

No. 53

地質調査所化学分析法
マンガノジュール
の分析方法

地質調査所

昭和58年1月

543.2:546.711

地質調査所化学分析法

所長 陶山 淳治

マンガノジュールの分析方法

望月常一・寺島 滋

目 次

1. 序 論	1
2. 試料調製法	2
3. 標準分析法	2
3.1 化学分析法.....	2
3.1.1 二酸化けい素.....	2
3.1.2 マンガン	3
3.1.3 鉄.....	5
3.1.4 リン(中和滴定法).....	5
3.1.5 リン(吸光光度法).....	7
3.1.6 化 合 水.....	8
3.1.7 ウ ラ ン.....	9
3.1.8 トリウム	11
3.2 原子吸光法.....	13
3.2.1 装置及び測定条件.....	13
3.2.2 試 薬.....	13
3.2.3 けい素, アルミニウム, マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛の定量方法.....	14
3.2.4 カルシウム, マグネシウム, ナトリウム, カリウム, チタン, ストロンチウムの定量方法.....	17
3.2.5 バリウムの定量方法.....	19
3.3 赤外吸収法による炭素と硫黄の定量.....	19
3.3.1 装置と測定条件.....	19
3.3.2 試 薬.....	21
3.3.3 定量方法	21
4. 迅速分析法	22
4.1 化学分析法.....	22
4.1.1 マンガン	22
4.1.2 鉄.....	22
4.2 原子吸光法.....	23
4.2.1 装置, 測定条件及び試薬.....	23
4.2.2 マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛の定量方法.....	23
5. 資 料	25
5.1 試料調製法及び化学分析法における問題点.....	25
5.2 原子吸光法における問題点.....	26
5.2.1 標準分析法によるけい素, アルミニウム, マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛の定量方法	26

5.2.2	標準分析法によるカルシウム，マグネシウム，ナトリウム，カリウム，チタン，ストロンチウムの定量方法	27
5.2.3	標準分析法によるバリウムの定量方法	28
5.2.4	迅速分析法によるマンガン，鉄，銅，ニッケル，コバルト，鉛，亜鉛の定量方法	28
5.3	赤外吸収法における問題点	30
5.4	分析例その他	32
文 献		33

マンガンノジュールの分析方法

望月常一*・寺島 滋**

1. 序 論

マンガンノジュールは、現在の海洋底に広汎に分布する自生堆積物の一種で、マンガン酸化物、鉄水酸化物、粒土鉱物などから構成され、微量成分として銅、ニッケル、コバルトなどの有用金属を含んでいる。このため貴重な海底鉱物資源として古くから注目されている。

昭和47年以来地質調査所において、資源調査及び地質学的、鉱物学的研究が本格的に行なわれ、その一環として、化学課ですでに600個程度のマンガンノジュールの分析が行なわれ、その研究成果は一部を除いて印刷、公表されている (FUJINUKI *et al.*, 1977, MORITANI *et al.*, 1979, MOCHIZUKI *et al.*, 1981, USUI and MOCHIZUKI, 1982, TERASHIMA *et al.*, 1982)。

マンガンノジュールの化学分析に関する JIS 規格はまだ制定されておらず、従来主としてマンガン鉱石の JIS規格 (JIS M 8232-1969, JIS M 8234-1969, JIS M 8235-1969) などが用いられてきた。しかし、周知のように、マンガンノジュールは主として深海底から採取されるために多量の海塩が付着しており、また多くの試料が20%程度の水分を含有するなど一般のマンガン鉱石とは若干異なる性質を有している。このため、マンガンノジュールの化学分析に当っては、JIS 法についても多少の改良が必要であり、またウラン、トリウムなどの微量成分や、原子吸光法、赤外吸収法などの機器を用いる方法についての公定法は全く検討されていない。

本報告は、当所において実施された「深海底堆積物の標準分析法の研究」によって得られた成果のうちマンガンノジュールの分析法をまとめたものである。主な内容は、1) 試料調製法、2) 化学分析法によるマンガン、鉄、けい素、水分、りん、ウラン、トリウムの分析方法、3) 原子吸光法によるけい素、アルミニウム、マンガン、鉄、銅、コバルト、ニッケル、鉛、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、ストロンチウム、バリウムの分析方法、4) 赤外吸収法による炭素、硫黄の分析方法、4) マンガンノジュールの分析例などであり、一部はすでに公表されている (寺島, 1978, 1979)。これらの分析方法は現時点において最良と思われる方法であるが、今後の研究によって改良されるべき点も多く、また現在検討されていない各種微量成分の定量法の確立も今後の課題である。

なお、本報告をまとめるに当たり、試料調製法と化学分析法に関しては望月が、原子吸光法及び赤外吸収法は寺島が担当した。

* 元技術部化学課 ** 技術部化学課

2. 試料調製法

- 1) 試料をビーカー (500 ml) に入れ、水道水を満たし48時間放置し、脱塩する。次に蒸留水を満たし、24時間放置する。
- 2) 試料を風乾した後、特殊鋼製乳鉢で5 mm 程度に粗砕する。
- 3) これを清浄な紙の上に移し、よく混ぜ合わせた後円錐状に積み上げ、中心を通る2本の筋を入れて円を4つの扇形に分け、これの相対する2つを残して他を捨てる。
- 4) 残った試料について、再びよく混合した後、前記操作を繰り返して試料量を減らし、約120 gとする。
- 5) 特殊鋼製乳鉢で再び粉砕して0.5-1.0 mm程度とした後、円錐四分法で約30 gを抽出する。これをめのう乳鉢で74-105 μm に微粉砕し、広口瓶 (容量30-50 ml) に入れて保存する。
- 6) 分析試料は、秤量瓶 (ϕ 30 mm) に微粉砕試料5-6 gを入れ、105-110°Cの空気浴中で約3時間乾燥し、デシケーター中に保存したものを用いる。

3. 標準分析法

3.1 化学分析法

3.1.1 二酸化けい素

〔要旨〕 試料を塩酸及び硝酸で分解し、滷過する。残渣を白金るつぼに入れ、融解合剤で融解し、融成物を温水及び塩酸に溶解し、残渣を滷過する。残渣を白金るつぼに入れて強熱し、放冷後重量をはかる。これにふっ化水素酸を加えて加熱し、二酸化けい素を揮散させ、強熱後重量をはかる。前後の重量差から、二酸化けい素量を求める。

〔試薬〕

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸 (1+2, 1+4, 1+10)
- 3) 硝酸
- 4) ふっ化水素酸
- 5) 硫酸 (1+1)
- 6) 過酸化水素水 (1+9)
- 7) 融解合剤 無水炭酸ナトリウムと無水炭酸カリウムの等重量混合物

〔操作〕

- 1) 試料0.5 g (Wg) をビーカー (300 ml) にはかり取り、少量の水で潤おし、塩酸20 ml を加え、静かに加熱して分解する。
- 2) 過酸化水素水 (1+9) 5 ml 及び硝酸5 ml を加え、加熱して蒸発乾固し、酸の臭気がし

なくなるまで焼付ける。

3) 放冷後、塩酸 (1+2) 30 ml を加えて加熱し、更に温水30 ml を加えて可溶性塩を溶解する。直ちに濾紙 (5種C) で濾過する。ビーカー内壁をポリスマンでこすって残渣を完全に濾紙上に移し、温塩酸 (1+10) と温水で交互に3-5回、次に温水で十分に洗浄する。濾・洗液はビーカー (300 ml) に受け、保存する。

4) 残渣は、濾紙ごと白金るつぼ (30番) に入れて乾燥後、強熱灰化し、2-3 g の融解合剤を加えて融解する。

5) 放冷後、塩酸 (1+2) 30 ml の入ったビーカー (300 ml) に白金るつぼを入れて融成物を溶解し、白金るつぼを温水で洗浄して取り出す。これに硫酸 (1+1) 10 ml を加えて砂浴上で加熱し、硫酸白煙を発生させる。

6) 放冷後、塩酸 (1+4) 30 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し^{注1)}、直ちに濾紙 (5種B) で濾過する。ビーカー内壁をポリスマンでこすって残渣を完全に濾紙上に移す。

7) 濾紙及び残渣は、初め温塩酸 (1+10) と温水で交互に鉄イオンの反応がなくなるまで洗浄し、次に熱水で十分に洗浄する。濾・洗液は4) で保存した溶液と合わせ、冷却後、メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で定容とする。これを試料溶液 (A) とし、マンガン、鉄、りん²⁾の定量に用いる。

8) 残渣は濾紙ごと白金るつぼ (30番) に入れ、徐々に加熱して濾紙を灰化し、約1000℃に強熱する。デシケーター中で放冷後、重量をはかる。この操作を恒量 (w_1 g) となるまで繰り返す。

9) 次に、残渣を硫酸 (1+1) 2, 3 滴で湿し、ふっ化水素酸 5 ml を加え、加熱して二酸化けい素を揮散させる。これを約1000℃で約5分間強熱し、デシケーター中で放冷後重量 (w_2 g) をはかる。

10) 次式によって試料中の二酸化けい素含有率 ($\text{SiO}_2\%$) を求める。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

注 1) 長時間煮沸すると、二酸化けい素が再び可溶性となるので、煮沸はなるべく短時間にする。

3.1.2 マンガン

〔要旨〕 試料溶液 (A) の一定量を分取し、硫酸を加えて加熱し、白煙を発生させる。これに硝酸及びビスマス酸ナトリウムを加え、マンガン³⁾を過マンガン酸⁴⁾まで酸化し、硫酸第一鉄アンモニウム⁵⁾を加えて還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で過剰の硫酸第一鉄アンモニウム⁶⁾を逆滴定する。

〔試薬〕

- 1) 塩酸
- 2) 硝酸
- 3) 硝酸 (1+3, 1+50)
- 4) 硫酸 (1+1)
- 5) 過酸化水素水 (1+9)
- 6) ビスマス酸ナトリウム

- 7) N/10過マンガン酸カリウム標準溶液 過マンガン酸カリウム3.3 g を水1050 ml に溶かし、1-2時間静かに煮沸する。暗所に一夜間放置後、上澄み液をガラス濾過器 (IG4) で濾過し、褐色瓶に入れて暗所に保存する。

標定 150-200°C で乾燥したしゅう酸ナトリウム (標準試薬) 0.20-0.25 g (Wg) を正しくビーカー (500 ml) にはかり取り、水約200 ml 及び硫酸 (1+1) 20 ml を加え、60-70°Cに加熱する。直ちに N/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の1滴によって微紅色を保つまで滴定する (v_1 ml)。別に熱水約200 ml をビーカー (500 ml) に入れ、硫酸 (1+1) 20 ml を加え N/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、空試験値 (v_2 ml) を求める。次式によってファクター (f_1) を求める。

$$f_1 = \frac{W}{0.0134 \times (v_1 - v_2)}$$

- 8) N/10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 硫酸第一鉄アンモニウム・6水塩40 g を硫酸 (1+9) 300 ml に溶かし、水で1000 ml に薄める。

標定 N/10硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液25 ml (Vml) をビーカー (300 ml) に取り、水約25 ml 及びりん酸 (1+1) 約5 ml を加え、N/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の一滴で微紅色を呈した点を終点 (v_3 ml) とする。次式によってファクター (f_2) を求める。

$$f_2 = \frac{f_1 v_3}{V}$$

〔操作〕

- 1) 試料溶液 (A) から50 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取する。硫酸 (1+1) 10 ml を加え、加熱して白煙を激しく発生させる。
- 2) 放冷後、硝酸 (1+3) 100 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解する。ビスマス酸ナトリウムを少量ずつ加えて、過マンガン酸イオンの紫紅色を呈色させ、約1分間煮沸して二酸化マンガンの褐色沈殿を生成させる。
- 3) 次に、少量の過酸化水素水 (1+9) を滴加して二酸化マンガンの沈殿を溶解し、数分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。
- 4) 20°C以下に冷却し、液量が100 ml に満たないときは硝酸 (1+3) を加えて約100 mlとする。ビスマス酸ナトリウム2-3 gを一度に加え、約1分間十分に振り混ぜ、水約100 ml を加える。
- 5) 静置後、石綿又はガラス濾過器 (G4) で三角フラスコ (500 ml) に濾過し、硝酸 (1+50) で洗液が無色になるまで洗浄し、更に2, 3回洗浄する。
- 6) 濾・洗液に N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を過マンガン酸イオンの紫紅色が消失してから5-10 ml 過剰に正しく加え (v_1 ml)、直ちに N/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、最後の1滴で微紅色となった点を終点 (v_2 ml) とする。
- 7) 次式によって試料中のマンガン含有率 (Mn%) を求める。

$$\text{マンガン (\%)} = \frac{0.001099 \times (v_1 - v_2)}{W} \times \frac{250}{50} \times 100$$

3.1.3 鉄

〔要旨〕 試料溶液 (A) の一定量を分取し、塩化第一すずで鉄を還元し、塩化第二水銀を加えて過剰の塩化第一すずを酸化する。硫酸及びりん酸を加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

〔試薬〕

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸 (1+10)
- 3) 混酸 (硫酸 3 + りん酸 3 + 水 14)
- 4) 塩化第一すず溶液・塩化第一すず・2水塩 25 g を熱塩酸 50 ml に溶解し、水で 250 ml に薄める。この溶液は、粒状金属すずの少量を加え、褐色瓶に入れて保存する。
- 5) 塩化第二水銀溶液 (飽和)
- 6) N/20重クロム酸カリウム標準溶液 重クロム酸カリウム (標準試薬) 2.452 g を正しくはかり取り、水で正しく 1000 ml に薄める (1 ml = 0.002793 g Fe)。
- 7) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム 0.2 g を水で溶かし 100 ml に薄める。この溶液は、褐色瓶に入れて保存する。

〔操作〕

- 1) 試料溶液 (A) から 50 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、加熱して液量を約 20 ml とする。
- 2) 熱いうちにビーカー内壁に付着している鉄を少量の熱塩酸 (1+10) で洗い落とし、直ちにビーカーを振り混ぜながら塩化第一すず溶液を滴加し、鉄 (III) イオンの黄色が消失した後 1 滴過剰に加える。
- 3) 冷水で十分に冷却後、塩化第二水銀溶液 5 ml を一度に加えて振り混ぜ、5 分間放置する。
- 4) この溶液に混酸 30 ml を加え、水で約 100 ml に薄め、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液数滴を指示薬として加え、直ちに N/20 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、終点近くで溶液の色が緑色から青緑色に変わり、最後の 1 滴で紫色を呈する点を終点 (uml) とする。
- 5) 次式によって試料中の鉄含有率 (Fe%) を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{0.002793 \times v}{W} \times \frac{250}{50} \times 100$$

3.1.4 りん (中和滴定法)

〔要旨〕 試料溶液 (A) から一定量を分取し、モリブデン酸アンモニウムを加えてりんモリブデン酸アンモニウムを沈殿させる。この沈殿を濾過し、少過剰の水酸化ナトリウム標準溶液を加えて溶解し、硝酸標準溶液で逆滴定する。

〔試薬〕

- 1) 硝酸
- 2) 硝酸 (2+100)
- 3) アンモニア水
- 4) 硝酸カリウム溶液 (1 w/v %)
- 5) モリブデン酸アンモニウム溶液 モリブデン酸アンモニウム・4水塩40 gを温水300 ml及びアンモニア水80 mlに溶解し、冷却後、これを少量ずつ硝酸 (1+1) 600 ml 中に加える。この際、硝酸 (1+1) は冷却しながら絶えずかき混ぜる必要がある。
- 6) N/10水酸化ナトリウム標準溶液 水酸化ナトリウム約5 gを水1 lに溶かし、水酸化バリウム溶液 (飽和) 2 mlを加えて強く振り混ぜ、二酸化炭素を遮り2日間放置した後、上澄み液を使用する。

標定 減圧硫酸デシケーター中に48時間以上保存して乾燥したスルファミン酸 (標準試薬) 0.243 g (Wg) を正しくはかり、水25 mlに溶かし、ブロムチモールブルー指示薬2, 3滴を加え N/10水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、最後の1滴で青色に変わった点を終点 (v_1 ml) とする。次式によってファクター (f_1) を求める。

$$f_1 = \frac{W}{0.00971 \times v}$$

- 7) N/10硝酸標準溶液 硝酸7 mlを水で1000 mlに薄める。

標定 N/10水酸化ナトリウム標準溶液25 mlを正確に分取し、ブロムフェノールブルー指示薬2, 3滴を加え N/10硝酸標準溶液で滴定し、最後の1滴で青紫色に変わった点を終点 (v_2 ml) とする。次式によってファクター (f_2) を求める。

$$f_2 = \frac{25 \times f_1}{v_2}$$

- 8) 混合指示薬 フェノールフタレイン0.1 gをエタノール (95v/v%) 100 mlに溶かしたものの3容と、 α ナフトールフタレイン0.1 gをエタノール (95v/v%) 100 mlに溶かしたものの1容とを混ぜ合わせる。

[操作]

- 1) 試料溶液 (A) から100 mlを三角フラスコ (300 ml) に正しく分取する。
- 2) アンモニア水を滴加して水酸化鉄などの沈殿を僅かに生じさせ、直ちに硝酸5 mlを加え振り混ぜて沈殿を溶解する。
- 3) 水浴中で約50°Cに加温し、同じく約50°Cに加温したモリブデン酸アンモニウム溶液50 mlを加え、約5分間激しく振り混ぜた後、約50°C^{±2}の水浴中で約1時間静置して沈殿を熟成させる。
- 4) 沈殿を濾紙 (6種) で濾過し、硝酸 (2+100) で2, 3回デカントした後濾紙上に移す。洗液に鉄 (III) イオンの反応が認められなくなるまで三角フラスコ内及び沈殿を硝酸 (2+100) で洗浄する。
- 5) 次に、硝酸カリウム溶液 (1%) で、洗液が青色リトマス試験紙を赤変しなくなるまで三角フラスコ内及び沈殿を洗浄する。

6) 沈殿を濾紙ごと元の三角フラスコに入れ、水約50 ml を加え、強く振り混ぜて濾紙を十分に破壊する。

7) これに小過剰の N/10 の水酸化ナトリウム標準溶液の一定量 ($v_1 ml$) を加え、沈殿を完全に溶解した後、混合指示薬 3, 4 滴を加える。N/10硝酸標準溶液で滴定し最後の 1 滴で赤色が消失した点を終点 ($v_2 ml$) とする。

8) 次式によって試料中のりん含有率 (P %) を求める。

$$\text{りん (\%)} = \frac{0.0001347 \times (v_1 - v_2)}{W} \times \frac{250}{100} \times 100$$

注 2) 温度が高過ぎると、酸化モリブデンを沈殿するおそれがある。

3.1.5 りん (吸光光度法)

〔要旨〕 試料溶液 (A) から一定量を分取し、硫酸を加えて加熱し、白煙を発生させ塩酸を除去する。水酸化ナトリウムを加えて酸濃度を調節した後、モリブデン酸アンモニウム及びアスコルビン酸を加え、加熱してモリブデン青を呈色させ、吸光度を測定する。

〔試薬〕

- 1) 硫酸 (1+1)
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (20w/v%)
- 3) モリブデン酸アンモニウム溶液 モリブデン酸アンモニウム・4水塩 5 g を温水約 50 ml に溶かし、硫酸 (1+1) 150 ml を加えて水で 250 ml に薄める。
- 4) アスコルビン酸溶液 (5 w/v%) 使用の都度調製する。
- 5) 標準りん溶液 (0.1mgP/ml) 105-110°C の空気浴中で 3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したりん酸一カリウム (KH_2PO_4) 0.4394 g を水に溶かし、正しく 1000 ml に薄める。
- 6) *p*-ニトロフェノール溶液 (0.1w/v%)

〔操作〕

- 1) 試料溶液 (A) から一定量 ($V ml$)^{注3)} をビーカー (300 ml) に分取し、硫酸 (1+1) 5 ml を加え、加熱して白煙を激しく発生させる^{注4)}。放冷後、水約 20 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、冷却後メスフラスコ (100 ml) に移し入れる。
- 2) *p*-ニトロフェノール溶液 1 滴を指示薬として加え、溶液が黄色を呈するまで水酸化ナトリウム溶液を滴加した後、硫酸 (1+1) を滴加して無色とし、2, 3 滴過剰に加える。
- 3) モリブデン酸アンモニウム溶液 10 ml 及びアスコルビン酸溶液 2 ml を加え、水で標線まで薄める。沸とう水浴中で 15 分間加熱した後、流水中で室温まで冷却する。
- 4) この溶液の一部を光度計の吸収セル (1 cm) に取り、波長 830 nm 付近で吸光度を測定する。
- 5) あらかじめ作成してある検量線から、りん量 (amg) を求め、試料中のりん含有率 (P %) を次式によって求める。

$$\text{りん (\%)} = \frac{a \times 10^{-3}}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注 3) 試料溶液 (A) は、試料中のりん含有率に応じて次のように分取する。

りん含有率 %	分取量 ml
0.05 未満	50
0.05 以上 0.20 未満	25
0.20 以上 0.50 未満	10
0.50 以上 1.00 未満	5

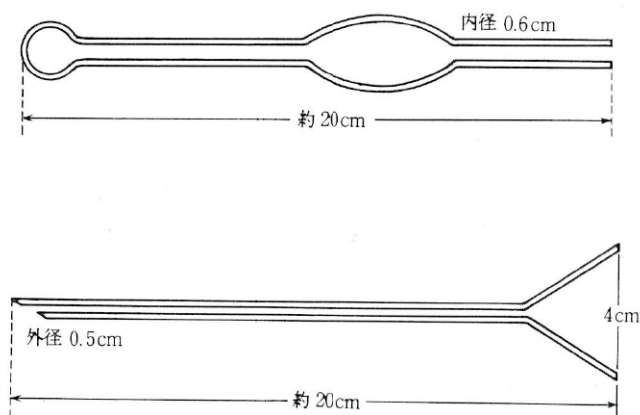
4) 乾固してはならない。

[検量線の作成]

標準りん溶液を水で正しく10倍に薄め、その 0-10 ml (りんとして 0-0.10 mg) をメスフラスコ (100 ml) に段階的に正しく取り、[操作] 2) 及び3) の手順に従って操作し、得た吸光度とりん量との関係線を作成して検量線とする。

3.1.6 化合水 (ペンフィールド法)

- 1) 試料約0.5 gをはかり取り、長脚漏斗 (第1-b 図参照) を用いて重量既知のペンフィールド管 (第1-a 図参照) の底球部に入れ、重量をはかって試料採取量 (Wg) を求める。
- 2) 管の中球部を水で湿した布で包み、水平かやや底球部を高くして保持し、メッセルバーナーを用い底球部を低温で加熱する。徐々に温度を上げ、最後は約10分間強熱する。
- 3) 軟化している底球部を、るつぼ挟み^{注5)} を用いて管のほうに試料が残らないように注意して引き切る。切断部は破損しないようによく封じる。
- 4) 水分が揮散しないように管の口をゴム栓又はパラフィルムで封じ、中球部の水が流出しないように水平に保って、室温まで放冷する。
- 5) 湿った布を取り除き、乾いた布で回りの湿気を拭き取り、ゴム栓又はパラフィルムをはずして重量 (w_1g) をはかる。
- 6) ペンフィールド管を100°C以上の空気浴中で加熱して内部の水分を完全に揮散させた後、



第1図 ペンフィールド管(A)と長足漏斗(B)
The Penfield tube (A) and a funnel (B)

室温まで放冷し、重量 ($w_2\text{g}$) をはかる。

7) 次式によって試料中の化合水含有率 ($\text{H}_2\text{O}+\%$) を求める。

$$\text{化合水 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100$$

注 5) るつぼ挟みの先端をあらかじめ加熱しておかないと、ペンフィールド管を破損する可能性がある。

3.1.7 ウラン (蛍光光度法)

〔要旨〕 試料を水酸化カリウムで融解した後、硫酸に溶解し、残渣を濾過する。濾液にアスコルビン酸を加えて鉄などを還元し、pH を調節した後陰イオン交換樹脂を通してウランを吸着させる。水及び塩酸で洗浄後、塩酸でウランを溶離する。溶離液の一定量を白金皿に取り、蒸発乾固した後、融剤を加えて融解する。冷却後、融成物の蛍光強度を測定する。

〔試薬〕

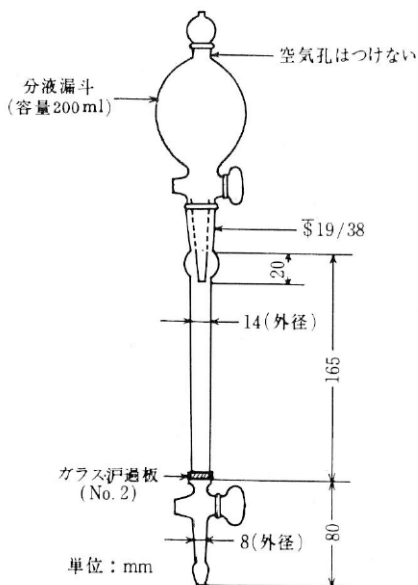
- 1) 塩酸 (1+1)
- 2) 塩酸 (1N) 塩酸83 ml を水で 1 l に薄める。
- 3) 硫酸 (1+1, 1+9)
- 4) アンモニア水 (1+1)
- 5) 水酸化カリウム
- 6) 融剤 無水炭酸ナトリウム91 g, 無水炭酸カリウム91 g 及びふっ化ナトリウム18 g をよく混合した後、白金蒸発皿 (200 ml) に入れ、電気炉中で700-800°Cで加熱し、試薬が全部融解したら直ちに冷却する。融成物を0.5 mm 以下に粉碎し、ロットごとに密栓して保存する。
- 7) 過酸化水素 (1+1)
- 8) アスコルビン酸
- 9) 標準ウラン溶液 (1.00 mgU/ml) 純粋な八三酸化ウラン (U_3O_8) 0.5897 g をビーカー (300 ml) にはかり取り、塩酸10 ml を加え、加熱して溶解する。冷却後、水で正しく500ml に薄める。使用に当っては、この溶液を水で正しく1000倍又は10000倍に薄めて使用する。

〔装置及び器具〕

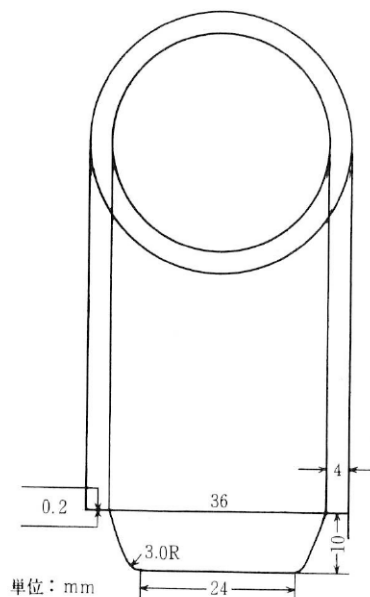
- 1) イオン交換カラム 強塩基性陰イオン交換樹脂 (例えばアンバーライト CG-400, 100-200メッシュ) を5倍量の硫酸 (1+9) に20分間浸漬した後、洗液が中性になるまで水洗したものを、第2図のクロマト管に約5 cm の高さに詰める。
- 2) 白金皿 重量約10 g (第3図参照)
- 3) 透過型蛍光光度計 日本無線医理学研究所製 FMT-3 型

〔操作〕

- 1) 試料0.5 g (Wg)^{注6)}を正しくニッケルるつぼ (30 ml) にはかり取る。水酸化カリウム4 g を加え、初めは低温で加熱し、徐々に温度を高めて2分間以上強熱して融解する。
- 2) 放冷後、ニッケルるつぼをビーカー (300 ml) に移し、水約80 ml 及び硫酸 (1+1)



第2図 イオン交換カラム
Apparatus of ion
exchange



第3図 白金皿
Platinum
dish

6 ml を加えて融成物を溶解する。

3) ニッケルをつぼを水洗して取り出し、溶液のマンガンによる呈色が消失するまで過酸化水素水 (1+1) を滴加し、5 分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。

4) 少量の濾紙パルプを加え、濾紙 (5 種 A) で濾過し、水で洗浄する。濾・洗液はビーカー (300 ml) に受ける。

5) 冷却後、アスコルビン酸 0.2 g^{注7)} を加えてかき混ぜ、アンモニア水 (1+1) と硫酸 (1+9) で pH メーターを用いて pH を 1.0-1.5 に調節し、水で全量を約 200 ml に薄める。

6) この溶液をイオン交換カラム上の分液漏斗に移し入れ、ビーカー内壁を少量の水で洗浄して洗液も分液漏斗に入れる。毎分 5 ml 以下の流速でカラムを通過させる。

7) 分液漏斗に水 50 ml を入れて、毎分 5 ml 以下の流速で流してカラムを洗浄する。次に塩酸 (1+1) 50 ml を入れて、同様にカラムを洗浄する。

8) 分液漏斗に塩酸 (1N) 45 ml を入れ、毎分 3 ml 以下の流速で流してウランを溶離し、溶離液はメスフラスコ (50 ml) に受け、水で標線まで薄める。

9) この溶液の一定量 (μml)^{注8)} を白金皿に分取し、赤外線ランプで加熱して蒸発乾固する。

10) 融剤 2.00 ± 0.01 g を白金皿に加え、全開燃焼中のメッセルバーナー上に粘土三角架を置き、この上に白金皿を乗せる。融剤が全部溶融すれば^{注9)}、白金皿を直ちに炎の中から取り出し、数秒間融解物を揺り混ぜ、再び粘土三角架に乗せる。白金皿の周縁の固化した部分が全部融解すれば、直ちに平坦な場所に置いて冷却する。

11) 融成物は白金皿よりはずし、縁に試料番号を鉛筆で記載し、ビニル袋に入れてデシケー

ター中で保存する。

12) 同時に標準ウラン溶液から 0.1 μg のウランを 3 個の白金皿にそれぞれ分取し、赤外線ランプで加熱して蒸発乾固した後、10)及び11)と同様に操作する。

13) 空試験として、白金皿 2 個を用意し、10)及び11)と同様に操作する。

14) ウラン 0.1 μg を含む 3 個の融成物の蛍光強度を測り、その平均値を求め、平均値に最も近い蛍光強度 (f_1) をもつ融成物を標準として、蛍光光度計の目盛を 100% に合わせる。次に、試料及び空試験の融成物の蛍光強度 (f_2 及び f_3^*) を測定する。

15) 次式によって試料中のウラン含有量 (Uppm) を求める。

$$\text{ウラン (ppm)} = 0.1 \times \frac{f_2 - f_3}{f_1 - f_3} \times \frac{50}{v} \times \frac{1}{W}$$

注 6) ウラン含有量 10 ppm 以上のときは、0.1 g とする。

7) 鉄などが多く含まれる場合は、適量を追加する。

8) ウラン含有量 1 ppm 未満のときは 5 ml, 1 ppm 以上のときは 0.5 ml を分取する。

3.1.8 トリウム

〔要旨〕 試料を過酸化ナトリウムで融解し、温水で抽出後、水酸化ナトリウムを加えて煮沸し、沈殿を遠心分離する。沈殿を硝酸で溶解し、不溶解物を濾過した後硝酸濃度を約 8 N とし、陰イオン交換樹脂を通してトリウムを吸着させ、硝酸 (0.1 N) で溶離する。溶離液に過塩素酸を加えて加熱し、白煙を発生させた後塩酸酸性とする。この溶液にしゅう酸及びアルセナゾⅢを加えて呈色させ、吸光度を測定する。

〔試薬〕

- 1) 塩酸
- 2) 硝酸
- 3) 硝酸 (1+1, 1+15)
- 4) 過塩素酸
- 5) アンモニア水
- 6) 過酸化ナトリウム
- 7) 水酸化ナトリウム
- 8) 水酸化ナトリウム溶液 (1 w/v%)
- 9) 亜硫酸ナトリウム溶液 (10 w/v%)
- 10) しゅう酸溶液 (4 w/v%)
- 11) アルセナゾⅢ溶液 アルセナゾⅢ 0.1 g を水 100 ml に溶かす。不溶解物がある場合には、濾過する。
- 12) 標準トリウム溶液 (1.0 mg Th/ml) 硝酸トリウム・4 水塩 1.18 g を水に溶かし、硝酸 5 ml を加えた後水で正しく 500 ml に薄める。使用の都度、硝酸 (1+15) で 1000 倍に薄める。
- 13) フェノールフタレイン溶液 フェノールフタレイン 0.1 g をエタノール (95 v/v%) 90

* 2 個の平均値を求める

ml に溶かし、水で100 ml に薄める。

〔装置〕

- 1) イオン交換カラム 強塩基性陰イオン交換樹脂(例えばアンバーライト CG-402, 100-200メッシュ)を、第2図のクロマト管に約5 cmの高さに詰め、硝酸(1+1) 30 mlを流してから用いる。
- 2) 遠心分離器

〔操作〕

- 1) 試料0.5 g (Wg)をアルミナるつぼに正しくはかり取り、過酸化ナトリウム4 gを加えてよくかき混ぜる。初めは低温で加熱し、次第に温度を上げて数分間強熱して融解する。
- 2) 放冷後、アルミナるつぼをビーカー(300 ml)に入れ、温水約100 mlを加えて融成物を溶解する。
- 3) アルミナるつぼを水洗して取り除き、固着している融成物があれば少量の塩酸を滴加して溶解し、ビーカーに加える。この溶液に水酸化ナトリウム5 gを加えて、約5分間煮沸する。
- 4) 冷却後、ビーカーの内容物を遠心分離器の沈殿管(100 ml)に移し入れ、遠心分離する。沈殿は水酸化ナトリウム溶液(1%)約50 mlずつで2回洗浄する。
- 5) 沈殿に少量の硝酸及び亜硫酸ナトリウム溶液を加えて溶解し、小形濾紙(7 cm)で濾過し、できるだけ少量の水で洗浄する。濾・洗液はビーカー(300 ml)に受ける。
- 6) 濾・洗液に同量の硝酸を加え、この溶液を陰イオン交換カラム上の分液漏斗に移し入れ、ビーカー内壁を少量の硝酸(1+1)で洗浄して洗液も分液漏斗に加える。毎分2 ml以下の流速でカラムを通過させる。
- 7) 分液漏斗に硝酸(1+1) 60 mlを入れて、毎分2 ml以下の流速でカラムを洗浄する。
- 8) 硝酸(1+15) 30 mlを、毎分2 ml以下の流速で流してトリウムを溶離し、溶離液をビーカー(100 ml)に受ける。
- 9) 過塩素酸2 mlを加え、砂浴上で加熱して白煙を発生させる^{注9)}。放冷後、少量の水を加えて可溶性塩を溶解し、フェノールフタレイン溶液を指示薬として2, 3滴加え、アンモニア水を溶液が微紅色を呈するまで滴加する。
- 10) これに塩酸12.5 ml, しゅう酸溶液10 ml及びアルセナゾⅢ溶液2 mlを加え、メスフラスコ(50 ml)に移し入れ、水で標線まで薄める。
- 11) この溶液の一部を吸収セル(5 cm)に取り、試薬ブランク^{注10)}を対照として波長665 nm付近の吸光度を測定する。
- 12) あらかじめ作成してある検量線からトリウム検出量(a μg)を求め、次式により試料中のトリウム含有量(Th ppm)を求める。

$$\text{トリウム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 9) トリウムの一部が酸に不溶性となることがあるので、乾固してはならない。

10) 塩酸 12.5 ml, しゅう酸溶液 10 ml 及びアルセナゾⅢ溶液 2 ml をメスフラスコ (50 ml) に取り、水で標線まで薄める。

〔検量線の作成〕

標準トリウム溶液を硝酸(1+15)で正しく1000倍に薄め、その0-10 ml(トリウムとして0-10 µg)をビーカー(100 ml)に段階的に正しく取り、〔操作〕9)以降の手順に従って操作し、得た吸光度とトリウム量の関係線を作成して検量線とする。

3.2 原子吸光法

3.2.1 装置及び測定条件

1) 装置 原子吸光分析装置を使用する。空気-アセチレンフレイム及び亜酸化窒素-アセチレンフレイムが使用できることが必要であるが、バックグラウンド補正装置は不要である。中空陰極ランプは、けい素、アルミニウム、マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、ストロンチウム、バリウムを使用する。

2) 測定条件 原則としてそれぞれの分析装置について最適条件を選定する。測定条件の一例として日本ジャーレルアッシュ AA-781型原子吸光分析装置を用いた場合の最適条件を第1表に示した。この表に示した分析線のうちマンガン、鉄、マグネシウム、ナトリウムを除きその他はすべて最高感度の得られる波長である。もし、前記4元素について分析感度が不足する場合は、マンガン 2795Å、鉄 2483Å、マグネシウム 2852Å、ナトリウム 5890Åを使用する。フレイムは、けい素、アルミニウム、チタン、バリウムについては亜酸化窒素-アセチレンを使用し、その他の元素は空気-アセチレンを用いる。

3.2.2 試薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸(1+1)
- 3) 硝酸
- 4) ふっ化水素酸
- 5) 過酸化水素(30%)
- 6) 炭酸ナトリウム
- 7) ホウ酸
- 8) ランタン溶液(La 約40 mg/ml)：酸化ランタン(La₂O₃) 47 gを塩酸(1+1) 200 mlに溶解した後水で希釈して1000 mlにする。
- 9) アルミニウム溶液(Al 約10 mg/ml)：塩化アルミニウム6水塩(AlCl₃・6 H₂O) 90 gを水に溶解し、1000 mlにする。
- 10) 標準原液 各元素の標準原液は市販のものをそのまま使用してさしつかえないが、もし調整を行なう場合は次の操作による。

マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛：それぞれの金属1.000 gを個別に王水20 mlに加温溶解し、水で希釈してそれぞれ正確に1000 mlとする(Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn 1 mg/ml)。

けい素：二酸化けい素を約1000℃で30分間強熱した後デシケータ中で放冷し、その0.428 gを白金皿に分取し、炭酸ナトリウム4 gと共に加熱融解する。放冷後温水に

溶かし、水で希釈して正確に200 ml にする (Si 1 mg/ml).

アルミニウム：金属アルミニウム1.000 g を塩酸 (1+1) 50 ml に加熱溶解し、水で希釈して1000 ml にする (Al 1 mg/ml).

カルシウム：炭酸カルシウムを約110°Cで2時間乾燥し、その2.497 g を塩酸 (1+4) 100 ml に溶解し、水で希釈して正確に1000 ml にする (Ca 1 mg/ml).

マグネシウム：金属マグネシウム1.000 g を塩酸(1+4) 100 ml に溶解し、水で希釈して正しく1000 ml にする (Mg 1 mg/ml).

ナトリウム及びカリウム：塩化ナトリウム及び塩化カリウムを約500°Cで30分間加熱した後デシケータ中で放冷する。塩化ナトリウム2.542 g, 塩化カリウム1.907 g を個別に水に溶解し、それぞれに塩酸 (1+4) 10 ml を加えた後水で希釈し、正確に1000 ml にする (Na, K 1 mg/ml).

チタン：金属チタン1.000 g を塩酸 (1+1) 100 ml に加熱溶解し、塩酸 (1+1) を加えて正しく500 ml にする (Ti 2 mg/ml).

ストロンチウム：炭酸ストロンチウムの約110°Cで2時間乾燥し、デシケータ中で放冷する。その1.685 g を塩酸 (1+4) 50 ml に溶解し、水で希釈して正しく1000 ml にする (Sr 1 mg/ml).

バリウム：炭酸バリウムを約110°Cで2時間乾燥した後デシケータ中で放冷する。その1.437 g を塩酸 (1+4) 50 ml に溶解し、水で希釈して正しく1000 ml にする (Ba 1 mg/ml).

3.2.3 けい素、アルミニウム、マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛の定量方法

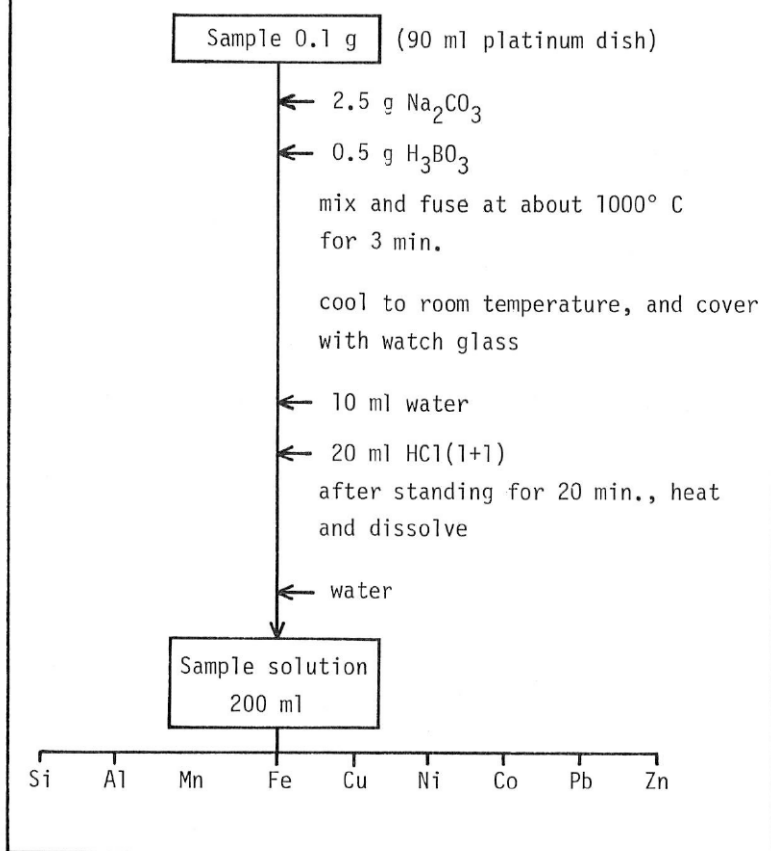
〔要旨〕 試料は炭酸ナトリウムとホウ酸で融解する。希塩酸を加え、加熱溶解して試料溶液とする (第4図)。けい素、アルミニウムは亜酸化窒素—アセチレンフレーム、その他の元素は空気—アセチレンフレームを用いて測定する。

〔操作〕

- 1) 試料0.1 g (Wg) を正しく白金皿 (70-90 ml) にはかり取る。
- 2) 炭酸ナトリウム2.5 g とホウ酸0.5 g を加え、よく混合する。
- 3) バーナー (都市ガス) 上で、はじめは低温で加熱し、次に高温 (約1000°C) で約3分間強熱して融解する。
- 4) 放冷し、水10 ml を加える。
- 5) 時計皿でふたをし、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、約20分間静置する。
- 6) 200-300°Cの熱板上で加熱し、可溶性塩を溶解する。
- 7) 冷却後メスフラスコ (200 ml) に移し入れ、水で定容とする。
- 8) 下記標準溶液系列と共に、第1表の条件で測定し、検量線より試料溶液中のけい素 (a_1 mg), アルミニウム (a_2 mg), マンガン (a_3 mg), 鉄 (a_4 mg), 銅 (a_5 mg), ニッケル (a_6 mg), コバルト (a_7 mg), 鉛 (a_8 mg), 亜鉛 (a_9 mg) の含有量を求め、次式によって各元素の含有率を求める。

$$\text{けい素 (Si)\%} = \frac{a_1 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

Standard method for the determination of Si, Al, Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb and Zn in manganese nodules by atomic absorption spectrometry



第4図 Si, Al, Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn の定量方法

$$\text{アルミニウム (Al)\%} = \frac{a_2 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{マンガン (Mn)\%} = \frac{a_3 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{鉄 (Fe)\%} = \frac{a_4 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{銅 (Cu)\%} = \frac{a_5 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

第1表 測定条件
Working conditions of this study.

Elements	Wavelength (Å)	Lamp current (mA)	H.L.B. (mm)	Air flow (l/min)	N ₂ O flow (l/min)*	C ₂ H ₂ flow (l/min)
Mn	4031	8	10	13	—	3.0
Fe	3441	10	10	13	—	3.0
Cu	3248	10	10	13	—	3.0
Ni	2320	10	10	13	—	3.0
Co	2407	8	10	13	—	3.0
Pb	2170	10	10	13	—	3.0
Zn	2139	10	10	13	—	3.0
Si	2516	13	5	—	7.2	5.9
Al	3093	12	5	—	7.2	5.7
Ca	4227	12	10	13	—	3.0
Mg	2026	12	10	13	—	3.0
Na	3302	7	5	13	—	3.0
K	7665	7	5	13	—	3.0
Ti	3643	15	5	—	7.2	5.9
Sr	4607	10	10	13	—	3.0
Ba	5536	15	5	—	6.5	4.6

H. L. B.: Height of light beam over the burner. *Air flow meter. Slit width: 0.075 mm.

$$\text{ニッケル (Ni)\%} = \frac{a_6 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{コバルト (Co)\%} = \frac{a_7 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{鉛 (Pb)\%} = \frac{a_8 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{亜鉛 (Zn)\%} = \frac{a_9 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

なお、通常W（試料採取量）は0.1である。

〔標準溶液系列〕

- 1) 炭酸ナトリウム1.25 g とホウ酸0.25 g を 8 個のビーカ（100 ml）にはかり取る。
- 2) 時計皿でおおって、水約10 ml と塩酸（1+1）10 ml を加えて溶解し、メスフラスコ（100 ml）に移し入れる。
- 3) マンガン標準原液を必要に応じて希釈し、マンガン 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0, 16.0 mg を正しく分取してそれぞれ個別の2)のメスフラスコに加える。
- 4) けい素、アルミニウム、鉄の標準原液を必要に応じて希釈し、各元素とも 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 mg を正しく分取して2)のメスフラスコに加える。
- 5) 銅、ニッケル標準原液を希釈し、それぞれについて、0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0,

1.5, 2.0 mg を正しく分取して2) のメスフラスコに加える。

6) コバルト, 鉛, 亜鉛の標準原液を希釈し, それぞれについて0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mg を正しく分取して2) のメスフラスコに加える。

7) 水を加えて定容とし, 上記9元素を含む混合標準溶液系列とする。なお, ここでは混合標準溶液の調製法をのべたが, 分析目的によっては, 各元素とも個別に標準溶液系列を作製しても分析可能である。

3.2.4 カルシウム, マグネシウム, ナトリウム, カリウム, チタン, ストロンチウムの定量方法

〔要旨〕 試料を塩酸, 過酸化水素, ふっ化水素酸で分解し, 蒸発乾固する, 希塩酸を加え再び蒸発乾固する。希塩酸を加えて溶解し, 他成分の影響を除去するためランタン溶液及びアルミニウム溶液を加えて試料溶液とする(第5図)。チタンは亜酸化窒素-アセチレンフレイム, その他は空気-アセチレンフレイムを用いて測定する。

〔操作〕

- 1) 試料0.1 g (Wg) をテフロンビーカ (100 ml) に正しくはかり取る。
- 2) 塩酸 4 ml, 過酸化水素水 (30%) 2 ml を加え, 室温で約 5 分間分解する。
- 3) ふっ化水素酸 5 ml を加え, 熱板上 (160-180°C) に移し, 蒸発乾固する。
- 4) 塩酸 (1+1) 5 ml を加え, 再び蒸発乾固する。
- 5) 塩酸 (1+1) 5 ml と水約 5 ml を加え, 加温溶解し, メスフラスコ (50 ml) に移し入れる。
- 6) ランタン溶液 (La 40 mg/ml) 5 ml とアルミニウム溶液 (Al 10 mg/ml) 5 ml を加えた後, 水で希釈して定容とする。
- 7) 下記標準溶液系列と共に, 第1表の条件で測定し, 検量線より試料溶液中のカルシウム (a_1 mg), マグネシウム (a_2 mg), ナトリウム (a_3 mg), カリウム (a_4 mg), チタン (a_5 mg), ストロンチウム (a_6 mg) の含有量を求め, 次式によって各元素の含有率を算出する。

$$\text{カルシウム (Ca)\%} = \frac{a_1 \times 1/2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{マグネシウム (Mg)\%} = \frac{a_2 \times 1/2}{W \times 1000} \times 100$$

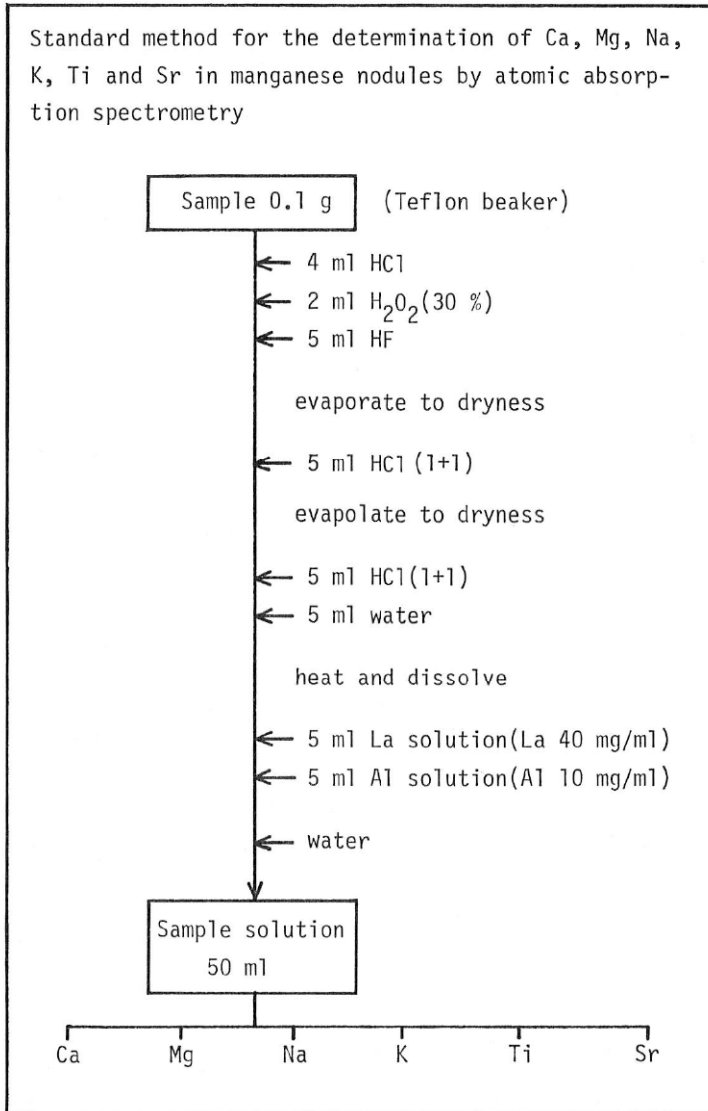
$$\text{ナトリウム (Na)\%} = \frac{a_3 \times 1/2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{カリウム (K)\%} = \frac{a_4 \times 1/2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{チタン (Ti)\%} = \frac{a_5 \times 1/2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{ストロンチウム (Sr)\%} = \frac{a_6 \times 1/2}{W \times 1000} \times 100$$

Standard method for the determination of Ca, Mg, Na, K, Ti and Sr in manganese nodules by atomic absorption spectrometry



第5図 Ca, Mg, Na, K, Ti, Sr の定量方法

なお、Wは試料採取量 (g) であり、通常0.1である。

〔標準溶液系列〕

1) ランタン溶液 (La 40 mg/ml) 10 ml, アルミニウム溶液 (Al 10 mg/ml) 10 ml, 塩酸 5 ml を 7 個のメスフラスコ (100 ml) に分取する。

2) カルシウム, マグネシウム, ナトリウム, カリウム標準原液を必要に応じて希釈し, それぞれについて 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 mg を正しく分取して1)のメスフラスコに加える。

3) チタン標準原液を希釈し、0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 mg を正しく分取して1)のメスフラスコに加える。

4) ストロニウム標準原液を希釈し、0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 mg を正しく分取して1)のメスフラスコに加える。

5) 水を加えて定容とし、上記6元素を含む混合標準溶液系列とする。

3.2.5 バリウムの定量方法

〔要旨〕 試料は塩酸、過酸化水素、ふっ化水素酸で分解する。希塩酸に溶解した後、他成分の影響を除去するためカリウム溶液を加え、亜酸化窒素—アセチレンフレイムを用いて定量する。

〔操作〕

1) 試料0.1 g (Wg) テフロンビーカ (100 ml) に正しくはかり取る。

2) 塩酸 4 ml, 過酸化水素水 (30%) 2 ml を添加し、室温で約5分間分解する。

3) ふっ化水素酸 5 ml を加え、熱板上 (160-180°C) に移し、蒸発乾固する。

4) 塩酸 (1+1) 5 ml を加え、再び蒸発乾固する。

5) 塩酸 (1+1) 2.5 ml と水約 5 ml を加え、加温溶解し、メスフラスコ (25 ml) に移し入れる。

6) カリウム溶液 (K 15 mg/ml) 5 ml を加えた後水で定容とする。

7) 下記標準溶液系列と共に、第1表の条件で測定し、検量線より試料溶液中のバリウム含有量 (a mg) を求め、次式によってバリウム含有率を算出する。

$$\text{バリウム (Ba)\%} = \frac{a \times 1/4}{W \times 1000} \times 100$$

〔標準溶液系列〕

1) カリウム溶液 (K 15 mg/ml) 20 ml と塩酸 (1+1) 10 ml を8個のメスフラスコ (100 ml) に分取する。

2) バリウム標準原液を希釈し、0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 4.0 mgを正しく分取して1)のメスフラスコに加える。

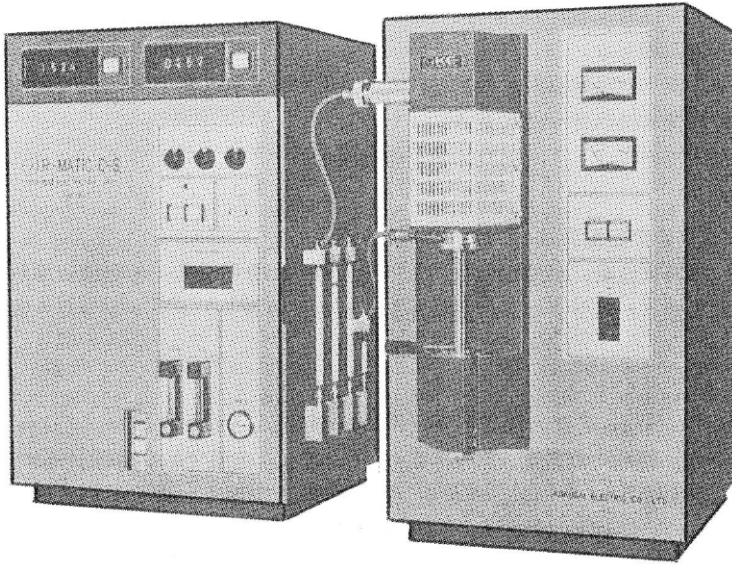
3) 水を加えて定容とする。

3.3 赤外吸収法による炭素と硫黄の定量

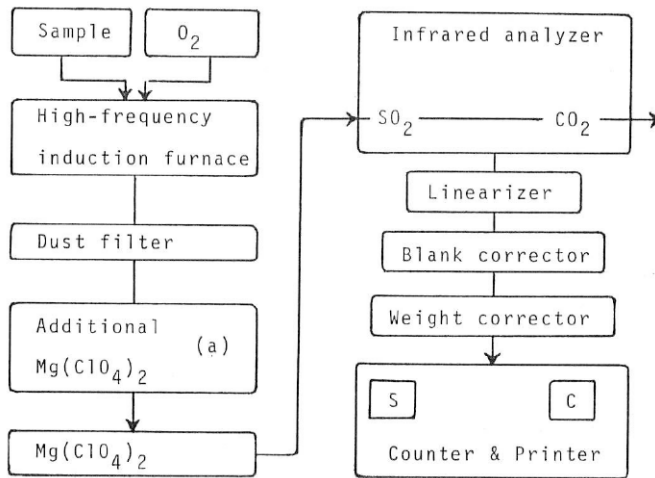
3.3.1 装置と測定条件

1) 装置 分析装置本体の写真を第6図に示した。本装置は国際電気製の自動炭素・硫黄同時定量装置「アイアールマチック “C—S” VK-111 AS 型」であり、付属品として電子天秤、プリンターなどが接続されている。

本装置による分析操作の概要は第7図に示した。この図からわかるように、試料中の炭素及び硫黄は高周波燃焼装置により酸素気流中で燃焼してそれぞれ二酸化炭素、二酸化硫黄となる。過剰の酸素に運ばれてダストフィルターと脱水剤を通過した後、赤外線ガス分析計に導入



第6図 分析装置本体 (国際電気㈱, 提供)
I. R.-Matic "C-S" VK-111 As analyzer (Kokusai Electric Co.).



第7図 装置のブロック図
Flow diagram of the instruments. (a) This study only.

される。この分析計は、非分散型の赤外検出方式により、一台は二酸化炭素、他の一台は二酸化硫黄にのみ感度を有する機構となっており、他のガス成分の影響を受けることなく二酸化炭素、二酸化硫黄の濃度が電気的な信号に変換される。この信号は、リニアライザー回路、積分回路、ブランク消去回路、試料重量補正回路を通った後に炭素及び硫黄の含有量としてデジタル表示され、記録される。

[測定条件]

本装置による硫黄の分析においては、試料に多量の水分が含有されると分析値が低下する。水分の影響をできるだけ少なくするために、もともと装置に組込まれていた試薬管（過塩素酸マグネシウム約8 g 充填）の他に別の試薬管（過塩素酸マグネシウム約12 g 充填）を接続した。更に試料をあらかじめ乾燥すると共に、採取量を0.1 g 程度に限定することにより良好な結果が得られた。

助燃・キャリアーガスとして用いる酸素の圧力は1.5 kg/cm²、流量は2.5 l/min とし、二酸化炭素検出器のためのパージガス（窒素）の圧力は0.6 kg/cm²、流量は0.4 l/min とした。

3.3.2 試薬

- 1) 助燃剤：鉄粉及びチップ状タングステン（国際電気製）を使用した。
- 2) 炭酸カルシウム：市販特級品を約110°Cで2時間乾燥した後使用した。
- 3) 硫黄：結晶性顆粒状（和光純薬製，99.9999%）のものをそのまま使用した。
- 4) 無水けい酸：和光製特級試薬をめのう粉砕機を用いて200メッシュ以下に粉砕した後，約1200°Cで1時間強熱し，炭素，硫黄を除去した後使用した。

3.3.3 定量方法

[要旨] 試料を乾燥した後，助燃剤として鉄粉とタングステンを加え，高周波燃焼装置を用いて燃焼させる。生成した二酸化炭素，二酸化硫黄を赤外線ガス分析計に導入してガス分析し，炭素，硫黄の含有量を求める。

[操作]

- 1) 試料0.1 g をセラミックルツボ（国際電気製，IR 用）にはかり取る。
- 2) 約140°Cの乾燥器中で約2時間乾燥する。
- 3) 鉄粉約0.6 g とチップ状タングステン約1.3 g を加える。
- 4) 燃焼管中に入れて密封し，管内の酸素圧が1.5 kg/cm² になったら装置の分析スイッチを押す。
- 5) 得られた値を用い，下記の検量線から含有量を読み取る。

[検量線]

- 1) 炭酸カルシウム1.667 g，硫黄0.200 g，無水けい酸8.133 g をはかり取り，めのう粉砕機によって約30分間粉砕混合して炭素，硫黄とも2%の標準試料を作る。
- 2) 1) で作製した標準試料5.0 g と無水けい酸5.0 g を正しくはかり取り，めのう粉砕機で約30分間粉砕混合して炭素，硫黄について1%の標準試料を作る。
- 3) 2) で作製した標準試料の一定量に無水けい酸を加えて粉砕混合し，炭素，硫黄について0.5%，0.2%，0.1%の標準試料を作る。
- 4) 3) で作製した0.1%の標準試料の一定量と無水けい酸とを粉砕混合し，炭素，硫黄について0.05%，0.02%，0.01%，0.005%，0.002%，0.001%の標準試料を作る。
- 5) 1)-4) で調製した標準試料0.1 g をセラミックルツボに取り，鉄粉約0.6 g とチップ状タングステン約1.3 g を加える。以下試料の場合と同様に操作して分析し，得られた値から検量線を作成する。

なお，標準試料については140°の乾燥操作を行なうと硫黄が揮散する可能性があるため乾燥し

ない。

4. 迅速分析法

4.1 化学分析法

4.1.1 マンガン（過マンガン酸カリウム直接滴定法）

〔要旨〕 試料を塩酸及び硝酸で分解した後、硫酸を加えて加熱し、白煙を発生させる。水で可溶性塩を溶解し、酸化亜鉛懸濁液を加えて鉄などを沈殿させて汙過する。汙液を煮沸しながら過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。

〔試薬〕

- 1) 塩酸
- 2) 硝酸
- 3) 硫酸 (1+1)
- 4) 酸化亜鉛懸濁液 酸化亜鉛の適量に水を加えて泥状とする。
- 5) N/10過マンガン酸カリウム標準溶液 3.1.2 8) と同じものを用いる。

〔操作〕

1) 試料0.1 g (Wg) をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、少量の水で潤おし、塩酸10 ml を加えて加熱し、分解する。

2) これに硝酸 5 ml 及び硫酸 (1+1) 5 ml を加えて加熱し、白煙を激しく発生させる。放冷後、ビーカー内壁を少量の水で洗浄し、再び加熱して白煙を激しく発生させる。

3) 放冷後、水約100 ml を加えて加熱し、可溶性塩を溶解する。溶液を温めながら酸化亜鉛懸濁液を少量ずつ加え、十分振り混ぜ、少過剰を加える。直ちに汙紙 (5種A) で汙過し、沈殿は温水で十分に洗浄する。汙・洗液は三角フラスコ (1 l) に受ける。沈殿は鉄定量用に保存しておく。

4) 汙・洗液に水を加えて400-500 ml とし、煮沸して直ちに N/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。当初は数 ml ずつ滴加し、滴加ごとに溶液を十分振り混ぜる。静置して、上澄み液が微紅色になるまで滴定を繰り返す。

5) 上澄み液が微紅色を呈したならば、1分間煮沸し、呈色が消失したならば0.1 ml ずつ滴加して煮沸を繰り返し、1分間煮沸しても微紅色が消失しない点を終点 (v ml) とする。

6) 次式によって試料中のマンガン含有率 (Mn %) を求める。

$$\text{マンガン (\%)} = \frac{0.001648 \times v}{W} \times 100$$

4.1.2 鉄

〔要旨〕 4.1.1 で保存した沈殿を塩酸に溶解し、塩化第一すずで鉄を還元し、塩化第二水銀を加えて過剰の塩化第一すずを酸化する。硫酸及びりん酸を加え、ジフェニルアミンスルフ

オン酸ナトリウムを指示薬として、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する。

〔試薬〕

- 1) 塩酸 (1+1, 1+50)
- 2) その他の試薬は、3.1.3〔試薬〕2)~7)と同じものを用いる。

〔操作〕

1) 4.1.2〔操作〕3)で保存した沈殿は、元のビーカー (300 ml) を下に受け、濾紙上より温塩酸 (1+1) を滴加して溶解し、温塩酸 (1+50) で洗液に鉄 (Ⅲ) イオンが認められなくなるまで洗浄する。

2) 加熱して液量を約20 ml とし、熱いうちにビーカー内壁に付着している鉄を少量の熱塩酸 (1+10) で洗い落とし、直ちにビーカーを振り混ぜながら塩化第一すず溶液を滴加し、鉄 (Ⅲ) イオンの黄色が消失した後1滴過剰に加える。

3) 以下、3.1.3〔操作〕3)以降の手順に従って操作し、次式によって試料中の鉄含有率 (Fe %) を求める。

$$\text{鉄 (\%)} = \frac{0.002793 \times v}{W} \times 100$$

4.2 原子吸光法

4.2.1 装置、測定条件及び試薬

本法における装置、測定条件及び試薬はいずれも3.2.1-3.2.2と同様である。

4.2.2 マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛の定量方法

〔要旨〕 試料を塩酸と硝酸で加温分解し、水で希釈して試料溶液とする (第8図)。空気-アセチレンフレームを用いて各元素を定量する。本法によれば、10試料中の7元素が約3時間で定量できる。

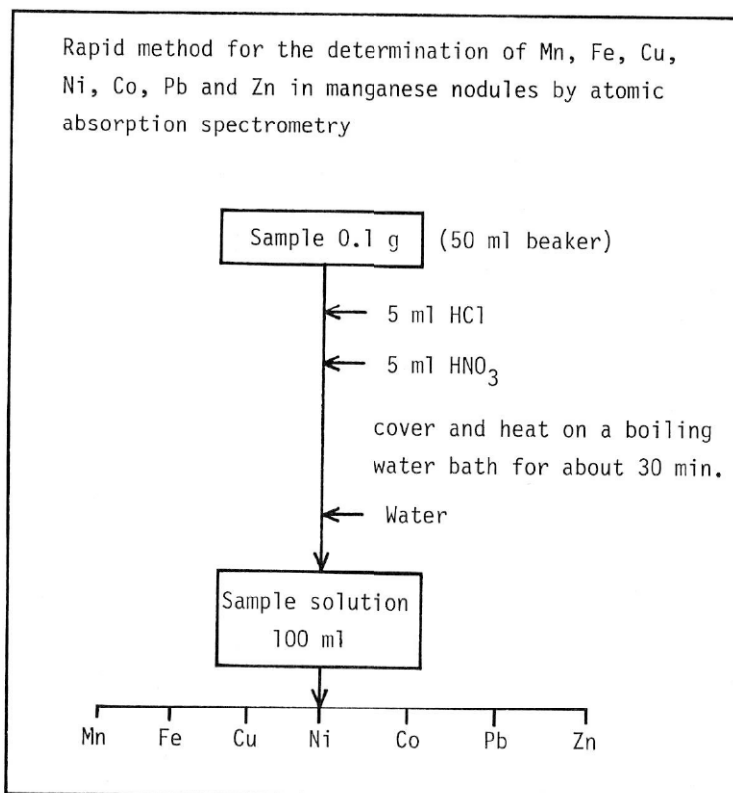
〔操作〕

- 1) 試料0.1 g (W g) を正しくはかり取りビーカー (50 ml) に入れる。
- 2) 塩酸 5 ml と硝酸 5 ml を加え、時計皿でふたをする。
- 3) 沸とう水浴上で約30分間加温して分解する。
- 4) 水約20 ml を加えた後メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とする。
- 5) 下記標準溶液系列と共に、第1表の条件で測定し、検量線より試料溶液中のマンガン (a_1 mg)、鉄 (a_2 mg)、銅 (a_3 mg)、ニッケル (a_4 mg)、コバルト (a_5 mg)、鉛 (a_6 mg)、亜鉛 (a_7 mg) の含有量を求め、次式によって各元素の含有率を計算する。

$$\text{マンガン (Mn)\%} = \frac{a_1}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{鉄 (Fe)\%} = \frac{a_2}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{銅 (Cu)\%} = \frac{a_3}{W \times 1000} \times 100$$



第8図 迅速法による Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn の定量

$$\text{ニッケル (Ni)\%} = \frac{a_4}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{コバルト (Co)\%} = \frac{a_5}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{鉛 (Pb)\%} = \frac{a_6}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{亜鉛 (Zn)\%} = \frac{a_7}{W \times 1000} \times 100$$

〔標準溶液系列〕

1) 塩酸 5 ml と硝酸 5 ml を 9 個のビーカー (50 ml) に分取し、時計皿でふたをして約30分間沸とう水浴上で加温した後メスフラスコ (100 ml) に移し入れる。

2) マンガン標準原液を必要に応じて希釈し、1.0, 2.0, 5.0, 10, 15, 20, 25, 30, 35 mg を 1) のメスフラスコに加える。

- 3) 鉄標準原液を必要に応じて希釈し、0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5 mg を1)のメスフラスコに加える。
- 4) 銅及びニッケル標準原液を希釈し、0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 mg を1)のメスフラスコに加える。
- 5) コバルト, 鉛, 亜鉛標準原液を希釈し、0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 mg を1)のメスフラスコに加える。
- 6) 水を加えて定容とし、7元素を含む混合標準溶液系列を作製する。
なお、分析目的によっては任意の1-6元素を含む標準溶液系列を作製してもさしつかえない

5. 資 料

5.1 試料調製法及び化学分析法における問題点

試料に付着している海塩は、水道水中に48時間、蒸留水中に24時間浸漬することによりほぼ完全に除去できると思われる。試料の大小やその形態等により金属含有量は変化するので、試料を採取した地点の平均的な含有量を知るためには複数個以上のノジュールを処理することが望ましい。

通常の岩石や鉱物中の水分の定量においては化合物(+H₂O)の他に湿分(-H₂O)を測定するが、マンガンノジュールにおいては、化合物と湿分を厳密に区別することは困難である。このため、105-110°Cで約3時間乾燥した試料について各種成分の定量を行なうことにした。

マンガン鉱石の公定分析法としては、日本工業規格 JIS M 8235-1969にけい素, 8232-1969にマンガン, 8234-1969に鉄, 8236-1969にリンの定量方法が規定されている。しかし、JIS法においては各成分について個別に試料を採取して分析するため、試料採取とその分解のためかなりの労力と時間を必要とする。そこで、ここではけい素を定量するために分解処理した溶液からマンガン、鉄、リンをも定量することにした。試料は、酸分解を行なった後残渣を炭酸ナトリウムで融解するため完全に溶液化する。また、定量方法はいずれも古くから各種試料に適用されている方法であり、特に問題点は存在しない。

ウラン、トリウム定量法に関する詳細はすでに望月・大場(1970)、関根・望月(1976)、望月・関根(1976)により公表されており、分析に当たっての主要な注意事項はそれぞれの項目中に脚注として記してある。

3.1.1-3.1.7の方法で、二種のマンガンノジュール標準試料を分析した結果を文献値(FLANAGAN and GOTTFRIED, 1980)と比較して第2表に示した。この表からわかるように、本法を用いた場合の再現性は極めて良く、しかもその平均値は文献値と良好な一致を示している。

第2表 マンガンノジュール標準試料の分析結果
Analytical results of two standard reference manganese nodules.

	USGS-P-1				USGS-A-1			
	1.	2.	Av.	Ref. V.	1.	2.	Av.	Ref. V.
SiO ₂ %	14.96	14.47	14.71	14.61	3.83	3.96	3.89	3.92
MnO%	38.13	39.22	38.67	38.65	23.78	23.75	23.76	23.92
Fe ₂ O ₃ %	8.84	8.62	8.73	8.46	16.15	16.37	16.26	15.76
P ₂ O ₅ % (A)	0.47	0.46	0.47	0.48	1.12	1.18	1.15	1.22
(B)	0.50	0.51	0.50		1.21	1.15	1.18	
U ppm	4.23	3.98	4.11	4.28	7.01	6.79	6.90	6.86
Th ppm	16.92	17.08	17.00	17.65	28.04	27.16	27.60	27.35

Ref. V.: Flanagan and Gottfried (1980). (A): Spectrophotometry. (B): Titrimetry.

5.2 原子吸光法における問題点

5.2.1 標準分析法によるけい素, アルミニウム, マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛の定量方法

1) 試料処理 品位分析としては4.2で述べた塩酸と硝酸による分解法で充分と思われるが, 地球化学や鉱物学的研究を行なうためには残渣中の金属が無視できない場合がある。また, 4.2の方法ではけい素の定量は不可能であるため, 試料を炭酸ナトリウムとホウ酸で融解した後希塩酸に溶解し, けい素, アルミニウム, マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛を定量する方法を検討し, その詳細はすでに公表した(寺島, 1978)。

試料の融解に磁製のつばを用いるとけい素, アルミニウムが定量できず, ニッケルもつばではニッケルの定量が不可能である。このため白金皿を用いて融解する。白金皿を用いる場合の問題点は, 試料処理で白金がわずかに犯されることである。試料処理における白金皿の減量をできるだけ少なくするため, 下記の検討を行なった。

まず, 試料0.1gの融解に用いる炭酸ナトリウムとホウ酸の量と白金皿の減量について検討した。その結果, 炭酸ナトリウム, ホウ酸とも多く用いるほど白金皿の減量は少ないことがわかった。しかし, 炭酸ナトリウムの量が多すぎると各元素の定量においてパーナーヘッドに塩が析出してフレームが不安定となり, ホウ酸の量が多すぎると融成物が希塩酸に溶解しにくくなることがわかった。このため, 炭酸ナトリウムは2.5g, ホウ酸は0.5gを用いることにした。

つぎに, 融成物の溶解に用いる塩酸の濃度と白金皿の減量について検討した。試料0.1gを炭酸ナトリウム2.5gとホウ酸0.5gで白金皿(90ml)を用いて融解し, 室温まで冷却した。そして, これに塩酸(1+1)20mlを加えて溶解した場合及び塩酸(1+1)を加える前に5-15mlの水を添加して溶解した場合の白金皿の減量と融成物の溶解に要するおよその時間を第3表に示した。この表からわかるように, 塩酸(1+1)20mlを添加する前に加える水の量が多いほど白金皿の減量は少なくなり, それに伴って溶解に要する時間が長くなる傾向を示す。溶解に余り長い時間を要する方法では, 試料を酸分解した後残渣を分別し, これを融解して主液に合わせる一般的な方法に比べて所要時間の点で特にすぐれているとは考えられない。このた

第3表 融解試料の溶解に用いる塩酸濃度と白金皿の減量の関係

Relation between concentration of hydrochloric acid and loss of platinum dish in the dissolution of the sample melt.

No.	Added, ml		Loss of platinum (mg)	Time required for dissolution
	Water	HCl (1+1)		
1	0	20	5.03	10 min.
2	0	20	4.68	10
3	5	20	0.97	15
4	5	20	1.13	15
5	10	20	0.66	20
6	10	20	0.48	20
7	10	20	0.58	20
8	15	20	0.55	30
9	15	20	0.31	30

0.1 g of sample (MN-4) was fused with 2.5 g of Na_2CO_3 and 0.5 g of H_3BO_3 in a 90 ml platinum dish, and the melt was dissolved by water and HCl.

め、約20分間で溶解が可能な水10 ml と塩酸 (1+1) 20 ml で溶解することにした。この場合、白金皿の減量は0.5-0.7 mg であるが、この方法は簡便かつ迅速であるため、残渣処理を必要とする方法に比べて一日当りの試料処理数は約5倍になる。このため、白金の消耗による費用を差し引いても多くの利点を有すると思われる。

2) 共存成分の影響とその対策 けい素、アルミニウムの定量における他成分の影響は少なく(寺島, 1972)、3.2.3の方法でけい素、アルミニウムを定量する場合の他成分の干渉は無視できる。

マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛の定量における塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、けい素、アルミニウム、チタン、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどの影響に関する検討結果の詳細はすでに公表されている(寺島, 1970, 1971)。また、マンガノジュール中のこれら元素の定量における他成分の影響についても検討したが、いずれの成分の影響も無視できることがわかった(寺島, 1978)。ただし、検量線用の標準溶液系列にも試料処理に用いた炭酸ナトリウムに相当するナトリウムを共存させることが必要であり、もしこの操作を行わないと試料溶液のみに含まれる多量のナトリウムによるバックグラウンド吸収の影響が無視できず、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛などの分析値が高くなる。

5.2.2 標準分析法によるカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、ストロンチウムの定量方法

1) 試料処理 試料を完全に溶液化するため、ふっ化水素酸と他の無機酸を用いることにし、テフロンピーカーを用いて、過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸による分解法と、塩酸、過酸化水素、ふっ化水素酸による分解法を検討した。その結果、いずれの方法も試料の分解は完全であったが、過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸による方法ではカルシウム、カリウム、ストロンチウムなどの定量値が低い場合が多かった。この主な原因は、テフロンピーカーを用いるため

に高い温度で蒸発乾固を行なうことができず、過塩素酸の揮散が充分でないためと考えられた。

塩酸、過酸化水素、ふっ化水素酸による分解法は、所要時間も短く、良好な分析値が得られた。

2) 共存成分の影響とその対策 カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの定量においては、けい素、アルミニウム、チタンなどが負の干渉を与える。カルシウム、マグネシウムを定量する場合はストロンチウムの添加で分析できるが、ここでは同一溶液からストロンチウムをも定量したいため、ランタンを添加することにした。

ナトリウムの定量における他成分の影響は少なく、マンガンノジュール中に含まれる各種元素は干渉しない。カリウムの定量では、高濃度のナトリウム、カルシウムなどが正の干渉を示す。しかし、マンガンノジュール中カリウムの定量では、3.2.4で述べたように、ランタンを添加し、かつカリウムと等量のナトリウム、カルシウム、マグネシウムを標準溶液系列に共存させることにより、補正可能である。

チタンの定量においては、多くの他成分が正の干渉を与える(第9図)。そこで、ランタンを添加して干渉を除去する方法を検討したが、良好な結果は得られなかった。そこで、ランタンの他にアルミニウム1000 ppm を共存させて他成分の干渉を抑制する方法を検討し、ほぼ良好な結果を得た(第9図)。

従って、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、ストロンチウムの定量では、これら6元素を含む混合標準溶液系列を作り、試料溶液及び標準溶液系列の両者にランタン4000 ppm、アルミニウム1000 ppm を添加して測定することが必要である。

5.2.3 標準分析法によるバリウムの定量方法

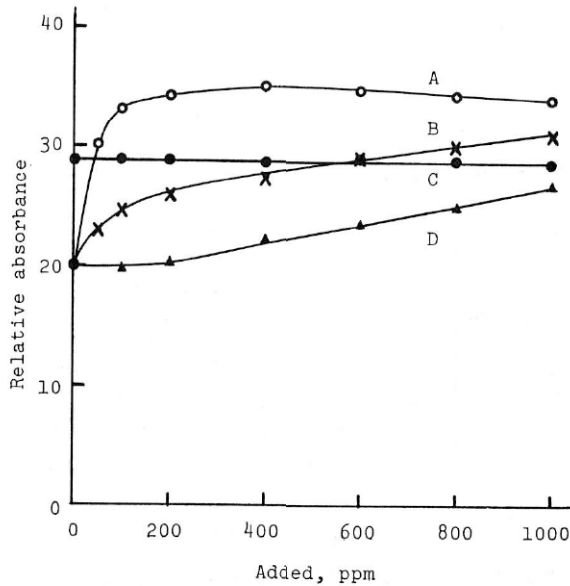
1) 試料処理 バリウムの定量における試料処理は、カルシウムその他の定量に用いた方法と同様である。しかし、次のような理由により他成分の影響が異なるため、別試料で測定する。

2) 共存成分の影響とその対策 バリウムの定量においては、空気-アセチレンフレームは感度が低いため、亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いなければならない。バリウムはイオン化しやすい元素であり、亜酸化窒素-アセチレンフレーム中では80%以上がイオン化している。イオン化を抑制するため、一般に多量のアルカリ金属を添加する方法が用いられ、本法ではカリウムを添加することにした。バリウム1 ppm に対してカリウム3000 ppm 以上を共存させるとほぼ一定の吸収が得られ、かつ他の元素を共存させてもその吸収値は変化しなかった。このため、試料溶液と標準溶液系列の両者にカリウム3000 ppm を添加して測定することにした。

5.2.4 迅速分析法によるマンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛の定量方法

1) 試料処理 マンガン鉱石の分析方法(JIS M 8232, 8234, 8235など)における試料処理では、ほとんどの元素の定量において試料を酸分解し、残渣を分別し、これを処理して主液に合せる方法が行われている。これらの方法は、試料を完全に溶液化できる利点があるが、試料処理に要する時間が4.2.2に述べた方法に比べて5倍程度になる欠点がある。

一方、マンガンノジュール中のマンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛の定量では、資源調査としての重要性から簡単かつ迅速な分析法を必要とする。そこで、試料を塩酸と硝酸で分解し、蒸発乾固や残渣処理を行わず、これを水で希釈してそのまま測定する方法を

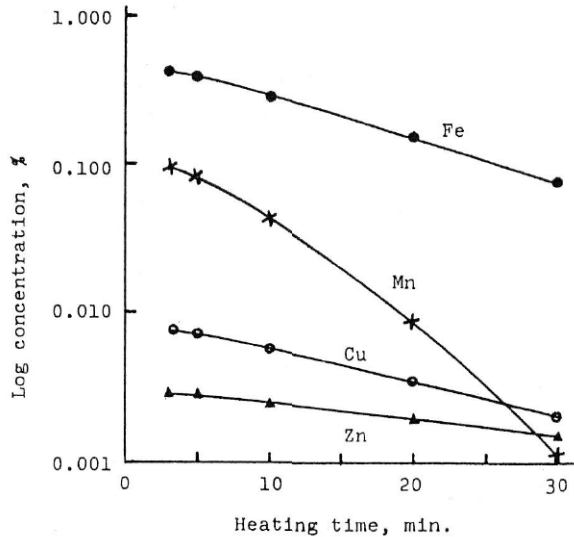


第9図 チタンの定量における他成分の影響
 Effect of aluminium, manganese, sodium, iron and lanthanum on the titanium (40 ppm) absorbance.
 A: Ti+Al
 B: Ti+Mn
 C: Ti+La 4000 ppm+Al
 1000 ppm+Mn, Na or Fe
 D: Ti+Na

検討し、定量法を確立した。残渣処理を行わない方法の問題点は、残渣中に存在する金属量である。このため、5.4で述べる4種の試料(MN-1, 2, 3, 4)について4.2.2の分解操作を行なった後の残渣を分離し、その中の金属量を測定した。

その結果、ニッケル、コバルト、鉛は4種のいずれの試料についても検出限界以下(粉末試料中の含有量に換算して5 ppm以下)であった。マンガン、鉄、銅、亜鉛は、いずれの試料からもわずかながら検出された。検出された金属量は試料によって異なり、けい素含有量の最も多い試料 MN-1 の残渣中の存在量が多かった。このため、試料として MN-1 を用い、沸とう水浴上での加温時間を 3-30分間に变化させて分解し、上記と同様な操作によって残渣中のマンガン、鉄、銅、亜鉛を定量し、結果を第10図に示した。この図からわかるように、加温時間を長くすると残渣中の金属量は減少する。30分間加温した場合の残渣中の金属量は、粉末試料中の金属量に換算して鉄0.08%、銅0.002%、亜鉛0.0015%、マンガン0.001%程度である。これに対して、MN-1 全体に含まれる各金属量は、鉄10.3%、銅0.39%、亜鉛0.055%、マンガン16.7%であり、品位分析では上記残渣中の金属量は無視できると思われる。

上記の検討結果をもとに、試料0.1 gを塩酸 5 ml と硝酸 5 ml で約30分間沸とう水浴上で分解し、水で希釈して各金属を定量する4.2.2の分析操作を定めた。



第10図 塩酸と硝酸を用いる試料処理における残渣中の金属量

Relation between heating time and metal contents of the insoluble materials.

0.1g of sample (MN-1) was heated on a boiling water bath with 5 ml of HCl and 5 ml of HNO₃.

2) 共存成分の影響とその対策 すでに5.2.3の2)で述べたように、マンガンノジュール中のマンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛の定量における共存成分の影響はほとんど無視できる程度であり、特に共存成分の影響を除去するための操作は必要としない。

5.3 赤外吸収法における問題点

3.3で述べた赤外吸収法による炭素と硫黄の定量における助燃剤の効果、共存成分の影響、検量線の作製方法などの詳細はすでに公表されている(寺島, 1979)。この結果を要約すると次のようになる。

マンガンノジュールの分析では助燃剤としてタングステンのみを添加してもほぼ良好な結果が得られたが、検量線用試料がけい素を主体としているためタングステンのみでは完全に燃焼しない。このため鉄粉とタングステンを使用して燃焼させることにした。共存成分の影響については、多量の水分を除きほとんど影響がなかった。

水分含有量が高い場合に、硫黄の分析値が低下する主な原因は燃焼によって追出された水蒸気が導管やダストフィルターの表面に凝縮し、これに二酸化硫黄が一部吸収されるためとされている。本法では、水分の影響をできるだけ少なくするために、もともと装置に組込まれている試薬管のほかに、3.3.1で述べたように別の試薬管(過塩素酸マグネシウム約12g充填)を接続した。そして、分析に用いる試料の量を0.1g程度に減少させると共に、あらかじめ140°Cで2時間乾燥した後分析することにより良好な結果を得ることができた。

試料を 140°C に加熱すると、微粉碎した結晶状の硫黄はかなり揮散したが、実際の岩石、鉱物、堆積物中の硫黄の揮散は認められなかった(寺島, 1979)。特に、マンガンノジュール中の硫黄はすべて硫酸塩として含有される (TERASHIMA *et al.*, 1982) ため全く揮散しない。

第4表 分析試料
Sample numbers and locality of four manganese nodules.

Analysis No.	Sample No.	Size (cm)	Type	Sampling station
MN-1	408 G 172a	4-6	IDPs	10°00'7"N, 173°59'7"W.
MN-2	409 FG 7-1, 2	2-4	Sr	10°00'3"N, 173°00'7"W.
MN-3	426 FG 22-1a	2-4	Sr	6°00'0"N, 169°59'2"W.
MN-4	GH 745-139	4-6		8°10'3"N, 170°25'0"W.

IDPs) Size: large, Shape: irregular/flattened/discoidal, Surface texture: smooth.

Sr) Size: small-medium, Shape: spheroidal/ellipsoidal, Surface texture: rough.

第5表 マンガンノジュール中16成分の分析結果
Analytical results of four manganese nodule samples.

Component, %	Method	MN-1	MN-2	MN-3	MN-4
MnO ₂	{A	26.23	40.35	46.41	30.18
	{B	26.51	40.57	45.95	30.10
Fe ₂ O ₃	{A	14.77	7.24	7.24	15.76
	{B	14.54	7.25	7.19	15.47
CuO	{A	0.49	1.60	2.20	0.61
	{B	0.49	1.59	2.18	0.63
NiO	{A	0.67	1.38	1.78	0.81
	{B	0.66	1.38	1.75	0.80
CoO	{A	0.31	0.17	0.16	0.33
	{B	0.29	0.17	0.15	0.32
PbO	{A	0.060	0.031	0.026	0.059
	{B	0.059	0.027	0.024	0.058
ZnO	{A	0.068	0.150	0.176	0.086
	{B	0.068	0.150	0.175	0.087
SiO ₂	B	18.00	13.10	11.09	13.74
Al ₂ O ₃	B	6.01	5.16	4.06	5.03
CaO	B	1.99	1.92	2.14	1.99
MgO	B	2.24	2.99	3.50	2.44
Na ₂ O	B	1.92	2.35	2.32	2.20
K ₂ O	B	1.30	0.88	0.84	0.94
TiO ₂	B	0.99	0.33	0.25	1.05
SrO	B	0.082	0.054	0.057	0.086
H ₂ O	C	22.87	20.68	17.07	22.71
Total		98.020	98.503	99.048	97.852

A: Rapid method by this study B: Standard method by this study C: Penfield method

5.4 分析例その他

マンガンノジュールに関する各分野（研究史，形態，分布と産状，鉱物組成，化学組成，成長速度，成因論等）の研究の現状は原田（1977 a, b, c）により詳しく紹介されている．ここで

第6表 太平洋及び大西洋のマンガンノジュールの化学組成 (MERO, 1965)
Maximum, minimum, and average weight percentages of 27 elements in manganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans

Element	Weight percentages (dry-weight basis) ¹					
	Pacific Ocean, statistics on 54 samples			Atlantic Ocean, statistics on 4 samples		
	maximum	minimum	average	maximum	minimum	average
B	0.06	0.007	0.029	0.05	0.009	0.03
Na	4.7	1.5	2.6	3.5	1.4	2.3
Mg	2.4	1.0	1.7	2.4	1.4	1.7
Al	6.9	0.8	2.9	5.8	1.4	3.1
Si	20.1	1.3	9.4	19.6	2.8	11.0
K	3.1	0.3	0.8	0.8	0.6	0.7
Ca	4.4	0.8	1.9	3.4	1.5	2.7
Sc	0.003	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002
Ti	1.7	0.11	0.67	1.3	0.3	0.8
V	0.11	0.021	0.054	0.11	0.02	0.07
Cr	0.007	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002
Mn	41.1	8.2	24.2	21.5	12.0	16.3
Fe	26.6	2.4	14.0	25.9	9.1	17.5
Co	2.3	0.014	0.35	0.68	0.06	0.31
Ni	2.0	0.16	0.99	0.54	0.31	0.42
Cu	1.6	0.028	0.53	0.41	0.05	0.20
Zn	0.08	0.04	0.047	—	—	—
Ga	0.003	0.0002	0.001	—	—	—
Sr	0.16	0.024	0.081	0.14	0.04	0.09
Y	0.045	0.016	0.033	0.024	0.008	0.018
Zr	0.12	0.009	0.063	0.064	0.044	0.054
Mo	0.15	0.01	0.052	0.056	0.013	0.035
Ag	0.0006	—	0.0003 ²	—	—	—
Ba	0.64	0.08	0.18	0.36	0.10	0.17
La	0.024	0.009	0.016	—	—	—
Yb	0.0066	0.0013	0.0031	0.007	0.002	0.004
Pb	0.36	0.02	0.09	0.14	0.08	0.10
L.O.I. ³	39.0	15.5	25.8	30.0	17.5	23.8

¹ As determined by X-ray emission spectrography.

² Average of 5 samples in which Ag was detected.

³ L.O.I. = Loss on ignition at 1100°F for one hour. The L.O.I. figures are based on a total weight of air-dried sample basis.

第7表 マンガンノジュール標準試料中の主要金属含有量
Best estimate values for two USGS manganese-nodule reference samples

	USGS-Nod-P-1	USGS-Nod-A-1
Mn %	29.14	18.54
Cu %	1.15	0.110
Ni %	1.337	0.636
Co %	0.224	0.311
Pt ppm	0.12	0.45

(FLANAGAN and GOTTFRIED., 1980) より

は、本研究において種々の検討を行なうために用いた試料の分析結果、実際試料の分析に際して有用と思われるいくつかの元素の平均含有量とその範囲等について述べる。

第4表は本研究で使用したマンガンノジュールのサイズ、タイプ、産地などを示したものである。これら試料についてマンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛、けい素、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、ストロンチウム、水分を定量した結果を第5表に示した。これら成分のうち水分は3.1.5の方法で、その他は3.2及び4.2で述べた方法で得られた値であり、いずれも最も安定とされる酸化物の形に換算してある。この表からわかるように、マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛について標準分析法と迅速分析法によって得られた値はほぼ良好な一致を示している。

第6表は、MERO (1965) がまとめた太平洋及び大西洋産のマンガンノジュール中28成分の最高値、最低値及び平均値を示したものである。太平洋産ノジュールの平均値をみると、強熱減量が最も多く25.8%であり、ついでマンガン24.2%、鉄14.0%、けい素9.4などの含有量が多いことがわかる。

マンガンノジュールの地球化学的標準試料としては、米国地質調査所発行のUSGS-Nod-P-1 (太平洋産) とUSGS-Nod-A-1 (大西洋産) の2種類がある (FLANAGAN and GOTTFRIED, 1980)。この2試料についてのマンガン、銅、ニッケル、コバルト、白金の含有量を第7表に示した。この表と第6表の結果から、マンガン、銅、ニッケルは大西洋産ノジュールよりも太平洋産ノジュールに多く含有される傾向が明らかである。

文 献

- FLANAGAN, F. J. and GOTTFRIED, D. (1980) USGS rock standards, III: Manganese-nodule reference samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. *Geol. Surv. Professional Paper 1155*, 39 p.
- FUJINUKI, T., MOCHIZUKI, T., and MORITANI, T. (1977) Chemical composition of manganese nodules. In MIZUNO, A. and MORITANI, T. (eds.), *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 8, p. 162-171.
- 原田憲一(1977 a) マンガン・ノジュール(1). 海洋科学, vol. 9, p. 410-429.

- 原田憲一(1977 b) マンガン・ノジュール(2). 海洋科学, vol. 9, p. 480-490.
- (1977 c) マンガン・ノジュール(3). 海洋科学, vol. 9, p. 635-645.
- JIS M 8232 (1969) マンガン鉱石中のマンガン定量方法. 日本規格協会, 東京, 5p.
- JIS M 8234 (1969) マンガン鉱石中の鉄定量方法. 日本規格協会, 東京, 4p.
- JIS M 8235 (1969) マンガン鉱石中の二酸化けい素定量方法. 日本規格協会, 東京, 3p.
- JIS M 8236 (1969) マンガン鉱石中のりん定量方法. 日本規格協会, 東京, 6p.
- MERO, J. L. (1965) *The Mineral Resources of the Sea*. Elsevier, Amsterdam, 312 p.
- 望月常一・大場きみじ(1970) 岩石中のウラン分析法. 地質調査所化学分析法, no. 46, 7p.
- ・関根節郎(1976) ウラン, 地質調査所化学分析法—地球化学的試料の化学分析法 I—, no. 50, p. 229-238.
- MOCHIZUKI, T., TERASHIMA, S., MIZUNO, A. and NAKAO, S. (1981) Metal contents of manganese nodules from the GH79-1 area. In MIZUNO, A. (ed.), *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 15, p. 245-256.
- MORITANI, T., MOCHIZUKI, T., TERASHIMA, S., and MARUYAMA, S. (1979) Metal contents of manganese nodules from the GH77-1 area. In MORITANI, T. (ed.), *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 12, p. 206-217.
- 関根節郎・望月常一(1976) トリウム, 地質調査所化学分析法—地球化学的試料の化学分析法 I—, no. 50, p. 218-226.
- 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. 1197-1203.
- (1971) ケイ酸塩中微量成分の原子吸光分析. 分化, vol. 20, p. 321-326.
- (1972) 亜酸化窒素—アセチレンフレームを用いるケイ酸塩の原子吸光分析. 地調月報, vol. 23, p. 287-304
- (1978) マンガンノジュール中の Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn, Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti, Sr の定量. 地調月報, vol. 29, p. 401-411.
- (1979) 赤外吸収分析法による岩石, 鉱石, 堆積物中の全炭素, 全硫黄, 炭酸塩炭素, 非炭酸塩炭素の定量. 地調月報, vol. 30, p. 609-627.
- TERASHIMA, S., NAKAO, S. and MOCHIZUKI, T. (1982) Sulfur and carbon contents of manganese nodules from the Central Pacific, GH80-1 cruise. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 33, p. 111-123.
- USUI, A. and MOCHIZUKI, T. (1982) Regional variation of manganese nodules chemistry from Wake to Tahiti, GH80-1 cruise. In MIZUNO, A. and NAKAO, S. (eds.), *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 18, p. 338-354.

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行っており、発行順に番号を付けるとともに、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 通則, 分光分析, 地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 けい酸塩, よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水 (工業用水, 温泉, ガス水など)
- 6 石炭, ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

No. 36 (001(3)), 1967: 通則

General Rules.

No. 37 (108), 1967: 鉱石中のビスマス分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Bismuth in Ores.

No. 38 (137-1), 1967: 二酸化マンガン分析法—磯野 清

Chemical Analysis of Manganese Dioxide in Ores.

No. 39 (311), 1968: 岩石中の水分, 炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三

Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide in Rocks.

No. 40 (201(3)), 1968: 石灰石, ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐

Total Analysis of Limestone and Dolomite.

No. 41 (041), 1969: ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄

Gas Chromatography.

No. 42 (301(3)), 1969: けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・大森貞子

Total Analysis of Silicate Rocks.

No. 43 (051(2)), 1969: 金属鉱床の地化学探査分析法(1)—東野徳夫

Analytical Methods used in Geochemical Exploration for Metal Ores.

No. 44 (102(3)), 1970: 鉱石中の銅分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Copper in Ores.

No. 45 (104(2)), 1970: 鉱石中の亜鉛分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Zinc in Ores.

No. 46 (151(4)), 1970: 岩石中のウラン分析法—望月常一・大場きみじ

Chemical Analysis of Uranium in Rocks.

- No. 47 (141(2)), 1972: 鉱石・岩石中のニッケル分析法—貴志晴雄・大場きみじ
Chemical Analysis of Nickel in Ores and Rocks.
- No. 48 (501(3)), 1973: 表流水, 地下水の水質分析法—池田喜代治・永井 茂
Methods of Chemical Analysis for Surface and Underground Water
Samples.
- No. 49 (391), 1975: ノルム計算の簡略法—大森貞子
Simplified Method of the Norm Calculation.
- No. 50, 1976: 地球科学的試料の化学分析法 1—技術部化学課
Analytical Methods of Geological Materials. Volume 1.
- No. 51, 1978: 地球科学的試料の化学分析法 2—技術部化学課
Analytical Methods of Geological Materials. Volume 2.
- No. 52, 1979: 地球科学的試料の化学分析法 3—技術部化学課
Analytical Methods of Geological Materials. Volume 3.

マンガンノジュールの分析方法

望月常一・寺島 滋

地質調査所化学分析法, no. 53, p. 1-34, 1983

8 illus., 1 pl., 7 tab.

MOCHIZUKI, T.

TERASHIMA, S.

マンガンノジュールの分析方法を記述した。試料調製法, 化学分析法 (SiO₂, Mn, Fe, P, H₂O+, U, Th), 原子吸光分析法 (Si, Al, Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn, Ca, Mg, Na, K, Ti, Sr, Ba), 赤外吸収法による全C, 全Sの定量法, 及び, 迅速分析法 (Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn) について述べた。

543.2 : 546.711

昭和 58 年 1 月 14 日 印刷
昭和 58 年 1 月 20 日 発行

通商産業省工業技術院 地質調査所

〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1 丁目 1-3

印刷者 小 宮 山 一 雄
印刷所 小宮山印刷工業株式会社
東京都新宿区天神町78

©1983 Geological Survey of Japan

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Junji SUYAMA, Director

**CHEMICAL ANALYSIS OF
MANGANESE NODULES**

By

Tsunekazu MOCHIZUKI and Shigeru TERASHIMA

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Higashi 1-chōme, Yatabe-machi, Tsukuba-gun,

Ibaraki-ken, 305 Japan

1 9 8 3

地調化学分析

Chem. Anal. Geol. Surv.

Japan, No. 53, 1983