorption and flow-rate of acetylene

は、亜酸化窒素流量に対してアセチレン流量を多くし、光束をフレームの下部に通過させると少なくなることがわかる。しかし、この条件ではバリウムの検出感度が悪く、分子吸収も完全には除去できない。このため、バリウムはカルシウム、チタンから分離したのち定量することがのぞましい。

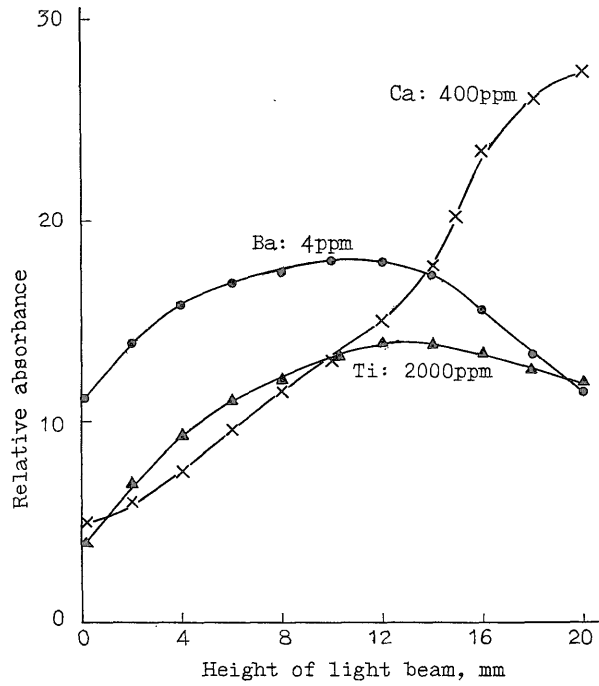
3.3.3 難解離性化合物

共存イオンによる負の干渉は、ほとんど難解離性化合物の生成によるものと考えられ、この種の干渉の有無は、フレーム中で難解離性化合物が解離し、原子蒸気を生成する温度を求めることによって推定できることはすでにのべた(寺島, 1970)。

亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いた場合の各種成分に対するアルミニウムの干渉を第7図に示した。第8図および第3表に各種成分に対する共存イオンの干渉とバーナー上の光束の高さの関係を示した。これらの図表からわかるように、共存イオンによる負の干渉はフレームの上部に光束を通過させることにより減少し、場合によってはわずかな正の干渉となる。この現象は、空気-アセチレンフレームを用いた場合にもみられるが、主としてフレームの上部で難解離性化合物が解離

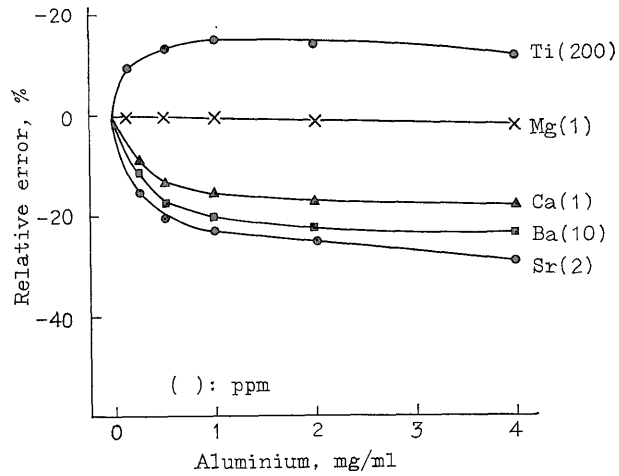


第5図 分子吸収と亜酸化窒素流量の関係
Relation of molecular absorption and flow-rate of nitrous oxide



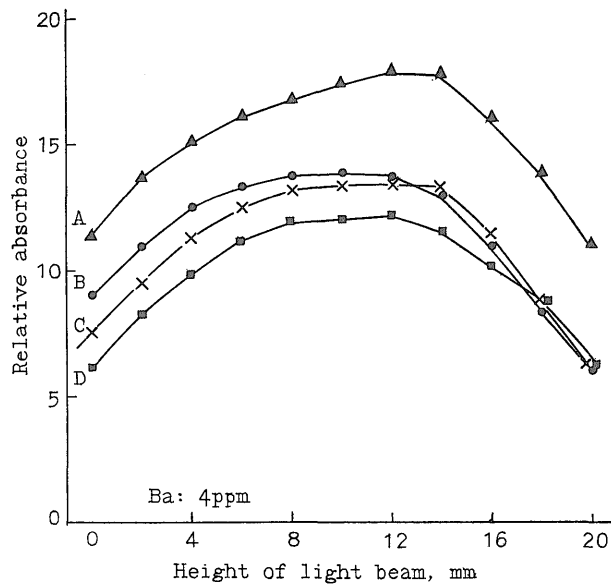
第6図 分子吸収と光束高さの関係

Relation of molecular absorption and height of light beam over the burner



第7図 アルミニウムの影響

Effect of aluminium on titanium, magnesium, calcium, barium and strontium absorbance
Height of light beam: 8 mm Potassium contents: 5 mg/ml



第8図 バリウムに対するチタン, アルミニウム, けい素の干渉

Relation of interfering elements and height of light beam over the burner on the barium absorbance

A: Ba+Ti 2000ppm B: Ba alone C: Ba+Si 600ppm D: Ba+Al 2000ppm

第3表 干渉イオンの影響と光束の高さ

Effect of interfering ions and height of light beam over the burner (Relative error, %)

Elements	Interfering ions (ppm)	Height of light beam (mm)				
		0	2	4	8	12
Al	Li ⁺ (4000)	-11	-5	0	+3	-
"	Mg ²⁺ (4000)	-19	-5	-4	+5	-
"	Ca ²⁺ (4000)	-20	-8	-6	+5	-
"	Ti ⁴⁺ (2000)	+4	+5	+6	+6	-
"	SiO ₃ ²⁻ (2500)	-40	-19	-7	+8	-
"	PO ₄ ³⁻ (2870)	-21	-12	-3	0	-
Ti	Li ⁺ (4000)	+11	+18	+24	+23	-
"	Ca ²⁺ (4000)	+15	+22	+34	+52	-
Mg	SiO ₃ ²⁻ (2500)	-33	-4	+2	0	0
Ca	Ti ⁴⁺ (2000)	-15	-	-14	-7	-5
"	Al ³⁺ (1000)	-43	-	-30	-28	-23
Sr	Al ³⁺ (500)	-50	-	-38	-20	-14
"	SiO ₃ ²⁻ (2500)	-38	-	-20	-2	0
Ba	Al ³⁺ (500)	-38	-	-30	-25	-15

Concentration of acid; HCl 0.60N

しやすいためと思われる。

以上単成分で検討した結果では、いくつかの干渉が認められたが、実際のけい酸塩分析ではほとんど無視できた。

3.3.4 酸化物の生成

イオン化干渉を抑制し、分子吸収が存在しないにもかかわらずアルミニウムはチタンに (第7図)、チタンはアルミニウムに (第4表) 正の偏差を与えている。これについて MARKS ら (1970) は、フレイム中で耐火性の酸化物を生成しやすい元素が、同種の成分の共存によって酸化物の生成が抑制されるため吸収が増加すると説明している。

実際のけい酸塩分析では、アルミニウムに対するチタンの干渉は無視できた。チタンに対するアルミニウムの干渉は、チタン標準液にアルミニウムを添加して補正した。

3.3.5 けい素

けい素に対する共存イオンの影響は少ない (第5表)。試料をふっ化水素酸で分解し、ほう酸を加えて定量する方法ではカリウムが負の偏差を与える (武者ら, 1971)。

本法では低濃度のけい素を塩酸溶液で定量するので共存イオンの影響はほとんどない。

3.3.6 アルミニウム

アルミニウムは亜酸化窒素—アセチレンフレイム中でイオン化するといわれ、他のイオン化しやすい元素がわ

ずかに正の偏差を与える (第5表)。イオン化干渉はカリウムの添加で抑制できる (第4表)。

けい酸塩の分析では、他のイオン化しやすい元素が共存するので標準溶液にのみカリウム (1000~5000 ppm) を添加すればよい。

3.3.7 チタン

各種の陽イオンが正の偏差を与える (第5表) が、カリウム 5000 ppm の溶液ではほとんど消失する (第4表)。カリウムを添加してイオン化を抑制してもアルミニウムは正の偏差を与える (第7図)。精度よく定量するためには、カリウムを添加し、試料と標準に含まれるアルミニウム量をほぼ一致させる必要がある。

3.3.8 マグネシウム

イオン化するため他のイオン化しやすい成分によってわずかな正の偏差を受ける (第2図)。空気—アセチレンフレイムで著しい負の偏差を受けるアルミニウム、チタン、けい素の干渉はほとんどない (第6表, 第7図)。

けい酸塩の分析では、アルミニウムと同様に標準溶液にのみカリウムを添加すればよい。

3.3.9 カルシウム

イオン化するのでアルカリ金属などを添加して抑制する。カリウム 5000 ppm の溶液ではほとんどの成分の影響が無視できる (第6表)。

けい酸塩の分析では、試料と標準溶液にカリウム (2000~5000 ppm) を添加する。

第4表 カリウム 0.5% 溶液におけるアルミニウム、チタンに対する共存イオンの影響
Effect of diverse ions in the presence of 0.5% potassium on the aluminium and titanium absorbance (Relative error, %)

Ions	Concentration (ppm)	Al (170 ppm)	Ti (200 ppm)
Li ⁺	100 to 4000	+2 to 0	0 to -3
Na ⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " +5
Mg ²⁺	100 " 4000	0 " -4	0 " -2
Ca ²⁺	100 " 4000	0 " -5	-2 " -3
Str ²⁺	100 " 4000	0 " -4	0 " -2
Ba ²⁺	100 " 4000	0 " -2	-3 " -3
Ni ²⁺	100 " 4000	0 " 0	—
Cu ²⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " 0
Mn ²⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " 0
Fe ³⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " -10
Al ³⁺	100 " 4000	—	Fig. 7
Ti ⁴⁺	100 " 2000	+1 " +5	—
SiO ₃ ²⁻	125 " 2500	0 " -10	0 " 0
BO ₃ ³⁻	1600 " 24000	0 " -2	0 " -13
PO ₄ ³⁻	287 " 6888	0 " -3	0 " -10

第 5 表 アルミニウム, けい素, チタンに対する共存イオンの影響
Effect of diverse ions on aluminum, silicon and titanium absorbance (Relative error, %)

Ions	Concentration (ppm)	Al (170 ppm)	Si (100 ppm)	Ti (200 ppm)
Li ⁺	100 to 4000	+2 to 0	-2 to 0	+9 to +24
Na ⁺	100 " 4000	+4 " +2	- " 0	+3 " +38
K ⁺	100 " 4000	+6 " +3	- " -6	+2 " +20
Mg ²⁺	100 " 4000	0 " -4	-3 " +2	+9 " +33
Ca ²⁺	100 " 4000	0 " -6	0 " 0	+2 " +34
Sr ²⁺	100 " 4000	+3 " -6	0 " 0	+7 " +18
Ba ²⁺	100 " 4000	+3 " -2	0 " 0	+5 " +17
Ni ²⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " 0	-
Cu ²⁺	100 " 4000	0 " +2	0 " 0	0 " +19
Mn ²⁺	100 " 4000	+3 " -6	0 " 0	0 " +20
Fe ³⁺	100 " 4000	+1 " +5	0 " 0	+5 " +20
Al ³⁺	100 " 4000	-	0 " 0	+42 " -
Ti ⁴⁺	100 " 2000	0 " +6	0 " 0	-
SiO ₃ ²⁻	125 " 2500	+3 " -7	-	0 " 0
BO ₃ ³⁻	800 " 24000	-2 " 0	-2 " 0	-12 " -9
PO ₄ ³⁻	287 " 6888	-2 " -5	0 " -10	-12 " -12

第 6 表 カリウム 0.5%溶液におけるマグネシウム, カルシウム, ストロンチウム, バリウム
に対する共存イオンの影響
Effect of diverse ions in the presence of 0.5 % potassium on the magnesium, calcium,
strontium and barium absorbance (Relative error, %)

Ions	Concentration (ppm)	Mg (1 ppm)	Ca (1 ppm)	Sr (2 ppm)	Ba (10 ppm)
Li ⁺	100 to 4000	0 to 0	0 to -5	0 to 0	0 to -2
Na ⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " 0	0 " 0	0 " 0
Mg ²⁺	100 " 4000	-	0 " 0	0 " 0	0 " 0
Ca ²⁺	100 " 4000	0 " +5	-	0 " 0	Fig. 3
Sr ²⁺	100 " 4000	0 " +2	0 " 0	-	0 " -10
Cu ²⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " 0	0 " 0	0 " 0
Mn ²⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " 0	0 " 0	0 " 0
Fe ³⁺	100 " 4000	0 " 0	0 " 0	0 " 0	0 " 0
Al ³⁺	100 " 4000	Fig. 7 all elements			
Ti ⁴⁺	100 " 2000	0 " 0	0 " -7	0 " 0	Fig. 3
SiO ₃ ²⁻	60 " 2500	0 " +4	0 " -15	0 " -2	0 " -20
BO ₃ ³⁻	800 " 24000	0 " 0	0 " 0	0 " +3	0 " 0
PO ₄ ³⁻	287 " 6888	0 " 0	0 " 0	0 " 0	0 " 0

3.3.10 ストロンチウム
アルカリ金属などを添加してイオン化を抑制する。
カルシウムと同様にカリウム 5000 ppm の溶液ではほと
んどの成分の影響が無視できる (第 6 表)。

3.3.11 バリウム

イオン化干渉とカルシウム, チタンによる分子吸収が
ある。イオン化干渉は, カリウム 5000 ppm の溶液
ではほとんどない (第 6 表)。分子吸収は, 試料と標準
溶液に含まれるカルシウム, チタンの濃度を等しくす
ることにより補正できるが, 精度よく定量するには, これ

らの成分と分離することがのぞましい。

3.4 バリウムの分離と処理

3.4.1 バリウムの分離条件

共存成分からのバリウムの分離は、特別な装置、試薬を必要とせず、古くから多くの研究者によって検討されている硫酸バリウム沈殿法を用いた。重量法では共存成分の共沈、吸着などがそのまま誤差になるが、原子吸光法では大部分を分離すればよい。バリウムを硫酸塩としてカルシウムから分離する場合、もっとも問題になるのは硫酸カルシウムの沈殿生成である。

カルシウム 2000 ppm 溶液の酸濃度を变化させ、約 20 時間放置したのち溶液中のカルシウム濃度を測定し、第 9 図の結果を得た。硫酸濃度を約 1 規定にした場合、塩酸濃度約 1.2 規定でカルシウム溶解度が最大になる。また、塩酸濃度 0.12 規定として硫酸濃度を变化させると濃度の増加にしたがって溶解度は減少する。FISCHER ら (1953) によれば、硫酸バリウムの結晶は塩酸濃度が低い場合に大きく、高い場合に小さくなり、低

い塩酸濃度で晶出した粗大な結晶はこわれやすく、ろ過を困難にする。

これらのことから、硫酸バリウムの生成条件を塩酸濃度約 0.12 規定、硫酸濃度 0.8~1.0 規定、カルシウム濃度 800 ppm 以下、放置時間 10~20 時間とした。

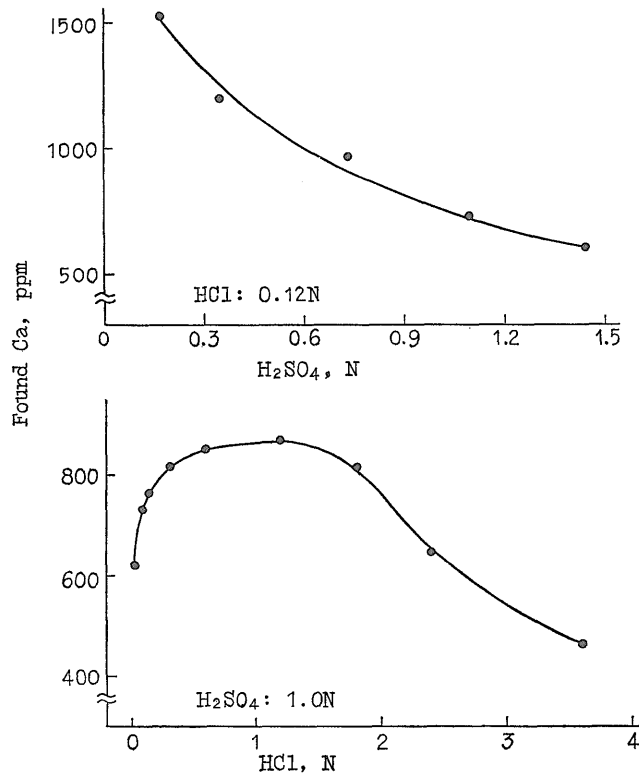
3.4.2 硫酸バリウムの処理

硫酸バリウムが AE 溶液に溶けることは古くから知られており、均一沈殿法などに利用されている (HEYN ら, 1954)。

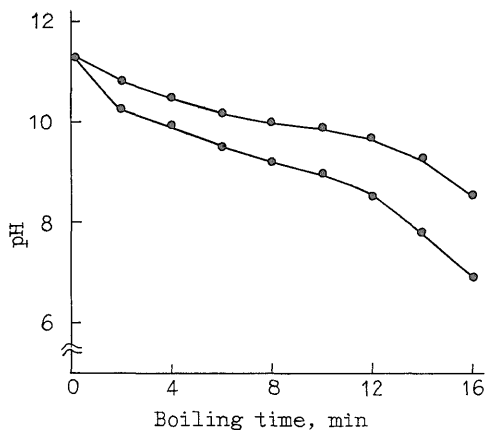
AE 溶液を煮沸すると pH が变化する。AE 溶液 10 ml にほぼ等量の水を加え、約 200℃ の熱板上で静かに煮沸したのち水で 50 ml として pH を測定した (第 10 図)。良い再現性は得られなかったが、約 5 分煮沸した場合の pH は 9.5~10.5 であった。

バリウムの吸収と pH の関係を検討した (第 11 図)。pH 8~11 ではほぼ一定の吸収が得られ、12 以上では負の偏差があらわれる。

AE 溶液 10 ml で 3~4 分煮沸することにより 30 mg



第 9 図 カルシウムの溶解度と酸濃度の関係
Relation of solubility of calcium and concentration of acids
Added Ca: 2000ppm



第10図 煮沸時間と水素イオン濃度変化

Relation of boiling time and pH
 $\text{NH}_4\text{OH} (1+1) 10\text{ml}$ Boil
 $\text{EDTA} (3\%) 10\text{ml}$ } $\rightarrow 50\text{ml}$

までの硫酸バリウムが溶解した。

しかし、500~600°Cで熱した硫酸バリウムは溶解困難であった。

3.5 けい酸塩試料の分析

3.5.1 検量線の作成

けい素：けい素標準溶液を希釈してメスフラスコ(100 ml)に二酸化けい素 10~100 ppm になるよう分取し、塩酸(1+1)で中和したのち過剰に 20 ml 加え、これに炭酸ナトリウム 2 g とほう酸 0.3 g を加えてよく振りまぜて定容とする。

アルミニウム(A)：アルミニウム標準溶液を 5~100 ppm となるよう希釈し、カリウム約 5000 ppm, 塩酸 0.6 規定となるようにする。

アルミニウム(B)：アルミニウム標準溶液を 5~100 ppm となるようメスフラスコ (100 ml) に分取し、炭酸ナトリウム 2 g とほう酸 0.3 g, 塩酸(1+1) 20 ml を加えよく振りまぜたのち定容とする。

チタン：チタン標準溶液を 10~200 ppm となるよう希釈し、カリウム約 5,000 ppm, アルミニウム約 500 ppm 塩酸 0.6 規定となるようにして定容とする。

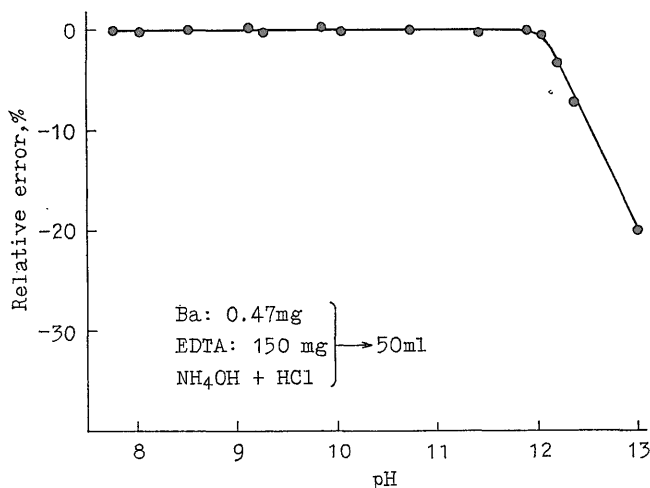
マグネシウム：マグネシウム標準溶液を希釈して 0.1~50 ppm とし、カリウム約 5000 ppm, 塩酸 0.6 規定となるようにする。

カルシウム：カルシウム標準溶液を希釈して 0.1~20 ppm とし、カリウム約 5000 ppm, 塩酸 0.6 規定となるようにする。

ストロンチウム：ストロンチウム標準溶液を希釈して 0.1~20 ppm とし、カリウム約 5000 ppm, 塩酸 0.6 規定となるようにする。

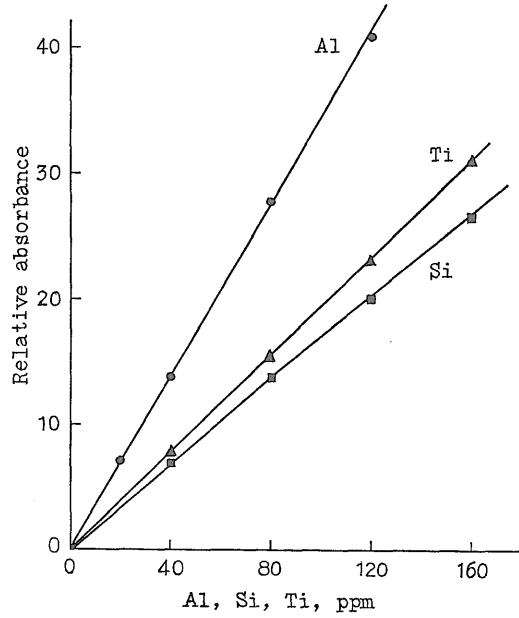
バリウム：バリウム標準溶液を希釈して、0.5~20 ppm となるようメスフラスコ (50 ml) に分取し、AE 溶液 10 ml を加え、カリウム 3000 ppm となるようにして定容とする。

けい素, アルミニウム, チタン, マグネシウム, カルシウム, ストロンチウム検量線の一例を第12図, 第13図に示した。第14図, 第15図はバリウムのチャートである。第15図は、バーナーヘッドを約90°回転してフレー

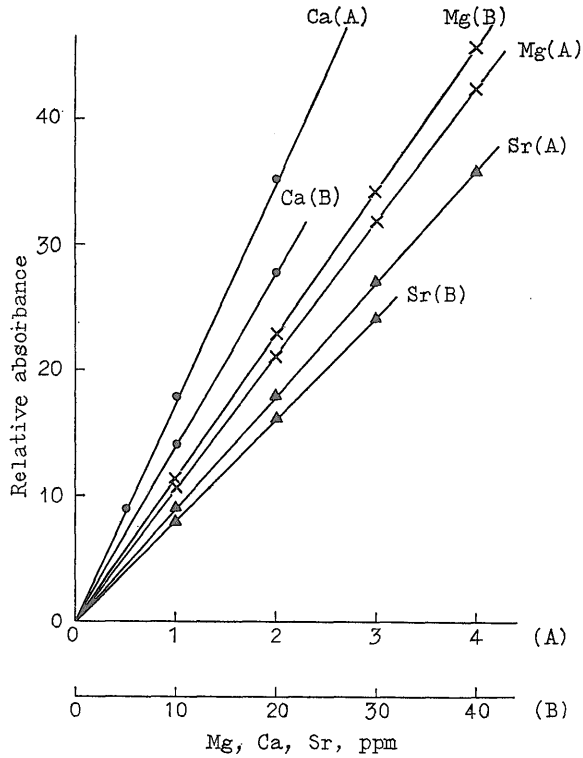


第11図 バリウムの定量における pH の影響

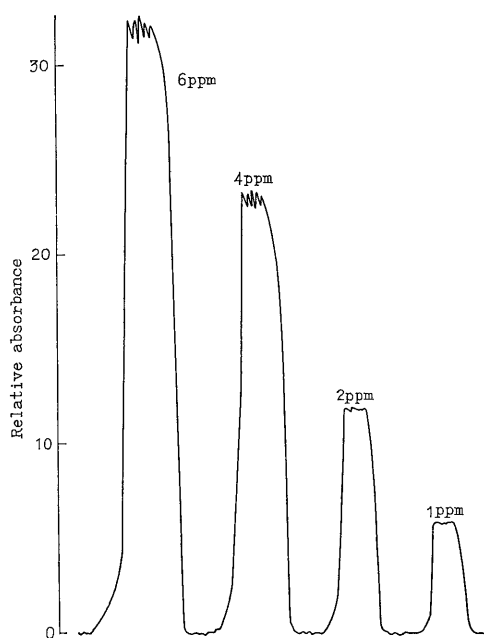
Effect of pH on barium absorbance



第12図 アルミニウム、チタン、けい素の検量線
Calibration curves for aluminium, titanium and silicon



第13図 マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの検量線
Calibration curves for magnesium, calcium and strontium
(B): Turning the burner by an angle of 90°



第14図 バリウムのチャート (1)
Barium absorbance

ム中の光路を短くして測定したものである。いずれも高濃度ではノイズが大きいが、光路を短くすることにより約 20 ppm まで定量可能となる。第16図にバリウム検量線の一例を示した。ノイズが大きい場合検量線は直線にならない。カルシウム、ストロンチウムの定量でも高濃度(約 30 ppm 以上)ではノイズが大きく定量困難であった。

3.5.2 けい素の定量

けい酸塩中けい素の定量法に凝集剤を使用し、重量法と吸光光度法を組合せた方法がある(JIS-M8852-1971, けい石分析方法)。この方法の吸光光度法による定量操作を原子吸光法でおこなう方法を検討した結果、種々の試薬を必要とせず、分析時間も短縮できることがわかった。

(1) 試料0.5gを白金ざら(100 ml)にはかりとり、炭酸ナトリウム2gとほう酸0.3gを加えて混合する。しだいに温度を高め1000℃の電気炉中に15~20分間放置して完全に融解する。

(2) 冷却後時計皿でふたをし、塩酸(1+1)20 mlを加え、水浴上で加温溶解したのち約20分加温を続けてけい酸を析出させる。

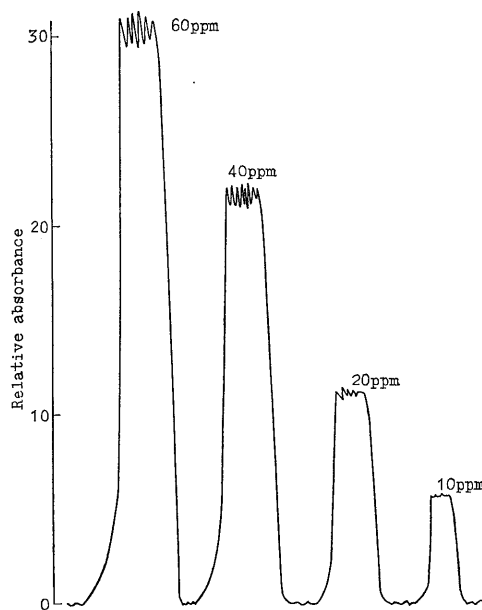
(3) 粉末ろ紙0.3g, ポリエチレンオキサイド溶液

5 mlを加えてよくかきまぜたのち約5分間放置する。

(4) ろ紙(5種B)を用いてろ過し、ろ液をメスフラスコ(100 ml)にうける。塩酸(1+50)でろ液が100mlになるまで洗浄する。このろ液より原子吸光法によってけい素を定量し、以下の操作によって求めるけい素量に加算する。

(5) メスフラスコのかわりにビーカー(200 ml)をおき、沈殿を約150 mlの熱水で洗浄する。

(6) 沈殿をろ紙とともに白金るつぼに入れ、硫酸(1+1)1滴を加え、低温でろ紙を灰化したのち1100±50℃で



第15図 バリウムのチャート (2)
Barium absorbance
(Turning the burner by an angle of 90°)

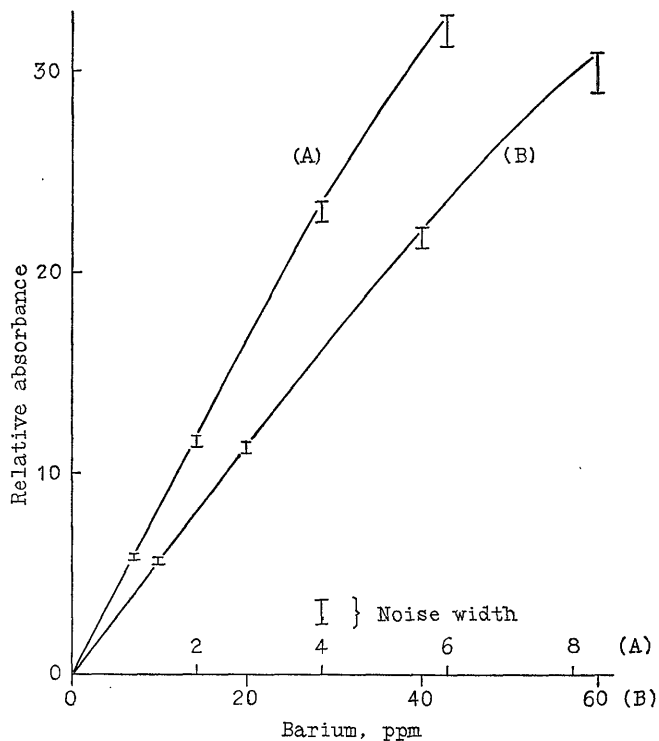
約一時間強熱する。

デシケーター中で放冷し、重量をはかる。

(7) 不純二酸化けい素を水でうるおし、硫酸(1+1)3滴とふっ化水素酸約10 mlを加え、砂浴上で加熱して蒸発乾固する。

(8) 1100±50℃で約5分間強熱し、デシケーター中で放冷後重量をはかる。(6)ではかった重量との差からけい素量を求める。これに(4)で求めたけい素量を加える。

けい酸塩中のけい素のみ定量する場合、(1)の融解操作はバーナーを用いておこない、融成物が透明になったら



第16図 バリウムの検量線
Calibration curves for barium
(B): Turning the burner by an angle of 90°

すぐやめてよい。しかし、超塩基性岩などの分析で同一溶液からクロム、アルミニウムを定量するには約1000°Cで15~20分融解する必要がある。

標準試料中のけい素の定量でろ液から回収されたけい素は0.1~1.5%であった。

3.5.3 アルミニウムの定量

(A)過塩素酸—ふっ化水素酸分解法

(1) 試料 0.1 ~ 1.0 g を白金ざら (100ml) にはかりとり、少量の水でうすす。過塩素酸 10 ml とふっ化水素酸 10 ml を加え蒸発濃縮する。

(2) 過塩素酸の白煙が生じはじめても未分解の試料がある場合は、冷却後ふっ化水素酸 3 ~ 5 ml を加え、かくはんしたのち再び蒸発濃縮する。

(3) 過塩素酸白煙の発生が終了したらただちに熱源よりおろす。塩酸(1+1) 10 ml と温水約 50 ml を加え、加温して分解生成物を溶解し、試料溶液とする。

(4) アルミニウム濃度 5 ~ 100 ppm、塩酸約 0.6 規定となるようにしてアルミニウム(A)の標準溶液とともに測定し、検量線より含有量を求める。

(B)融 解 法

超塩基性岩などの過塩素酸—ふっ化水素酸分解を繰り返しても黒色物質が残留する試料は、3.5.2でのべたけい素の定量操作にしたがって試料を融解する。(4)で得た溶液を用いてアルミニウム(B)の標準溶液とともに測定し、検量線より含有量を求める。さらに試料溶液を希釈する場合は塩酸濃度を標準溶液に等しくする。

岩石標準試料 PCC-1、DTS-1 中のアルミニウムを過塩素酸—ふっ化水素酸分解で定量した結果、前者が0.38~0.45%、後者が0.05~0.10%とともに良好な値は得られなかった。

3.5.4 チタン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの定量

3.5.3(A)の方法で試料を分解する。測定時の各種成分の濃度は、チタン 10 ~ 200 ppm、マグネシウム 0.1 ~ 50 ppm、カルシウム 0.1 ~ 20 ppm、ストロンチウム 0.1 ~ 20 ppm の範囲がのぞましい。カリウム 5000 ppm、塩酸 0.6 規定となるようにし、標準溶液とともに第1表の条件で測定して検量線より含有量を求める。

3.5.5 バリウムの定量

(1) 岩石試料0.1~0.5gを白金ざらにはかりとり、少量の水でうるおす。硫酸(1+1) 5mlとふっ化水素酸10mlを加えよくかくはんする。砂浴上で蒸発濃縮し、硫酸量が約0.5mlになったら熱源よりおろす。

(2) 内容物をビーカー(200ml)にうつし、塩酸(1+1) 2mlを加え、水で全体を約100mlにし、煮沸して可溶性硫酸塩を溶解する。

(3) 溶液を煮沸しながら、あらかじめ60~70℃に加温した硫酸(1+1) 4mlをゆっくりと滴加し、よくかきまぜる。常温で10~20時間放置し、硫酸バリウムを沈殿させる。

(4) ろ過し、(5種C, 9cm)、ビーカーを希硫酸(1%)で2~3回洗浄してろ紙にそそぐ。ろ紙を小さくちぎって元のビーカーに入れ、AE溶液10mlと水約10mlを加えかくはんしながら3~4分間煮沸する。

(5) 放冷後メスフラスコ(50ml)にうつし、カリウム3,000ppmとなるようにして定容とする。上澄液を用いて、標準溶液とともに第1表の条件で測定し、検量線より含有量を求める。

3.6 定量結果

各種岩石標準試料中のけい素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリ

ウムの定量結果を第7表に示した。各成分とも他の方法によって得られた値とほぼ一致しており、日常分析に十分使用できるものと思われる。

4. おわりに

(1) 亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用いる原子吸光分析法により、けい酸塩中のけい素、アルミニウム、チタン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの定量における、測定条件、共存成分の影響、試料の処理方法などを検討した。

(2) けい素は重量法と比較して分析精度が悪く、変動係数で3%程度の誤差が認められ直接定量は困難であった。このため、重量法と原子吸光法を組合わせた定量法を検討し、良好な結果を得た。

(3) ほとんどの岩石中のアルミニウムは過塩素酸-ふっ化水素酸分解で定量できたが、超塩基性岩などこの操作で完全に分解しない試料はアルカリ融解する必要があった。

(4) チタン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムは、岩石試料を過塩素酸とふっ化水素酸で分解したのち希塩酸で溶解し、カリウムを添加してイオン化を抑制することにより定量できた。

(5) バリウムの定量では、イオン化干渉とカルシウ

第7表 岩石標準試料分析結果
Analytical data for eight samples of standard silicate (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	BaO	SrO
JG-1	\bar{X} 72.18	14.30	0.26	0.73	2.15	0.051	0.022
(Granodiorite)	A ₁ 72.17	14.11	0.25	0.71	2.12		
JB-1	\bar{X} 52.28	14.67	1.33	7.77	9.35	0.051	0.051
(Basalt)	A ₁ 51.90	14.49	1.38	7.72	9.13		
G-2	\bar{X} 69.13	15.27	0.51	0.75	1.91	0.203	0.050
(Granite)	A ₂ 69.19	15.35	0.53	0.78	1.99	0.186	0.059
GSP-1	\bar{X} 67.38	15.00	0.68	0.97	2.00	0.136	0.027
(Granodiorite)	A ₂ 67.27	15.12	0.70	0.96	2.03	0.138	0.043
AGV-1	\bar{X} 59.05	16.95	1.03	1.56	5.09	0.133	0.072
(Andesite)	A ₂ 59.00	17.01	1.08	1.49	4.98	0.115	0.080
PCC-1	\bar{X} 41.94	0.79	<0.01	43.43	0.55	<0.0005	<0.0001
(Peridotite)	A ₂ 41.87	0.86	0.02	43.56	0.53		
DTS-1	\bar{X} 40.42	0.24	<0.01	49.80	0.14	<0.0005	<0.0001
(Dunite)	A ₂ 40.46	0.55	0.02	49.81	0.16		
BCR-1	\bar{X} 54.38	13.60	2.21	3.43	7.00	0.073	0.042
(Basalt)	A ₂ 54.49	13.66	2.23	3.28	6.95	0.065	0.041

\bar{X} : Average of five analyses by proposed method.

A₁: Values reported by Ueda et al.(1969).

A₂: Values reported by Flanagan(1969).

ム, チタンによる分子吸収が認められた。岩石試料を硫酸とふっ化水素酸で分解したのちバリウムを硫酸塩として分離し, これをアンモニア性 EDTA 溶液に溶かして定量した。

(6) 岩石標準試料中の各種成分を定量した結果, 他の方法によって得られた値とよく一致した。

文 献

- ABBEY, S. (1970): U.S. Geological Survey standards—A critical study of published analytical data, *Canadian Spectroscopy*, vol. 15, p. 1 ~ 8.
- AMOS, M. D. and WILLIS, J. B. (1966): Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, vol. 22, p. 1325 ~ 1343.
- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1971): 1971 compilation of data on rock standards JG-1 and JB-1 issued from the Geological Survey of Japan, *Geochem. J.*, vol. 5, p. 151 ~ 164.
- BILLINGS, G. K. (1965): Light scattering in trace-element analysis by atomic absorption, *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 4, p. 357 ~ 362.
- BOAR, P. L. and INGRAM, L. K. (1970): The comprehensive analysis of coal ash and silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry by a fusion technique, *Analyst*, vol. 95, p. 124 ~ 130.
- BOWMAN, J. A. and WILLIS, J. B. (1967): Some applications of the nitrous oxide-acetylene flame in chemical analysis by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, vol. 39, p. 1210 ~ 1216.
- CAPACHO-DELGADO, L. and SPRAGUE, S. (1965): Calcium interference in atomic absorption analysis for barium, *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 4, p. 363 ~ 364.
- FISCHER, R. B. and RHINEHAMMER, T. B. (1953): Rapid precipitation of barium sulfate, *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 1544 ~ 1548.
- FLANAGAN, F. J. (1969): U.S. Geological Survey standards—11. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 81 ~ 120.
- HEYN, A. H. A. and SCHUPAK, E. (1954): Precipitation from homogeneous solution—A method for determining barium—, *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 1243 ~ 1244.
- 岩崎岩次・樽谷俊和・桂 敬・有野博文 (1954): 水中における珪酸に関する研究 (第1報). 珪酸イオンと珪酸コロイドの関係. 日化. vol. 75, p. 857 ~ 860.
- KOIRTYOHANN, S. R. and PICKETT, E. E. (1966): Spectral interferences in atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, vol. 38, p. 585 ~ 587.
- LANGMYHR, F. J. and 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.
- MARKS, J. Y. and WELCHER, G. G. (1970): Interelement interferences in atomic absorption analyses with the nitrous oxide-acetylene flame, *Anal. Chem.*, vol. 42, p. 1033 ~ 1040.
- 武者宗一郎・宗森 信・細垣隆一 (1970): 亜酸化窒素—アセチレン炎を用いるストロンチウムの原子吸光分析. 分化. vol. 19, p. 1618 ~ 1624.
- 武者宗一郎・宗森 信・中原武利 (1971): 亜酸化窒素—アセチレン炎を用いるケイ素の原子吸光分析. “第33回 分析化学討論会講演要旨集”. p. B 9
- 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.
- 寺島 滋 (1970): 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. 地調月報. vol. 21, p. 693 ~ 707.
- 寺島 滋 (1971): 原子吸光分析法によるけい酸塩中のコバルト, クロム, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロンチウム, 亜鉛の定量.

地調月報. vol. 22, p. 245 ~ 259.

植田良夫・青木謙一郎・大貫 仁・加藤祐三 (1969)

: 地球化学標準試料 JB-1 と JG-1 の化学分

析値. 岩鉱. vol. 61, p. 35 ~ 39.

VAN LOON, J. C. and PARISSIS, C. M. (1969): Scheme

of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomic-absorption spectrophotometry, *Analyst*, vol. 94, p. 1057 ~ 1062.