

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^{注1)}

寺 島 滋*

Determination of Iron in the Silicate Rocks and in the
Terrestrial Water by Atomic Absorption Spectrophotometry

By

Shigeru TERASHIMA

Abstract

Some conditions, such as the height of light beam passing through flame and the effects of acids and coexisting elements, have been examined experimentally in the determination of iron by atomic absorption spectrophotometry.

Concerning the effects of coexisting elements and compounds, silicon, strontium and the sulfates of aluminum and of manganese acted to decrease the absorbance of iron. But these interferences have been suppressed by adjusting the height of light beam from 15 to 20 mm above burner top.

A method for the determination of iron in silicate rocks and terrestrial water without any separation from coexisting elements and compounds was established.

要 旨

原子吸光分光分析法による鉄の定量について、測定条件、共存成分の干渉および干渉の抑制などについて検討した。

共存成分の干渉としては、けい素その他が鉄の吸収を減少させた。これらの干渉は光源からの光束を炎の上部に通過させることによつて除くことができた。また干渉機構については、鉄と干渉成分とのあいだに生成する難解離性の化合物によつてほぼ説明できることが明らかとなつた。

これらの検討の結果、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法を確立した。

1. 緒 言

けい酸塩岩石に含有される成分の種類は多く(岩崎, 1937), その量的範囲もきわめて広い。鉄酸化物の含有

量も0.1~22重量%におよんでいる。従来、けい酸塩岩石中の鉄は、容量法、重量法、吸光光度法(岩崎ら, 1958), 発光分光法(AHRENS, L. H., 1955), などによつておこなわれてきた。

しかしながら容量法、重量法は煩雑な分離操作を必要とし、発光分光法は再現性の点で原子吸光分光分析法におよばない。

原子吸光分光分析法の特長は、共存成分の影響が少ないこと、迅速定量が可能なこと、精度の良いこと、微量分析が可能なことなどである。これらの特長をもつ原子吸光分光分析法は、今後けい酸塩岩石鉱物、陸水などの分析に、吸光光度法とともに広く用いられるものと思われる。

原子吸光分光分析法による、けい酸塩岩石中の鉄は、BILLINGS, G. K. ら(1964), SLAVIN, W. (1965), ABBEY, S. (1967), LANGMYHR, F. J. ら(1968)によつて定量されている。しかしこれらの報告では、けい素共存の場合についての詳細な検討はなされていない。

BUTLER, L. R. P. ら(1963)は、原子吸光分光分析を用いて水中の鉄を定量し、良好な結果を得たと報告している。

注1) 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1報)。分析化学, vol. 18, no. 10 に一部発表)

* 技術部

原子吸光分析における、鉄に対する干渉成分としては、ELWLL, W. T.ら (1961) により、けい素その他が、厚谷 (1965) によりニッケルが報告されている。しかしながらこれらの報告では、干渉の抑制や干渉機構についての詳細な検討はなされていない。

本実験では、けい酸塩岩石に通常含有されるすべての元素について、その影響を検討した。また、干渉成分については、干渉の抑制法を検討し、干渉機構について考察するための実験を加えた。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

本実験に用いた標準溶液は、それぞれつぎのように調製し使用のつど適当量に希釈して用いた。

鉄：塩酸性、硫酸酸性、硝酸酸性、過塩素酸酸性の標準溶液を作った。金属鉄 (99.95%) 0.2001 g を精秤し、これをそれぞれの酸で加熱溶解した。冷却後水で希釈して酸濃度を約 3 N になるよう調整し、200 ml として鉄 1 mg/ml の溶液とした。

けい素：けい石 (SiO_2 を 99.6% 含む) 4.2958 g を精秤し、融解剤 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) 15 g と共に白金ざらで加熱融解した。冷却後温水中に溶かして 200 ml とし、けい素 10 mg/ml の溶液とした。

アルミニウム、マンガン：それぞれの金属を塩酸で溶かし 10 mg/ml の溶液とした (以下これらを塩化アルミニウム、塩化マンガンとよび硫酸塩と区別する)。

硫酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \sim 18\text{H}_2\text{O}$]、硫酸マンガン [$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \sim 6\text{H}_2\text{O}$] は試薬を水に溶かし、それぞれの金属について 10 mg/ml の溶液とした。

チタン、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、ランタン：チタンは金属チタン、カルシウムは炭酸カルシウム (CaCO_3)、マグネシウムは酸化マグネシウム (MgO)、ナトリウムは炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、ランタンは酸化ランタン (La_2O_3) を希塩酸で溶解して、それぞれの金属について 10 mg/ml の溶液とした。

ストロンチウム、バリウム、カリウム：ストロンチウムは硝酸ストロンチウム [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]、バリウムは塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、カリウムは塩化カリウム (KCl) を水に溶かし、それぞれの金属について 10 mg/ml の溶液とした。

リン：リン酸 (H_3PO_4) を希釈して、リン 10 mg/ml の溶液とした。

くえん酸、酒石酸：くえん酸 [$\text{C}_8\text{H}_4 \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$]、酒石酸 [$\text{C}_2\text{H}_2 \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{COOH})_2$] は水に溶かしてそれぞれ 0.1 M 溶液とした。

試薬はいずれも特級品を用い、水は蒸留水を用いた。試薬中の鉄はブランクとして差引いた。

2.2 装置

日立 207 型原子吸光分光分析装置を用いた。燃料ガスはアセチレン、助燃ガスは空気、光源は鉄の中空陰極ランプ (単元素用、日立製) を使用した。パーナーは噴出口の長さ 100 mm、幅 0.5 mm の水冷式スロットパーナーを用いた。

本装置では、吸光度の表示が 0~100 の等間隔目盛となつているので、これを「相対吸収」(Relative absorbance) としてそのまま表示した。

3. 実験

3.1 測定条件

塩酸性鉄標準溶液を希釈し、1~10 ppm の溶液を作り、本装置による測定条件について検討した。

3.1.1 中空陰極ランプの電流値と吸収の関係

中空陰極ランプの電流値は 0~20 mA に変化させることができる。他の条件を一定とし、電流値を 5~20 mA に変化させて測定した結果を第 1 図に示した。各測定点の下の数字は、この点における指針の振れを±吸収目盛で示したものである。

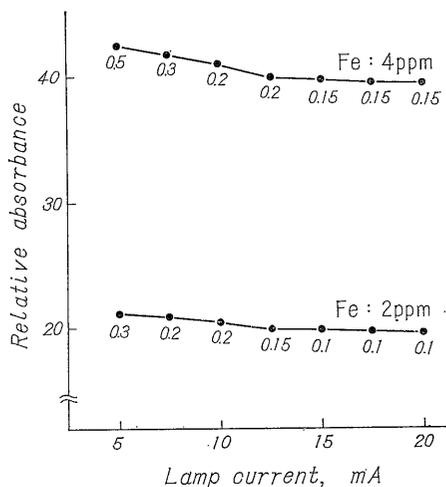


Fig. 1 Effect of lamp current on absorbance
Wave length: 2483.3 Å, Slit width: 1
Flow-rate of acetylene: 3 l/min
Flow-rate of air: 13 l/min
Height of light beam above burner 5 mm

第 1 図からわかるように、低電流ほど高い吸収を示すが指針の安定度は悪い。15~20 mA では、吸収、安定度ともほとんど変わらないのでランプの寿命を考慮して 15

mAで使用することにした。

3.1.2 スリット幅と吸収の関係

本装置ではスリット幅は0.18mmと1.00mmの2種切換えが可能である(以下0.18mmをスリット幅1, 1.00mmをスリット幅2と略記する)。

スリット幅1では, スリット幅2で測定した場合の約2倍の吸収が得られたので本実験はスリット幅1でおこなうことにした。

3.1.3 炎中を通過させる光束の高さと吸収の関係

可動バーナー支持台の高さを調節し, 光束がバーナーの先端に接して通過する場合を0とし, ここからの距離を炎中を通過させる光束の高さ(mm)として表示する。

他の測定条件を一定とし, 光束の高さを0~20mmに変化させて測定した結果を第2図に曲線Aとして示した。第2図の曲線BはRANN, C. S.ら(1965)がナトリウム反転法によって測定した炎の高さと温度との関係である。

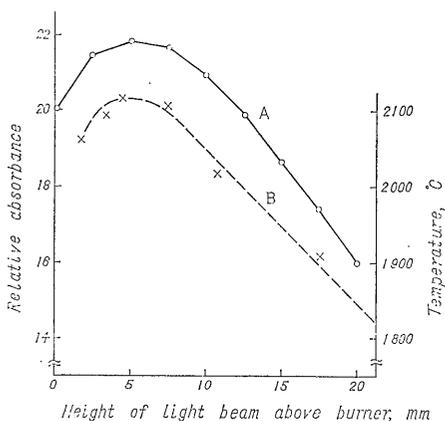


Fig. 2 Effect of height of light beam above burner on absorbance and on temperature
Wave length : 2483.3Å, Slit width : 1
Flow-rate of acetylene : 3 l/min
Flow-rate of air : 13 l/min
Lamp current : 15mA
A : absorbance B : temperature

第2図から, 鉄の場合は炎の温度が高いほど高い吸収が得られるものと思われる。しかしながら, 3.4.1および3.5.2でのべるように, 炎の下部では共存成分の干渉が大きい。

このため共存成分の影響は, 炎の下部(0mm)で検討し, 実際の試料および合成試料の分析は炎の上部(15mm)でおこない, その他の実験はもつとも感度の良い

炎(5mm)を用いておこなった。

3.1.4 アセチレン流量の影響

アセチレン流量を変化させた場合の, 吸収と試料溶液吸入量の変化について検討した。

空気圧(1.8kg/cm²), 空気流量(13l/min)およびアセチレン圧(0.5kg/cm²)を一定とし, アセチレン流量を変化させて測定した結果を第3図に示した。第3図の曲線Aは吸収の変化であり, 曲線Bは試料吸入量の変化である。アセチレン流量が多くなるにしたがって高い吸収を示すが, 試料溶液吸入量の増加はみられない。

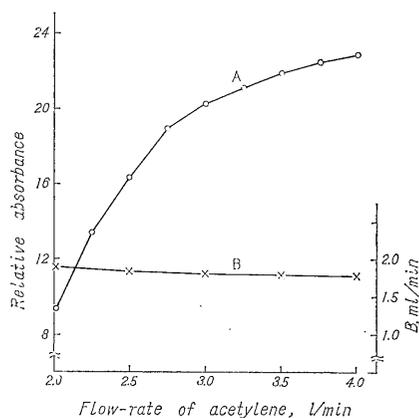


Fig. 3 Effect of flow-rate of acetylene on absorbance and on consume-rate of sample solution
Wave length : 2483.3Å, Slit width : 1
Lamp current : 15mA, Flow-rate of air : 13 l/min
Height of light beam above burner : 5mm
A : absorbance(Fe : 2ppm)
B : consume-rate of sample solution

これらのことから助燃ガスの量に比べ, 燃料ガスの多い場合に高い吸収を示すものと思われる。この現象について, RANN, C. S.ら(1965)はこの種の炎中では生成した原子が長く存在し, 全体としての原子が多くなるためと説明している。

以下の実験はアセチレン圧0.5kg/cm², アセチレン流量3l/minでおこなうことにした。

3.1.5 空気流量の影響

空気流量を変化させた場合の吸収と試料溶液吸入量の変化について検討した。

アセチレン圧(0.5kg/cm²), アセチレン流量(3l/min)および空気圧(1.8kg/cm²)を一定とし, 空気流量を11~14.5l/minに変化させて測定した結果を第4図に示した。

第4図の曲線Aは吸収の変化であり, 曲線Bは試料溶

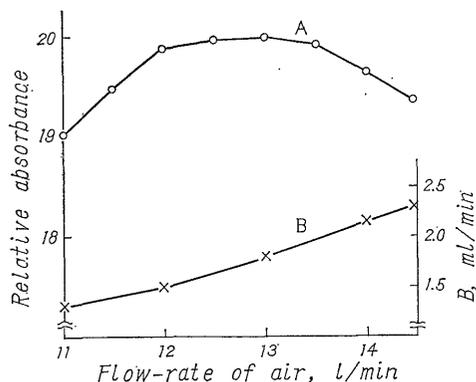


Fig. 4 Effect of flow-rate of air on absorbance and on consume-rate of sample solution
Wave length : 2483.3Å, Slit width : 1
Lamp current : 15mA
Flow-rate of acetylene : 3 l/min
Height of light beam above burner : 5mm
A : absorbance (Fe : 2ppm)
B : consume-rate of sample solution

液吸入量の変化である。吸収は空気流量13l/minでもっとも高い値を示し、さらに空気流量が増加すると減少する。試料溶液吸入量は空気流量の増加とともに増加している。

空気流量が多い場合、試料溶液吸入量が増加しても吸収は低い。この現象は、助燃ガスの増加により、炎中で

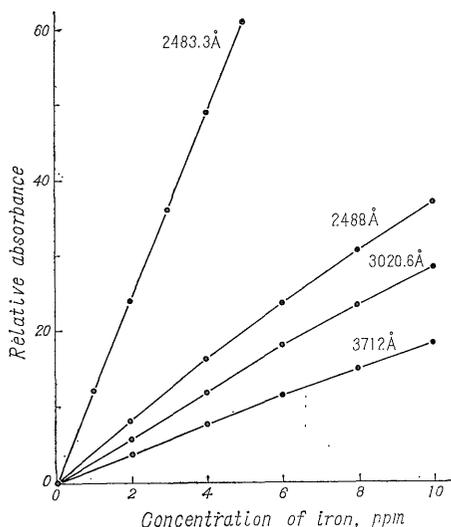


Fig. 5 Analysis lines of iron
Slit width : 1 Lamp current : 15mA
Flow-rate of acetylene : 3 l/min
Flow-rate of air : 13 l/min
Height of light beam above burner : 5mm

鉄が酸化物になりやすいことが考えられる。

以下の実験は空気圧1.8kg/cm²、空気流量13l/minで行なうことにした。

3.1.6 分析波長と吸収の関係

鉄の分析波長は 2483.3Å, 2488Å, 3020.6Å, 3712Åなどが主なものである。他の測定条件を一定として、それぞれの分析波長で測定した結果を第5図に示した。

第5図から明らかなように 2483.3Å がもっとも高い吸収を示す。本実験では 2483.3Å を用いることにした。

3.2 酸の種類と濃度の影響

各種酸性鉄標準溶液を希釈して2ppmとし、酸濃度はそれぞれ 0.06, 0.12, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4N の溶液とした。この溶液について 3.1 で定めた測定条件で測定した結果を第6図に示した。

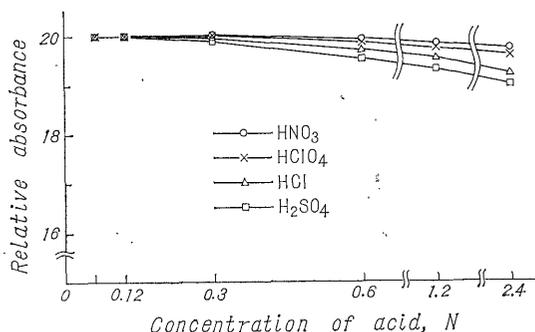


Fig. 6 Effect of acids on absorbance
Fe : 2ppm

第6図からわかるように、酸濃度が低い場合は酸の種類に関係なく、ほぼ一定の吸収が得られた。酸濃度が高くなるにしたがつて各酸とも吸収を減少させる。以下の実験で酸濃度は0.06~0.3Nの範囲で行なうことにした。

高濃度酸溶液で吸収が減少する現象を、大八木(1963)は酸の陰イオンと被検元素の間に生成する化合物によって説明している。また、高濃度の酸による試料溶液吸入量の減少が吸収の減少の原因となる。本実験に用いた酸溶液の単位時間当り吸入量を測定した。その結果水溶液にくらべ、硫酸0.6N、塩酸および過塩素酸1.2N、硝酸2.4N以上で試料溶液吸入量の減少がみられた。

3.3 共存成分の影響

鉄 2ppm, 塩酸濃度約0.12Nの試験溶液を作り、共存成分の種類と濃度を变化させて検討した。

塩化アルミニウム、塩化マンガン、チタン、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ランタン、ナトリウム、

カリウム、リンを最高1,000ppmまで共存させた。その結果この範囲では影響を受けなかった。

けい素、ストロンチウム、硫酸アルミニウム、硫酸マンガンは第7図に示したように鉄の吸収を減少させる。

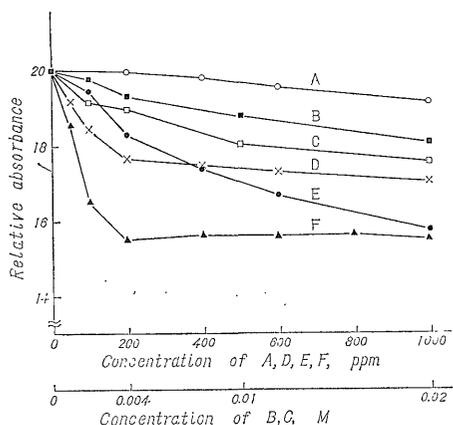


Fig. 7 Effect of interference of some elements to the determination of iron Fe: 2ppm
 A: Mn (as sulfate) D: Al (as sulfate)
 B: Tartaric acid E: Sr (as nitrate)
 C: Citric acid F: Si
 Height of light beam above burner; 0mm

干渉機構についての考察をおこなうため、鉄と安定な錯イオンを作るくえん酸、酒石酸の影響を検討し結果を第7図に示した。第7図からわかるように、これらの有機酸も鉄の吸収を減少させる。

3.4 けい素の干渉についての検討

鉄に対するけい素の干渉について、干渉の抑制および干渉機構についての考察などをするため次の実験をおこなった。

けい素標準溶液を希釈して50, 100, 200, 400, 600, 800, 1,000ppmとし鉄2ppmを共存させた。この溶液のアルカリを塩酸で中和し、さらに塩酸濃度約0.12Nとなるよう調製して試験溶液とした。

けい素の干渉に対する各種測定条件、有機溶媒、各種共存成分の影響などについて検討した。その結果、中空陰極ランプの電流値、および分析波長を変化させてもけい素の干渉に影響しないことがわかり、また空気流量の変化もほとんど影響しなかった。

3.4.1 けい素の干渉と炎中を通過させる光束の高さの関係

炎分光分析において、MAVRODINEANU, R. (1961) は、炎の上部の発光強度を測定に用いて共存成分の干渉を抑制している。KINSON, K. ら (1963) によれば、原子吸光分析における干渉も炎中を通過させる光束の位置

によつて異なるとされている。そこで、鉄に対するけい素の干渉と炎中を通過させる光束の高さとの関係を検討し、結果を第8図に示した。

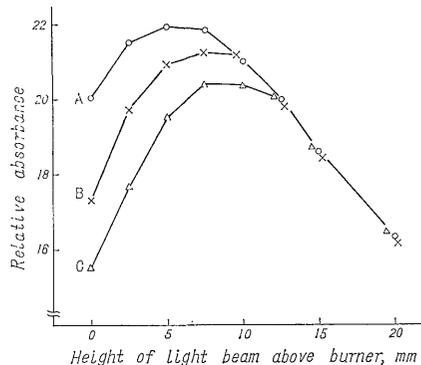


Fig. 8 Relation of interference of silicon and the height of light beam above burner
 A: Fe 2ppm
 B: Fe 2ppm, Si 100ppm
 C: Fe 2ppm, Si 1,000ppm

第8図から、鉄に対するけい素の干渉は炎の上部になるにしたがつて少なくなり、光束の高さが15mm以上ではほとんど干渉を受けないことがわかる。

3.4.2 けい素の干渉とアセチレン流量

けい素の干渉に対してアセチレン流量の変化がどのように影響するかを検討した。

空気圧 (1.8 kg/cm²)、空気流量 (13l/min) およびアセチレン圧 (0.5 kg/cm²) を一定とし、アセチレン流量を変化させて測定した結果を第9図に示した。

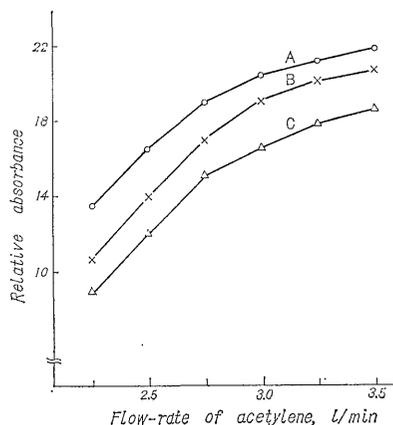


Fig. 9 Effect of flow-rate of acetylene to the interference of silicon
 A: Fe 2ppm
 B: Fe 2ppm, Si 100ppm
 C: Fe 2ppm, Si 200ppm

第9図からアセチレン流量が多くなるにしたがつて干渉を受ける割合は少なくなることがわかる。たとえばけい素 200ppm 共存の場合、共存しないものにくらべてアセチレン流量 2.25l/min では約 65% の吸収であるが、3.5l/min では約 85% となつている。しかしながらけい素の干渉を完全に除くことはできない。

3.4.3 有機溶媒の影響

原子吸光分析においても炎光分光分析と同様に、有機溶媒を用いて感度を増大させる方法が、ALLAN, J. E. (1961) によつて報告され、厚谷 (1965) は微量鉄の定量にメチルイソブチルケトンを使用した報告をおこなつている。

本実験では有機溶媒を用いた場合の感度の増大および干渉の抑制効果について検討した。有機溶媒の選定にあつては、操作の迅速性を考慮し、水溶液と任意の割合に混合するアセトンおよびエチルアルコールを用いた。

鉄 2ppm、けい素 200ppm を含むアセトンおよびエチルアルコールの 10, 20, 40, 60 V/V% 溶液を作り測定した結果をけい素を含まないものと比較して第10図に示した。

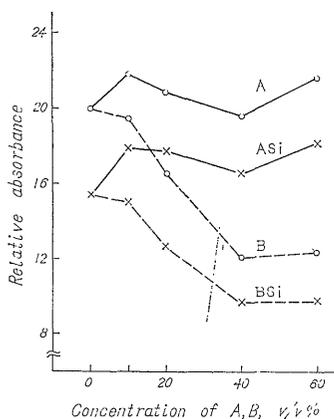


Fig. 10 Solvent effect to the absorbance

Fe: 2ppm A: acetone
ASi: acetone, Si 200ppm
B: ethyl alcohol
BSi: ethyl alcohol, Si 200ppm

第10図からわかるように、アセトン、エチルアルコールともけい素の干渉を抑制する効果はみられない。また感度の増大についてもほとんど効果はみられず、エチルアルコールの場合かなりの減少を示している。この原因は主として試料溶液吸入量の減少である。単位時間当りの吸入量を測定した結果、水溶液にくらべアセトン40%溶液の場合は75%、エチルアルコール40%溶液の場合は

48%の吸入量であつた。

これらの結果から有機溶媒の効果は少ないので本実験では用いないことにした。

3.4.4 酸溶液中のけい素の状態と発色強度の時間変化

けい素濃度が高い場合、酸溶液中ではイオン状として存在しにくいことが知られている。原子吸光分析において鉄に干渉するけい素の状態を調べるため、3.4で作つたけい素を含む溶液を30日間放置した後、吸光光度法(モリブデン黄法)によつて溶液中のイオン状けい素の量を調べた。

放置したそれぞれの溶液よりピペットで5mlを分取し、塩酸(1+1)1mlを加え水で約40mlとした。この溶液にモリブデン酸アンモニウム(10%)溶液3mlを加えたのち正確に50mlとした。この溶液の発色強度を平間光電比色計(フィルターは440mμ)で測定した。発色強度と時間変化の関係は第11図に示したとおりである。

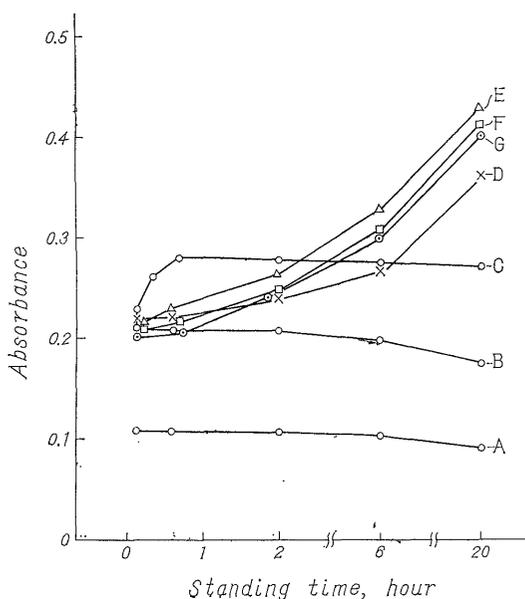


Fig. 11 Effect of standing time to the absorbance of silicomolybdate

Concentration of silicon in stock solutions (ppm)
A: 50 D: 400 G: 1,000
B: 100 E: 600
C: 200 F: 800

第11図からわかるように、けい素濃度 50 および 100 ppmとして放置した溶液は、発色後 5分~2時間はほぼ一定の強度を示し、200ppmとして放置した溶液は最高発色を示すまで約40分を要する。けい素濃度 400ppm以

上の場合は発色後20時間を経過しても最高発色を示していない。

けいモリブデン酸の発色強度が最高値を示すまでに長時間を要する現象について、樽谷 (1956) は1度生成したコロイド状けい素が、溶液の希釈によつてふたたびイオン状にもどると説明している。また塩酸濃度 0.1N とし 25日間放置した場合イオン状として安定に存在するけい素量は約 200ppm であると報告されている (岩崎ら, 1954)。

これらのことから本実験で用いた、けい素を含む30日間放置の溶液中にイオン状として安定に存在するけい素量は 200ppm 以下であると推測される。

3.4.5 イオン状けい素の干渉

本実験で用いた酸性溶液中で安定に存在するイオン状けい素量は 200ppm 以下であることが、ほぼあきらかとなった。そこで原子吸光分析において鉄に干渉するけい素と、酸性溶液中におけるけい素の状態について検討し、結果を第12図に示した。

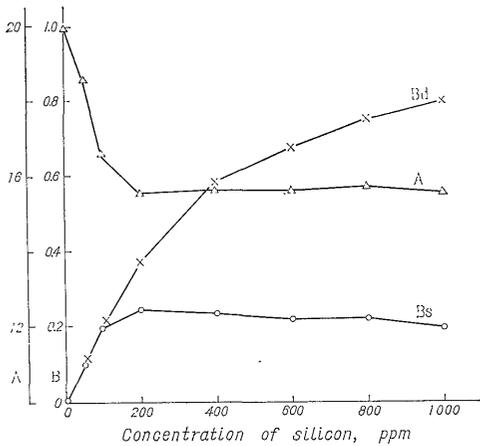


Fig. 12 Interference of silicon and absorbance of silicomolybdate

A : relative absorbance, Fe : 2ppm
 B : absorbance of silicomolybdate
 Bs = 30 days standing (stock solution)
 Bd = directly

第12図の曲線Aは原子吸光分析における鉄に対するけい素の干渉を示したものである。

同じく曲線Bは30日間放置した溶液中のイオン状けい素の量を、3.4.4の方法で発色させ5分後に測定した値である。また曲線Cはけい素標準溶液より直接調製し、放置した溶液と同一条件で発色させたものである。

第12図によれば、原子吸光分析における鉄に対するけい素の干渉は、けい素量 200ppm 以上でほぼ一定である。イオン状として安定に存在するけい素量は 200ppm

以下であることから考えて、イオン状けい素の干渉が大きいことがわかる。

3.4.6 けい素の干渉と検量線

けい素が鉄の検量線に与える影響を検討し結果を第13図に示した。

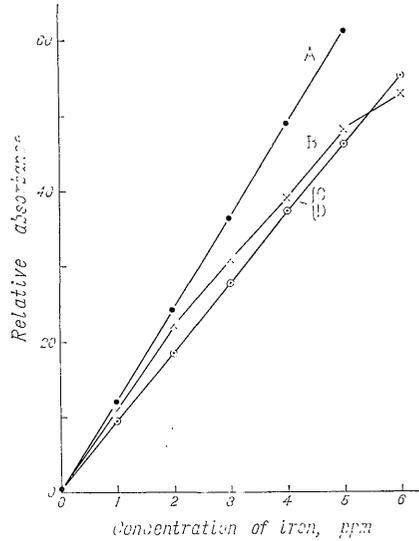


Fig. 13 Effect of silicon on the calibration curve for iron

Height of light beam above burner
 A : 5mm
 B : 5mm, Si 200ppm
 C : 15mm
 D : 15mm, Si 200ppm

第13図のAは、けい素の存在しない溶液を炎中を通過させる光束の高さ 5 mm で測定したものであり、Bはけい素 200ppm が存在する溶液を測定した結果である。C およびDは、けい素が存在する溶液と存在しない溶液について、炎中を通過させる光束の高さ 15 mm で測定した結果である。

第13図によれば、けい素の存在しない場合は、光束の位置の変化は検量線の直線性に影響なく、単に勾配を変えるのみである。けい素の存在する場合は、炎の下部に光束を通過させると検量線の直線性に影響する。しかしながら炎の上部に光束を通過させた場合はけい素の影響を受けていない。

これらの結果から、多少感度が低下しても、測定は炎の上部でおこなうことがのぞましい。

3.5 干渉の抑制

3.5.1 けい素の干渉を抑制する元素

けい素の干渉を抑制する元素を選定するため、鉄 2 ppm、けい素 200ppm、塩酸約 0.12N の試験溶液を作り、

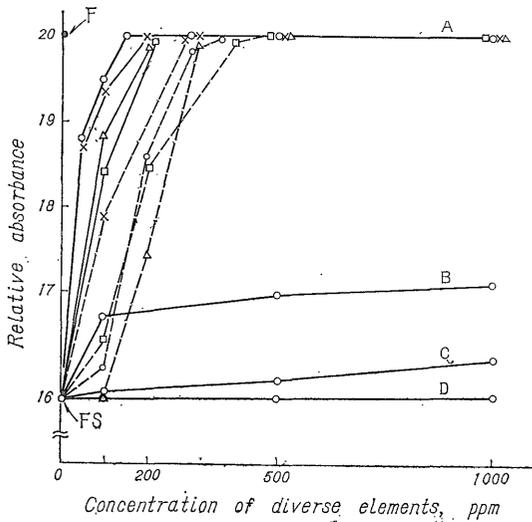


Fig. 14 Effect of diverse elements to the interference of silicon

F: Fe 2ppm FS: Fe 2ppm, Si 200ppm
 A: Mg —○— A: La —○—
 A: Ti —×— A: Sr —△—
 A: Ca —△— A: Ba —□—
 A: Al (as chloride) —□—
 A: Mn (as chloride) —×—
 B: Mn (as sulfate) C: Na
 D: Al (as sulfate), K, P

それぞれの元素を添加した。この溶液について測定した結果を第14図に示した。

第14図からわかるように、マグネシウム、チタン、カルシウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、ランタン、ストロンチウム、バリウムは干渉の抑制効果を示す。硫酸マンガン、ナトリウムの抑制効果は、1,000 ppm共存してもわずかであり、硫酸アルミニウム、カリウム、リンはほとんど抑制効果を示していない。

3.5.2 炎中を通過させる光束の位置選定による干渉の抑制

鉄に対する干渉成分としての、硫酸マンガン、硫酸アルミニウム、ストロンチウム、くえん酸、酒石酸、硫酸の影響と、炎中を通過させる光束の位置について検討した結果を第15図に示した。

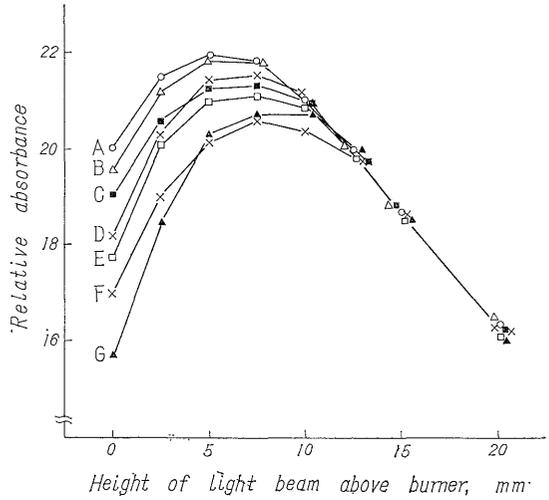


Fig. 15 Relations between the interference of the diverse elements and the height of light beam above burner

Fe: 2ppm
 A: HCl 0.12N
 B: H₂SO₄ 1.2 N
 C: Mn (as sulfate) 500ppm
 D: Tartaric acid 0.02M
 E: Citric acid 0.02M
 F: Al (as sulfate) 1,000ppm
 G: Sr (as nitrate) 1,000ppm

第15図から、炎の上部に光束を通過させることにより、ほとんどの干渉成分の影響が除かれることがわかる。

3.6 測定最適条件

以上の検討にもとづき、本装置による鉄の測定最適条件を第1表のように定めた。

3.7 合成試料による検討

けい酸塩岩石に通常含有される元素の種類と量を考慮して合成試料を作り、第1表に定めた条件で測定した結果を第2表に示した。

第2表からわかるように、鉄の添加量に対して回収率は100±3%以内にあり、きわめて良好な結果が得られた。

Table 1 Optimum condition for determination of iron

Wave length	2483.3 Å
Lamp current	15 mA
Slit width	0.18 mm
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
Height of light beam above burner	15 mm

Table 2 Experiments by the synthetic samples

Sample No.	Added Fe(ppm)	Coexist elements (ppm)									Found Fe (ppm)			
		Na	K	Mg	Ca	Ti	Mn	Al	P	Si	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HClO ₄
1	1.00	20	10	30	20	5	5	50	5	100	1.01	1.00	0.99	1.00
2	1.00	20	10	30	20	5	5	50	5	100	1.00	1.00	1.02	1.00
3	1.00	20	10	30	20	5	5	50	5	100	1.00	0.98	1.00	0.99
4	1.00	10	20	40	30	5	5	50	5	200	0.99	1.01	1.00	1.01
5	1.00	10	20	40	30	5	5	40	2	400	1.01	1.00	1.00	1.00
6	1.00	10	20	40	30	5	5	40	2	500	1.00	0.97	0.99	1.00
7	1.00	5	10	20	50	10	5	40	2	500	1.02	1.00	1.01	0.98
8	0.50	5	10	20	50	10	5	40	2	500	0.50	0.49	0.50	0.51
9	0.50	5	5	20	50	10	5	50	5	500	0.51	0.50	0.51	0.49
10	1.00	5	5	20	50	10	5	50	5	500	1.02	1.00	1.01	1.00
11	2.50	5	5	10	30	10	5	50	5	500	2.51	2.48	2.52	2.50
12	5.00	5	5	10	30	10	5	50	5	500	5.00	5.04	4.97	5.02

4. けい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中の鉄の定量

4.1 検量線の作製

塩酸性鉄標準溶液を希釈し、メスフラスコ(100ml)に鉄0~6ppmとなるように分取する。塩酸(1+1)2mlを加えて標線までうすめる。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。

4.2 けい酸塩岩石鉱物中の鉄の定量

4.2.1 アルカリ融解による方法

岩石粉末試料 0.1000g を白金るつぼ(25ml)にはかりとり、融解剤(Na₂CO₃+K₂CO₃) 2.0g とともに加熱融解する。室温まで冷却し、温水で溶かしてピーカー(100ml)にうつす。塩酸(1+1)20mlを徐々に加えて炭酸ガスを追出したのち、メスフラスコ(100ml)に入れて定容とする。鉄濃度に応じて0.1~5ppmとなるよう希釈し、第1表の測定条件で吸収を測定し、検量線より鉄含有量を求める。

4.2.2 ふつ化水素酸分解による方法

岩石粉末試料 0.1000g を白金ざら(100ml)にはかりとり、少量の水でうすめる。過塩素酸 10ml とふつ化水素酸 5ml を加え砂浴上で加熱し蒸発乾固する。塩酸(1+1)10mlを加えて内容物を完全に溶かし、メスフラスコ(100ml)に入れて定容とする。鉄濃度に応じて0.1~5ppmとなるよう希釈し、第1表の測定条件で吸収を測定し、検量線より鉄含有量を求める。

4.3 陸水中の鉄の定量

試料水をよく振とうして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25mlをピペットで分取し、ピーカー(100ml)に入れる。塩酸(1+1)1mlを加えて煮沸し、不溶性の鉄を溶かす。室温まで冷却し、メスフラスコ(50ml)に入れ標線までうすめる。第1表の測定条件で吸収を測定し、検量線より鉄含有量を求める。

4.4 定量結果

実際のけい酸塩岩石ならびに陸水試料中の鉄を定量し

Table 3 Analytical results of iron in silicate rocks (Fe%)

Method	Sample	1 (Kibushi-clay)	2 (Granite)	3 (Andesite)	4 (Andesite)	5 (Basalt)
Atomic Absorption	A	0.51	1.52	2.62	8.24	10.78
	B	0.50	1.51	2.53	8.22	10.86
	C	0.52	1.49	2.55	8.26	10.83
Colorimetry ¹⁾		0.52	1.48	2.56	8.20	10.85
Volumetry ²⁾		0.55	1.45	2.71	8.38	11.02

A: HF-HClO₄ decomposition

B: La 500ppm } [Na₂CO₃+K₂CO₃] fusion

C: -

1) O-phenanthroline spectrophotometric method

2) KMnO₄ volumetric method; Analyst: Teiko OMORI (Geological Survey of Japan)

Table 4 Analytical results of iron in water (Fe ppm)

Method	Sample*	1	2	3	4	5
Atomic Absorption {		0.14	0.47	1.31	2.70	4.00
		0.13	0.50	1.31	2.66	4.03
Colorimetric ¹⁾		0.16	0.50	1.33	2.64	3.98

* Groundwater (Aso-gun, Kumamoto-ken)

1) O-phenanthroline spectrophotometric method

た結果を他の方法と比較して、第3表および第4表に示した。

これらの表からわかるように、けい酸塩岩石および陸水試料とも鉄含有量の多少にかかわらず精度よく定量できる。

5. 干渉機構の解明

本実験で検討した干渉現象について、その機構を解明するため、分光的な干渉、物理的な干渉、化学的な干渉に分けて考察する。

5.1 分光的な干渉

輻射線干渉と呼ばれ、測定に用いるスペクトル線が完全に単離されないために生ずる。

この種の干渉としては、KINSON, K. ら (1963) により陰極ランプに封入されるガスのスペクトル線によるものが報告され、また、ROBIFON, J. W. ら (1963) により、炎中で生成する OH 基による影響が報告されている。

干渉の原因が、中空陰極ランプなど装置的なものであるならば、すべて同一条件で実験するかがり影響はないと考えられる。炎中で生成する OH 基の吸収帯領域は、2800~2860Å および 3060~3200Å にあるため、鉄2483.3 Å には影響しないと考えられる。また鉄に対するけい素の干渉は、分析波長を変えても影響を受けないことなどから分光的な干渉ではないと思われる。

5.2 物理的な干渉

この種の干渉は、炎中への被検元素の導入速度が変動する場合に起る。また、DAVID, D. J. (1961) により、高濃度塩溶液を噴霧した場合に、炎中で光源からの光束を遮ぎり、見掛けの吸収が生ずる場合があるとの報告がなされている。

被検元素の導入速度については、本実験で使用したすべての溶液について検討した。その結果、高濃度酸溶液、有機溶媒、硫酸アルミニウム (800ppm 以上) の場合に試料溶液吸入量の減少がみられたが、その他の溶液では変化はみられなかった。

高濃度塩溶液による見掛けの吸収は、正確な値よりも

高い吸収を与える場合の説明であり、吸収の減少は説明できない。

5.3 化学的な干渉

化学的な干渉として、武内ら (1964) および中並ら (1966) の著書には、次のようにのべられている。

- (a) 炎中での被検元素のイオン化
- (b) 炎中での酸化物の生成
- (c) 難揮発性化合物の生成

(a)はイオン化電圧が6eV、あるいはそれ以下の元素の場合に炎中でイオン化が起り、吸収を減少させるというものである。この現象は高温の炎を用いた場合にいちじるしく、よりイオン化しやすい元素の添加によつて除かれるとされている。

鉄のイオン化電圧は、7.896eVであり、鉄に対するけい素の干渉は、ナトリウムまたはカリウムが1,000ppm 共存しても完全には除かれなことから、イオン化による干渉とは思われない。

(b)けい素の存在によつて、炎中で鉄が酸化物になりやすいことが考えられる。しかしながら、けい素量が200ppm以上となつても干渉の程度に変化がないことや、酸化炎よりも還元炎において干渉が大きいことなどから、適切な説明とは思われない。

(c)は、試料溶液中において生成する難揮発性化合物が、炎中でじゅう分に解離せず、原子吸光分析に関与する基底状態の原子が少なくなるというものである。

本実験からも、

- (1) 溶液中で鉄と安定な錯イオンを形成するくえん酸、酒石酸の干渉がある。
- (2) けい素の干渉は、イオン状のものの影響が大きい。
- (3) 炎の上部では、ほとんどの干渉が除かれる。

などのことがわかり、溶液中で生成する難解離性化合物が、炎の下部ではじゅう分に解離しないため、吸収が起らないものと思われる。

難解離性化合物の安定性について、干渉成分と被検成分によつて生成することが考えられる塩の融点、生成熱などが、MENJIES, A. C. (1960) によつて指摘され、西

Table 5 Melting point and heat of formation¹⁾

Salt	Melting point (°C)	ΔHf° (Kcal/mol)	State	Salt	Melting point (°C)	ΔHf° (Kcal/mol)	State
FeCl ₂		- 81.5	c	FeSiO ₃	1550	-254.6 ²⁾	c
FeCl ₃	282	- 96.8	c	Fe ₂ SiO ₄		-343.7	c
MnCl ₂	650	-115.3	c	MnSiO ₃	1323	-302.5	c
AlCl ₃	190	-166.2	c	MgSiO ₃	1557 d.	-357.9	c
FeSO ₄		-220.5	c	BaSiO ₃	1604	-359.5	c
MnSO ₄	700	-254.2	c	SrSiO ₃	1580	-363.2*	f
H ₃ PO ₄		-306.2	c	CaSiO ₃	1540	-377.4	c
Al ₂ (SO ₄) ₃	d.770	-714.5*	c	Al ₂ Si ₂ O ₇		-767.5*	c

ΔHf° : Standard heat of formation at 25°C. (*18°C)

c : crystalline f : fused d : dissolve

1) Hodgman, C. D. et al. (1961~1962)

2) ed. by Japan Chem. Soc. (1958). (Japanese)

村ら (1967) はマグネシウムの干渉成分について考察している。本実験で用いた塩およびこれらの共存によつて生成することが考えられる塩の融点, 生成熱を第5表に示した。第5表より,

- 鉄, マンガン, アルミニウムとも塩化物にくらべ硫酸塩の生成熱は大きい。
- マグネシウム, バリウム, ストロンチウム, カルシウム, アルミニウムのけい酸塩は, けい酸鉄にくらべ生成熱が大きい。
- 鉄 2ppm, けい素 200ppm という量的関係からみて, 溶液中で FeSiO₃ が生成すると仮定すれば, けい素の干渉を抑制しなかつた, リン酸, 硫酸アルミニウムの生成熱はけい酸鉄よりも大きい。

などのことがわかる。その結果, 一般に硫酸塩は, 塩化物にくらべ炎中で熱解離しにくいことが推察される。干渉抑制のために用いる元素としては, 干渉成分とより安定な化合物を生成するものがぞましい。また, 炎の上部に光束を通過させることにより, 干渉が少なくなる現象については, 炎の下部で解離しなかつた化合物が, じゅう分に解離するためと推察する。

6. 結 言

原子吸光分光分析法による鉄の定量について検討し, けい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中の鉄を共存する他成分の分離を行なうことなく, 迅速, かつ正確に定量することができた。

本実験を行なうにあたり, いろいろと有益な御助言をいただいた東京理科大学浜田修一博士に厚く御礼申し上げます。また終始暖かい御理解と御指導をいただいた後藤準次技官をはじめとする化学課の方々に厚く御礼申し上げます。

げる。

文 献

- ABBEY, S. (1967) : Analysis of rocks and minerals by atomic absorption spectroscopy Part 1. Determination of magnesium, lithium, zinc and iron, *Geological Survey of Canada, Paper* 67-37.
- AHRENS, L. H. (1955) : "Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates", p. 104~108. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc.)
- ALLAN, J. E. (1961) : Use of organic solvents in atomic absorption spectrophotometry, *Spectrochim. Acta*, vol. 17, p. 467~473.
- 厚谷郁夫 (1965) : 原子吸光分光分析法によるアルミニウム地金およびアルミニウム合金中の微量鉄の定量, 分化, vol. 14, p. 592~597
- BILLINGS, G. K. & ADAMS, J. A. S. (1964) : The analysis of geological materials by atomic absorption spectrometry, *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 2~3, p. 65~71.
- BUTLER, L. R. P. & DENIS BRINK, (1963) : The determination of magnesium, calcium, potassium, sodium, copper and iron in water samples by atomic absorption spectroscopy, *S. African Ind. Chemist*, vol. 17, p. 152~156.
- DAVID, D. J. (1961) : The determination of molybdenum by atomic absorption spectrophotometry, *Analyst*, vol. 86, p. 730~740.
- ELWELL, W. T. & GIDLEY, J. A. F. (1961) : "Atomic-absorption Spectrophotometry", p. 81~82.

(Pergamon Press)

- HODGMAN, C. D., et al. (1961~1962) : Handbook of Chemistry and Physics, 43rd., p. 526~1915. (The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio)
- 岩崎岩次 (1937) : 本邦火山岩の平均化学組成, 日化., vol. 58, p. 339~353
- 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
- 岩崎岩次・小山忠四郎 (1958) : 岩石鉱物の化学分析, “実験化学講座(14)地球化学”, p. 307~311, (丸善)
- KINSON, K., HODGES, R. J. & BELCHER, C. B. (1963) : The determination of chromium in low-alloy irons and steels by atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta*, vol. 29, p. 134~138.
- LANGMYHR, F. J. & PAUS, P. E. (1968) : The analysis inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique Part 1. The analysis of silicate rocks, *Anal. Chem. Acta*, vol. 43, p. 397~408.
- MAVRODINEANU, R. (1961) : Flame characteristics and emission, *Spectrochim. Acta*, vol. 17, p. 1016~1042.
- MENJIES, A. C. (1960) : A study of atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim.*, vol. 32, p. 898~904.
- 中埜邦夫・高田健夫 (1966) : 原子吸光分析 “実験化学講座(続7)分析化学の反応と新技術”, p. 479~483, (丸善)
- 樽谷俊和 (1956) : 水中におけるけい酸に関する研究(第2報) けい酸コロイドの生成と平衡値について, 日化., vol. 77, p. 1721~1727
- 日本化学会編 (1958) : “化学便覧”, p. 773. (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
- 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.
- ROBINSON, J. W. & KEVAN, L. J. (1963) : Further observations in atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, vol. 28, p. 170~175.
- SLAVIN, W (1965) : The application of atomic absorption spectroscopy to geochemical prospecting and mining, *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 4, p. 243~254.
- 武内次夫・鈴木正己 (1964) : “原子吸光分光分析法”, p. 51~54. (南江堂)