

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*

寺島 滋**

Determination of Cobalt, Chromium, Copper, Lithium, Nickel, Lead, Strontium
and Zinc in Silicates by Atomic Absorption Spectrophotometry

By

Shigeru TERASHIMA

Abstract

The optimum conditions were settled for the determination of cobalt, chromium, copper, lithium, nickel, lead, strontium and zinc by atomic absorption spectrophotometry.

The sample was decomposed with a mixture of HF and HClO₄ and dissolved by HCl. But chromium was determined by alkali carbonate fusion.

The molecular absorption for determination of cobalt, nickel, lead and zinc by aluminum, calcium, and iron etc. was eliminated by adding calcium to standards. Strontium was determined by adding lanthanum to samples and standards. Lithium was determined by adding calcium to standards. Copper was determined directly from the sample solution.

The results obtained from eight elements in various silicates standard samples agreed well with those by other methods.

要 旨

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, 亜鉛の定量について, 測定条件, 無機酸および共存成分の影響, 試料溶液の調製法などについて検討した。

クロムを除く各種成分の試料溶液はふっ化水素酸と過塩素酸で試料を分解し, 希塩酸で溶かして調製した。クロムは試料を炭酸アルカリで融解して定量した。

銅に対する共存成分の影響はほとんどなく, 試料溶液より直接定量できた。微量のコバルト, ニッケル, 鉛, 亜鉛の定量では, アルミニウム, 鉄, カルシウムなどによる見かけの吸収が認められた。また, リチウムに対しては多くの成分が高濃度で負の偏差を与えたが, これらの干渉は標準溶液にカルシウムを添加することにより補正できた。

各種岩石標準試料中の上記8成分を定量し, 精度, 迅速性とも満足しうる結果を得た。

1. 緒 言

原子吸光分析法によるけい酸塩中微量成分の定量につ

* 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3報)

** 技術部

いては, 名倉ら (1968) によるコバルト, ニッケル, 鉛, 銅; STONE, M. ら (1969) によるリチウム; BELT, G.B. (1964) による銅, 亜鉛; TRENT, D.J. ら (1964) によるストロンチウムなどの報告がある。これらの報告ではそれぞれ試料溶液の調製法が異なるため, 同一溶液による各種成分の定量はできない。また, 微量のコバルト, ニッケル, 鉛, 亜鉛の定量では高濃度の共存成分による見かけの吸収 (以下分子吸収 “molecular absorption” という) が認められる。この抑制法として, 溶媒抽出による共存成分との分離などが行なわれているが, 迅速定量には適さない。

本実験では, 標準溶液にカルシウムを添加して分子吸収を補正する方法を検討し良好な結果を得た。原子吸光分析法における無機酸, 共存成分の影響の有無を簡単な熱力学の計算により推定する方法をのべた (寺島, 1970) が, 本実験においてもこれを裏付ける結果が得られた。けい酸塩中クロムの定量法についての詳細な報告はほとんどみられないが, 種々検討し良好な結果を得たので合わせて報告する。

本実験をおこなうにあたり, 岩石標準資料を提供していただいた地球化学課安藤厚技官ならびに種々有益な助言をいただいた化学課の方々に厚く謝意を表する次第である。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

コバルト, クロム, 銅, ニッケル, 鉛標準溶液: 純金属 (99.98%以上) を王水に溶かしたのち水で希釈し, それぞれの金属について 1 mg/ml の溶液とした。

リチウム標準溶液: 塩化リチウム (LiCl) を水に溶かし, リチウム 1 mg/ml の溶液とした。

ストロンチウム, 亜鉛標準溶液: 炭酸ストロンチウム (SrCO₃), 金属亜鉛を希塩酸に溶かし, それぞれの金属について 1 mg/ml の溶液とした。

アルミニウム: ジョンソンマッセイ社の金属アルミニウム (99.99%以上) を希塩酸で溶解し, アルミニウム 10 mg/ml の溶液とした。

カルシウム: ジョンソンマッセイ社の分光分析用標準炭酸カルシウム (CaCO₃) を希塩酸に溶かし, カルシウム 10 mg/ml の溶液とした。

鉄: 金属鉄(99.95%以上) を希塩酸で溶解したのちメチルイソブチルケトンで抽出精製し, 鉄 10 mg/ml の溶液とした。

ランタン: 酸化ランタン (La₂O₃) を希塩酸で溶かし, ランタン 50 mg/ml の溶液とした。その他の試薬は前報 (寺島, 1970) に準じた。

2.2 装置

日立 207型原子吸光分析装置を使用し, 光源はコバルト, ニッケルリチウム (ウェスチングハウス社製, 単元素用), 銅, クロム, 鉛, ストロンチウム, 亜鉛 (日立製, 銅-クロムのみ2元素用) の中空陰極ランプを使用した。空気-アセチレンフレイム, 100×0.5mmの水冷式スロットバーナーを使用した。

3. 実験および結果と考察

3.1 測定条件

3.1.1 アセチレン流量の影響

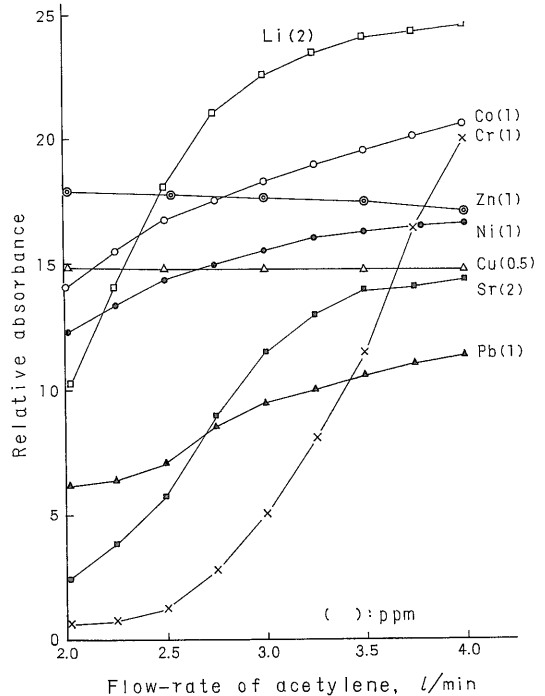
各種成分について他の測定条件を一定にし, アセチレン流量を変化させて吸収との関係を検討し, 結果を第1図に示した。

第1図からわかるように, 銅, 亜鉛をのぞきいずれもアセチレン流量の増加にしたがって吸収が増加する。

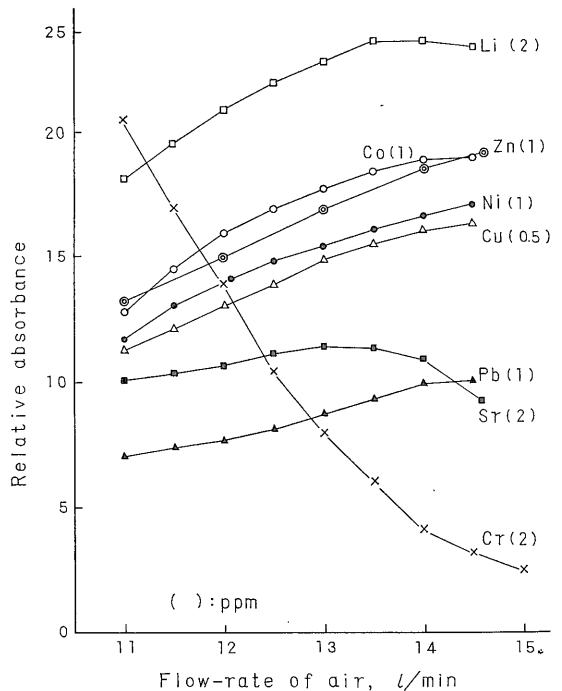
3.1.2 空気流量の影響

他の条件を一定にし, 空気流量を変化させて吸収との関係を検討し, 結果を第2図に示した。

第2図からわかるように, コバルト, 亜鉛, ニッケル, 銅, 鉛は空気流量が増加するにしたがって吸収も増加す

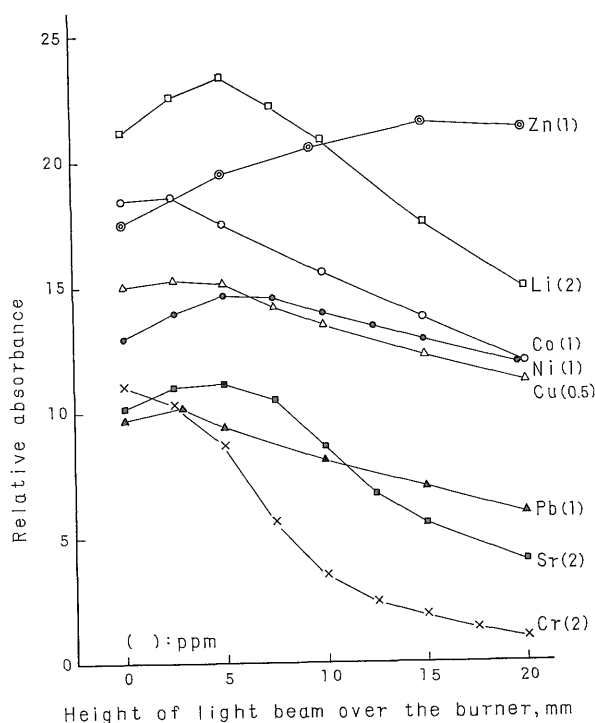


第1図 アセチレン流量の影響
Effect of flow-rate of acetylene
Flow-rate of air: 13 l/min



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

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 (寺島 滋)



第3図 光束の高さの影響
Effect of height of light beam over the burner
Flow-rate of acetylene: 3 l/min
Flow-rate of air: 13 l/min

第1表 測定最適条件
Optimum analysis conditions

	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Sr	Zn
Wavelength (Å)	2,407	3,579	3,248	6,708	2,320	2,170	4,607	2,139
Lamp current (mA)	8	8	8	7	8	8	8	8
Slit width (mm)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
Height of light beam above burner (mm)	5	5	5	5	5	15	5	5
Flow-rate of acetylene* (l/min)	3.5	3.5	3.5	3.0	3.5	3.5	3.5	2.5
Flow-rate of air** (l/min)	14	13	14	13	14	14	13	13

*Pressure: 0.5 kg/cm² **Pressure: 1.8 kg/cm²

る。ストロンチウム、リチウムは空気流量 13~14 l/min でもっとも高い吸収を示し、クロムは空気流量の増加にしたがって吸収は減少する。

3.1.3 バーナー上の光束の高さの影響

他の条件を一定とし、バーナー上の光束の高さと吸収の関係を検討し、結果を第3図に示した。

第3図からわかるように、ほとんどの成分がバーナー上の光束の高さ 2.5~5 mm で最高感度を示すが、亜鉛

は約 15 mm、クロムはフレームの最下部で高い吸収が得られた。

以上の結果と、ノイズおよび共存成分の影響を少なくし、かつ高感度を得ることを考慮し、各種成分の測定最適条件を第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

各種成分に対する塩酸、硝酸、硫酸の影響について検

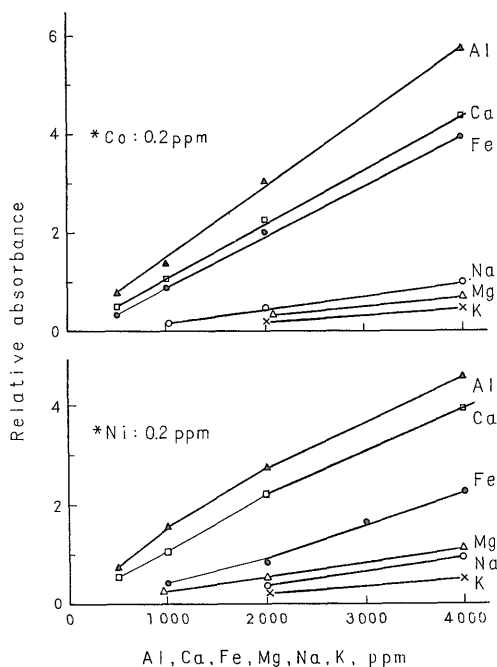
第2表 酸の影響

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

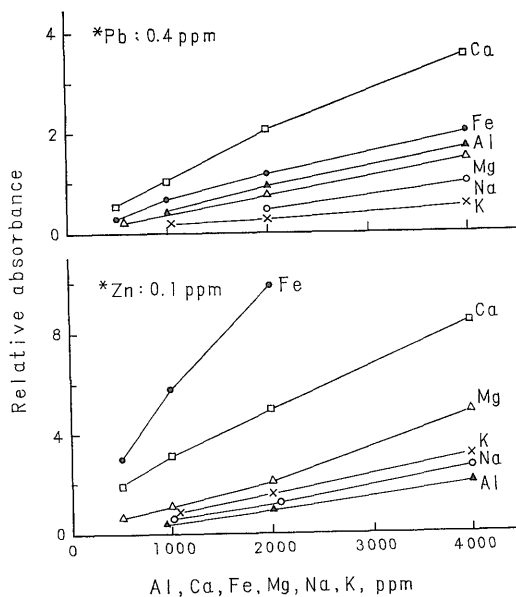
	Co(2)	Cr**(2)	Cu(2)	Li(2)	Ni(2)	Pb(2)	Sr(4)	Zn(1)
HCl(N)	0.06	0	0	0	0	0	0	0
	0.12	0	-8	0	-2	0	-2	0
	0.30	0	-15	0	-8	-2	-9	0
	0.60	-1	-20	-1	-13	-4	-19	0
	1.20	-3	-22	-4	-26	-7	-34	-3
	2.40	-5	-19	-8	-42	-11	-54	-5
HNO ₃ (N)	0.06	0	0	0	0	0	0	0
	0.12	+1	-6	0	0	0	+2	0
	0.30	0	-15	0	0	-1	0	0
	0.60	0	-5	0	-1	-2	-2	0
	1.20	-3	-5	-1	-2	-5	-8	-2
	2.40	-9	-5	-3	-5	-10	-4	-13
H ₂ SO ₄ (N)	0.06	0	0	0	0	0	0	0
	0.12	0	0	0	0	-2	-1	+2
	0.30	0	0	-1	-1	-4	-2	0
	0.60	-1	-1	-2	-4	-3	-8	-3
	1.20	-4	-13	-5	-6	-7	-12	-7
	2.40	-12	-15	-13	-17	-13	-20	-13

*Standard solution was 0.06 N acidic.

(): ppm **C₂H₂: 3.5 l/min; Air: 12 l/min.



第4図 コバルト、ニッケルの分析線における分子吸収
Molecular absorption in cobalt and nickel lines
Co: 2407 Å Ni: 2320 Å



第5図 鉛、亜鉛の分析線における分子吸収
Molecular absorption in lead and zinc lines
Pb: 2170 Å Zn: 2139 Å

討し、第2表の結果を得た。この場合ブランクとしてそれぞれの酸溶液を噴霧して補正した。第2表の相対偏差は、各酸について0.06 Nの吸収を0として表示した。クロムをのぞき各成分とも高濃度の酸により負の偏差を受けるが、この原因としては単位時間あたりの溶液吸入量の減少および3.4でのべる難解離性化合物の生成が考えられる。クロムに対して塩酸は1.2 N、硝酸は0.3 Nがもっとも大きな負の偏差を与えている。

以下とくにごとわらないかぎり塩酸0.12~0.3 Nの範囲でおこなった。

3.3 共存成分の影響および干渉の抑制

3.3.1 分子吸収

原子吸光分析において、被測定元素がないにもかかわらず、共存する高濃度塩によって見かけの吸収が生ずることが知られている(BILLINGS, G.K., 1965)。この現象は光散乱(下村ら, 1970)あるいは分子吸収(ANGINO, E.E.ら, 1967)とよばれているが本報では後者の説にしたがって分子吸収(molecular absorption)という。

第1表の条件で、コバルト、ニッケル、鉛、亜鉛について検討した結果を第4~5図に示した。

第4~5図からわかるように、コバルト、ニッケルの分析線では、アルミニウム、カルシウム、鉄による吸収が大きく、鉛の分析線ではカルシウム、亜鉛の分析線では鉄、カルシウムによる吸収が大きい。また、これら

2成分以上共存させた場合、それぞれの濃度にほとんど比例して分子吸収も増加した。

分子吸収の抑制方法はいくつか知られている(下村ら, 1970)が、簡単でかつ検出感度を低下させない方法として、試料溶液に含まれるアルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、カリウム、ナトリウムの総量にほぼ等しいカルシウムを標準溶液に添加して補正する方法を検討し、良好な結果を得た。なお、銅の定量ではカルシウム、クロムの定量では試料の融解に用いるアルカリの影響を考慮する。リチウム、ストロンチウムの定量における分子吸収はほとんど無視できた。

3.3.2 共存イオンの影響と光束の高さの関係

ストロンチウム、リチウム、クロムに対するいくつかの共存イオンの影響とバーナー上の光束の高さの関係を検討し、第3表の結果を得た。

第3表からわかるように、ストロンチウムの定量では、高濃度のアルミニウムの影響をのぞいてフレームの上部で負の偏差は減少している。リチウムについてはフレームの上部でわずかに負の偏差を増加させるイオンと減少させるイオンとがあるが大きな差異は認められない。クロムに対する共存イオンの影響はフレームの上部で減少している。

これらのことから前報と同様フレームの上部では共存イオンの影響が少なくなる場合の多いことがわかる。

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

Elements**	Interfering ions (ppm)	Relative error, %			
		0*	5*	10*	15*
Sr	Li ⁺ (5000)	-25	-22	-18	-14
Sr	Mg ²⁺ (5000)	-27	-27	-24	-19
Sr	PO ₄ ³⁻ (289)	-26	-23	-13	-4
Sr	Ti ⁴⁺ (2)	-56	-55	-48	-40
Sr	Al ³⁺ (10)	-91	-91	-89	-87
Sr	Al ³⁺ (500)	-69	-64	-65	-68
Sr	SiO ₃ ²⁻ (130)	-60	-55	-46	-26
Li	Fe ³⁺ (3000)	-16	-15	-17	-20
Li	Mg ²⁺ (3000)	-16	-15	-16	-16
Li	Ca ²⁺ (3000)	-20	-21	-24	-24
Li	Al ³⁺ (5000)	-24	-23	-23	-21
Cr	Fe ³⁺ (3000)	-39	-35	-31	-24
Cr	Si ²⁺ (200)	-28	-27	-10	-7
Cr	Ti ⁴⁺ (500)	-57	-54	-40	-32

*Height of light beam over the burner (mm).

**Sr: 4 ppm; Li: 2 ppm; Cr: 2 ppm.

第 4 表 塩化アンモニウム, 硝酸アンモニウム, 酢酸の影響
Effect of NH_4Cl , NH_4NO_3 and CH_3COOH on absorbance*

		Co (2 ppm)	Cr (2 ppm)	Cu (2 ppm)	Ni (2 ppm)	Pb (2 ppm)
NH_4Cl (mol/l)	0.08	0	+ 3	0	0	0
	0.15	0	+ 2	+ 1	0	0
	0.38	0	- 2	+ 2	- 2	0
	0.75	- 2	- 5	0	- 4	0
NH_4NO_3 (mol/l)	0.04	0	0	0	0	0
	0.08	+ 1	- 1	+ 1	+ 2	0
	0.20	+ 1	- 3	+ 3	+ 3	- 1
	0.40	0	- 4	+ 2	0	- 4
CH_3COOH (mol/l)	0.70	+ 3	+ 6	+ 8	+ 4	0
	1.40	+ 4	+10	+ 9	+ 8	0
	3.50	+ 5	+ 8	+10	+ 9	0
	7.00	0	+ 6	+ 2	+ 4	- 6

*Relative error, %.

3.3.3 塩化アンモニウム, 硝酸アンモニウム, 酢酸の影響

コバルト, クロム, 銅, ニッケル, 鉛に対する塩化アンモニウム, 硝酸アンモニウム, 酢酸の影響について検討し, 第 4 表の結果を得た。アンモニウム塩の影響は少ないが, 酢酸は鉛以外の各成分に正の偏差を与えている。

3.3.4 コバルト

コバルト, クロム, 銅, ニッケル, 鉛をそれぞれ 2 ppm 含む溶液を作り, これに他成分の濃度を变化させて添加し, 共存成分の影響を検討した (第 5 表)。

第 5 表からわかるように多くの成分について, かなりの高濃度まで無視できる。けい酸塩中微量のコバルトの定量では分子吸収 (第 4 図) を考慮する必要がある。しかしながらコバルト含有量 500 ppm 以上ではほとんど無視できる程度であった。

3.3.5 クロム

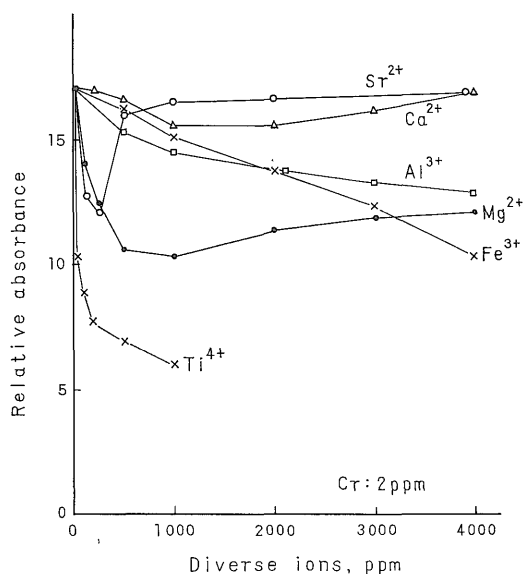
いくつかのイオンの影響を第 6 図に示した。この他にナトリウム, カリウム, マンガン, 亜鉛, リン酸がいずれも高濃度でわずかな負の偏差を与えた。これらの干渉はアセチレン流量を一定とし, 空気流量を増加させた場合

第 5 表 共存イオン
Effect of divers ions

Ions	Concentration (ppm)	Co(2ppm)		Cu(2 ppm)	
		R. e., %	T. c., ppm	R. e., %	
Na^+	50 to 4,000	0 to + 2	4,000	0 to 0	
K^+	50 " 4,000	0 " + 2	4,000	0 " 0	
Mg^{2+}	50 " 4,000	0 " + 3	3,000	0 " 0	
Ca^{2+}	50 " 4,000	0 " +10	400	0 " +1	
Sr^{2+}	50 " 4,000	0 " 0	4,000	0 " 0	
Fe^{3+}	50 " 5,000	0 " + 5	2,000	0 " -2	
Mn^{2+}	50 " 4,000	0 " + 2	4,000	0 " 0	
Al^{3+}	50 " 5,000	0 " + 6	1,000	0 " -4	
Ti^{4+}	50 " 1,000	0 " + 2	1,000	0 " 0	
SiO_3^{2-}	65 " 2,520	0 " -13	800	0 " 0	
BO_3^{3-}	160 " 16,000	0 " + 2	16,000	0 " 0	
PO_4^{3-}	58 " 6,350	0 " 0	6,350	0 " 0	

R. e.; Relative error T. c.; Concentration giving $\pm 2\%$ relative error.

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(寺島 滋)



第6図 クロムに対する共存成分の影響
Effect of diverse ions on the chromium absorbance
Flow-rate of acetylene: 3.5 l/min
Flow-rate of air: 12.0 l/min

に少なくなった。チタンの影響が大きい(第6図)がカルシウム 1,000 ppm を添加した場合に 500 ppm のチタンは全く影響しなかった。クロム 2 ppm, マグネシウム 1,000 ppm を共存させ、これにアルミニウムおよび鉄を添加した場合負の偏差は減少した。

これらの実験と岩石試料についての定量結果から、単独では負の偏差を与える成分も、2成分以上の共存で

の 影 響
on absorbance

無視できる程度の偏差になるものと思われる。また、BILLINGS (1965) によれば分子吸収はほとんどない。

3.3.6 銅

第5表からわかるように多くのイオンの影響が無視できる。けい酸塩の分析では分子吸収も無視できるが、多量のカルシウムを含む試料では考慮する必要がある。

3.3.7 リチウム

リチウム 2 ppm, 亜鉛 1 ppm, ストロンチウム 4 ppm を含む溶液を作り、これに他成分の濃度を变化させて添加し、共存イオンの影響を検討した(第6表)。

第6表からわかるように、リチウムに対してはほとんどのイオンが高濃度で負の偏差を与える。塩化物にくらべ硝酸塩の影響はわずかに少ない。これらの干渉を抑制するため1%ランタン溶液として測定したがわずかな効果しか得られなかった。試料溶液の希釈によって、無視できる程度の偏差にはなったが、しかし必要な感度が得にくく、操作が複雑になるので標準溶液にカルシウムを添加して補正する方法を検討し、良好な結果を得た。

リチウムに対するいくつかの有機酸および酢酸塩の影響を第7図に示した。酢酸はわずかに正の偏差を与えるが、他はいずれも高濃度では負の偏差を与えている。

3.3.8 ニッケル

第5表からわかるように多くの成分についてかなりの濃度まで無視できる。けい酸塩中微量のニッケルを定量する場合分子吸収(第4図)を抑制する必要がある。しかしながらニッケル含有量 200 ppm 以上ではほとんど無視できる程度であった。

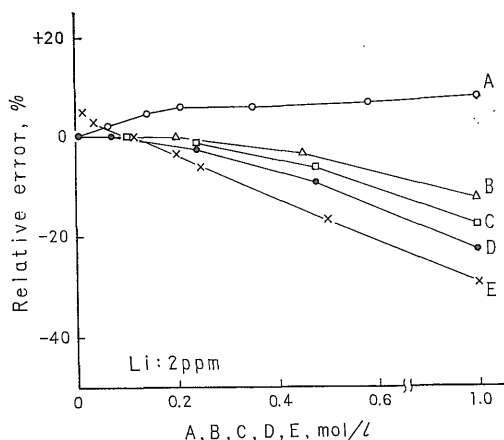
T. c., ppm	Ni(2 ppm)		Pb(2 ppm)	
	R. e., %	T. c., ppm	R. e., %	T. c., ppm
4,000	0 to + 1	4,000	0 to + 1	4,000
4,000	0 " + 1	4,000	0 " + 2	4,000
4,000	0 " + 3	3,000	0 " + 3	3,000
4,000	0 " + 9	1,000	0 " +11	500
4,000	0 " + 5	2,000	0 " + 9	1,000
5,000	0 " + 4	2,000	0 " + 5	1,000
4,000	0 " + 2	4,000	0 " + 5	2,000
3,000	0 " + 6	2,000	0 " + 4	1,000
1,000	0 " + 1	1,000	0 " 0	1,000
2,520	0 " 0	2,520	0 " 0	2,520
16,000	0 " 0	16,000	0 " + 2	16,000
6,350	0 " + 1	6,350	0 " 0	6,350

第6表 リチウムおよび亜鉛に対する共存イオンの影響

Effect of diverse ions on lithium and zinc absorbance

Ions	Concentration (ppm)	Li(2 ppm)		Zn(1 ppm)	
		R. e., %	T. c., ppm	R. e., %	T. c., ppm
Li ⁺	20 to 5,000	—	—	0 to +20	500
Na ⁺	20 " 5,000	0 to -13	1,000	0 " +2	5,000
K ⁺	20 " 5,000	0 " -10	800	0 " +1	5,000
Mg ²⁺	20 " 5,000	0 " -22	500	0 " +2	5,000
Ca ²⁺	20 " 5,000	0 " -23	500	0 " +10	500
Sr ²⁺	20 " 5,000	0 " -13	1,000	0 " +7	1,000
Ba ²⁺	20 " 5,000	0 " -16	1,000	0 " +2	5,000
La ³⁺	100 " 10,000	+2 " -9	3,000	0 " 0	10,000
Fe ³⁺	20 " 5,000	0 " -23	400	0 " +5	3,000
Mn ²⁺	20 " 3,000	0 " -11	1,000	0 " 0	3,000
Al ³⁺	10 " 5,000	0 " -21	400	0 " -8	2,000
Ti ⁴⁺	20 " 2,000	0 " -2	2,000	0 " 0	2,000
SiO ₃ ²⁺	26 " 2,520	0 " -10	500	0 " 0	2,520
BO ₃ ³⁺	160 " 16,000	0 " -12	4,800	0 " 0	16,000
PO ₄ ³⁺	58 " 6,350	0 " -6	2,310	0 " 0	6,350
Na ⁺ *	20 " 5,000	+1 " -8	3,000	0 " +2	5,000
K ⁺ *	20 " 5,000	+1 " -7	3,000	0 " +2	5,000
Mg ²⁺ *	20 " 5,000	0 " -14	1,000	0 " 0	5,000
Ca ²⁺ *	20 " 5,000	-1 " -16	500	0 " +5	3,000
Fe ³⁺ *	20 " 3,000	0 " -14	500	0 " +6	1,000
Al ²⁺ *	20 " 5,000	0 " -11	1,000	0 " -11	3,000

*Nitrate (HNO₃; 0.12 N) R.e.; T.c.: See notes in table V.



第7図 リチウムに対する有機酸および酢酸塩の影響
Effect of organic acids and acetates on lithium absorbance

- A: Acetic acid
- B: Ammonium acetate
- C: Tartaric acid
- D: Citric acid
- E: Sodium acetate

3.3.9 鉛

多くの成分についてかなりの濃度まで無視できる (第5表)。けい酸塩中微量鉛の定量では分子吸収 (第5図) を抑制する必要がある。しかしながら鉛含有量 500 ppm 以上ではほとんど無視できる程度であった。

鉛の分析線のうち2170Åがもっとも高い感度を示したのでこれを使用した。鉛含有量の多い場合2833Åを使用することもでき、この方がノイズが少なかった。

3.3.10 ストロンチウム

ストロンチウム 4 ppm に対する各種イオンの影響を第7表および第8~9図に示した。

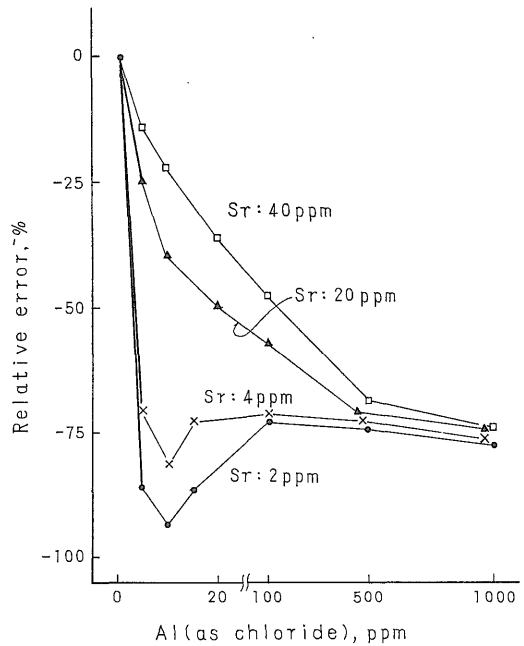
第8図からわかるように、チタン、アルミニウム (硝酸塩, 硫酸塩) が 10 ppm 以上共存すると吸収はほとんど消失する。塩化アルミニウムは前報でのべたカルシウムに対する影響とほとんど同様である (第9図)。その他の成分は、低濃度で正、高濃度では負の偏差を与えるものが多い (第7表)。

ストロンチウムに対する各種イオンの影響はランタ

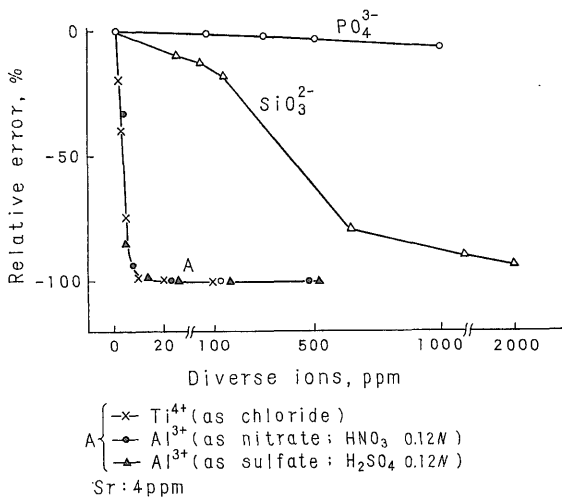
第7表 ストロンチウムに対する共存イオンの影響
Effect of diverse ions on strontium absorbance (Relative error, %)

Ions	Concentration (ppm)					
	20	100	500	1,000	3,000	5,000
Li ⁺	+ 8	+13	+11	+ 6	- 5	-14
Na ⁺	+ 7	+13	+12	+ 5	0	- 5
K ⁺	+12	+13	+13	+11	+ 6	0
Mg ²⁺	0	0	- 1	- 4	-12	-19
Ca ²⁺	+ 2	+ 4	0	- 5	-23	-32
Ba ²⁺	+16	+18	+15	0	- 5	- 8
La ³⁺	-	+ 4	+ 6	+ 9	+ 4	0
Fe ³⁺	+ 5	+ 5	0	- 3	-15	-19
Mn ²⁺	+ 5	+ 3	+ 2	0	- 4	-
BO ₃ ³⁻	-	+ 2	+ 5	+ 5	+ 3	+ 2
Na ⁺ *	+10	+12	+11	+11	+ 8	+ 6
K ⁺ *	+11	+12	+13	+11	+10	+ 7
Mg ²⁺ *	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	- 2	- 3
Ca ²⁺ *	+ 1	0	- 2	- 7	-24	-29
Fe ³⁺ *	+ 2	+ 2	- 2	- 4	-11	-

Sr: 4 ppm *Nitrate (HNO₃ 0.12 N)



第9図 ストロンチウムに対するアルミニウムの影響
Effect of aluminum on strontium absorbance



第8図 ストロンチウムに対する共存イオンの影響
Effect of diverse ions on strontium absorbance

第8表 ランタン1%溶液におけるストロンチウムに対する共存イオンの影響
Effect of diverse ions in the presence of 1% lanthanum on the absorbance with strontium

Ions	Concentration (ppm)	R. e., %	T. c., ppm
Na ⁺	100 to 5,000	0 to - 8	2,000
K ⁺	100 " 5,000	0 " - 8	2,000
Mg ²⁺	100 " 5,000	0 " -20	1,000
Ca ²⁺	100 " 5,000	0 " -25	500
Fe ³⁺	100 " 5,000	0 " -23	400
Mn ²⁺	100 " 2,000	0 " - 6	1,000
Al ³⁺	100 " 5,000	0 " -37	400
Ti ⁴⁺	20 " 2,000	0 " -11	500
SiO ₃ ²⁻	26 " 5,000	0 " -47	380
PO ₄ ³⁻	289 " 6,350	0 " -51	1,000

Sr: 4 ppm R.e.; T.c.: See notes in table V.

ンで抑制した(第8表)。第8表からわかるように1%ランタン溶液でも高濃度の共存イオンは負の偏差を与える。したがって測定時に試料溶液を適度に希釈する必要がある。

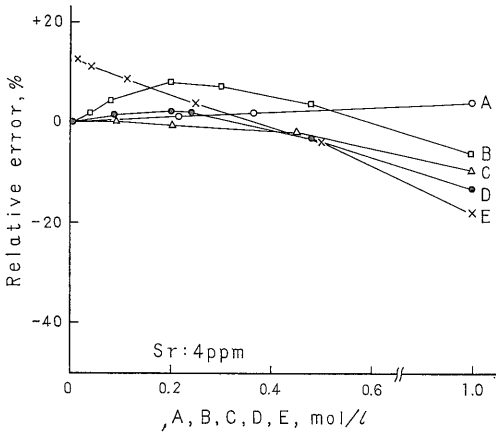
ストロンチウムに対するいくつかの有機酸と酢酸塩の影響を第10図に示した。酢酸はわずかに正の偏差を与

え、その他は低濃度で正、高濃度で負の偏差を与えるものが多い。

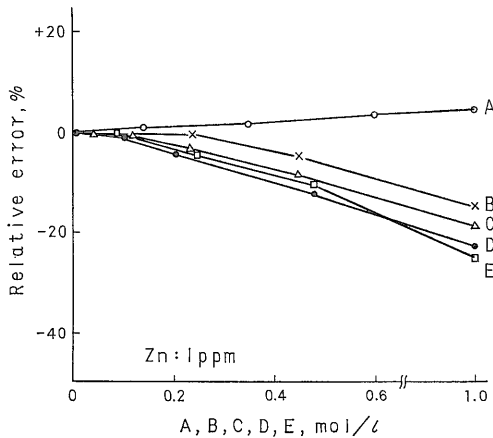
ストロンチウムの原子吸光分析については、田中ら(1968)が詳細な報告をおこなっている。

3.3.11 亜鉛

第6表からわかるように多くの成分がかなりの高濃度



第10図 ストロンチウムに対する有機酸および酢酸塩の影響
Effect of organic acids and acetates on strontium absorbance
A: Acetic acid
B: Tartaric acid
C: Ammonium acetate
D: Citric acid
E: Sodium acetate



第11図 亜鉛に対する有機酸および酢酸塩の影響
Effect of organic acids and acetates on zinc absorbance
A: Acetic acid
B: Ammonium acetate
C: Sodium acetate
D: Tartaric acid
E: Citric acid

まで無視できる。アルミニウムがわずかに負の偏差を与えているが、これは分子吸収 (第5図) による正の偏差に比べ化学的干渉による負の偏差が大きいためと思われる。けい酸塩中微量亜鉛の定量では分子吸収 (第5図) を考慮する必要があるが、亜鉛含有量の多い試料では無視できるものと思われる。

空気-水素フレイム, 全噴霧バーナーによる今井

(1967) の報告では多くの成分が負の偏差を与えているので、亜鉛の定量には空気-アセチレンフレイムが適当と思われる。

亜鉛に対するいくつかの有機酸および酢酸塩の影響を第11図に示した。酢酸がわずかに正の偏差を与えるが、その他はいずれも高濃度で負の偏差を与えている。

3.4 難解離性化合物の安定性

難解離性化合物の生成による負の干渉の有無は、生成すると思われる塩がフレイム中で解離し、原子蒸気を生ずるために必要な温度 ($T_{AG=0}$) を求めることにより推定できることは前報で述べた。前報と同様な方法で求めたいくつかの塩の $T_{AG=0}$ を第9表に示した。

第2表からわかるように、リチウム、ストロンチウムに対して塩酸が大きな負の偏差を与えているが、第9表によればこれらの塩化物の $T_{AG=0}$ は他に比べて高い。また、ストロンチウムに対してリン酸、けい酸は負の偏差を与えているが、これらの塩の $T_{AG=0}$ も高い。したがってこれらの塩はフレイム中で解離しにくいものと思われる。

第9表 標準エンタルピーとエントロピー
Standard heat of formation and entropy*

Substance	State	ΔH_f° (Kcal/mol)	S° (cal/deg. mol)	$T_{AG=0}$ (°K)
CoCl ₂	c	-77.8	25.4	2,528
CoSO ₄	c	-207.5	27.1	2,377
CuCl ₂ **	c	-52.3	26.8	2,021
CuSO ₄	c	-184.0	27.1	2,115
LiCl	aq	-106.58	16.6	3,326
LiNO ₃ **	aq	-115.926	38.4	1,679
Li ₂ SO ₄	aq	-350.01	10.9	2,468
NiCl ₂	c	-75.5	25.6	2,485
NiSO ₄	c	-213.0	18.6	2,256
PbCl ₂	c	-85.85	32.6	2,112
PbSO ₄	c	-219.5	35.2	2,204
SrCl ₂	aq	-210.43	16.9	3,297
Sr(NO ₃) ₂	aq	-229.02	60.06	1,564
Sr ₃ (PO ₄) ₂ **	c	-987.3	70	3,899
SrSiO ₃ **	c	-371.2	22.5	3,821
SrSO ₄	aq	-347.38	-5.3	2,407
ZnCl ₂	c	-99.4	25.9	1,983
ZnSO ₄	c	-233.88	29.8	2,169

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

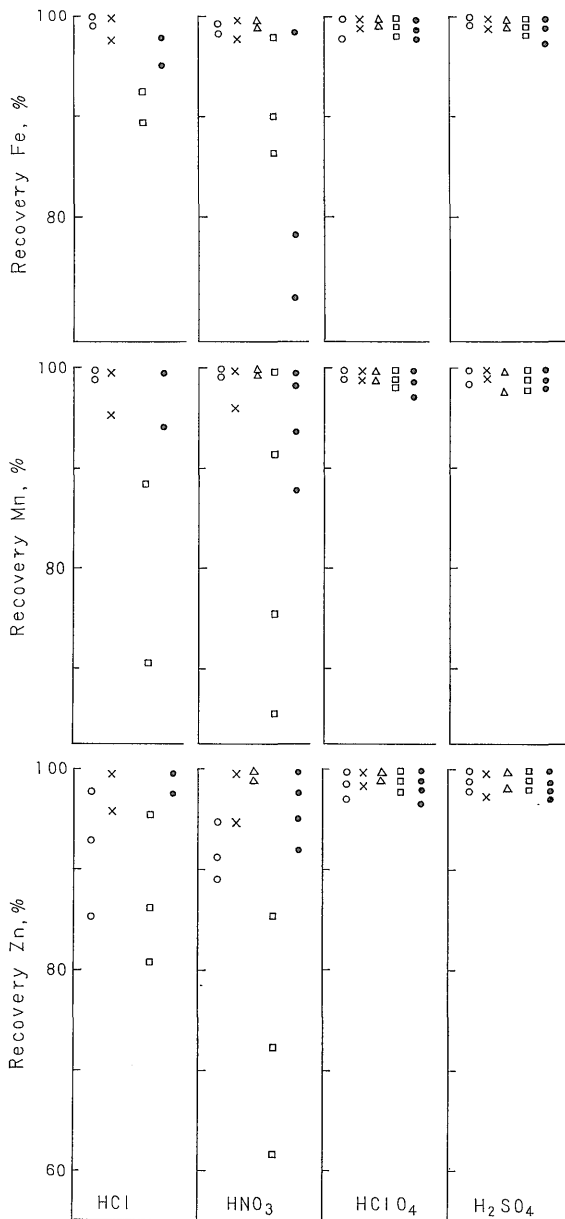
S° : Standard entropy at 25°C.

c: Crystalline aq: Aqueous $T_{AG=0} = \Delta H / \Delta S^{***}$

*Hodgman, C. D. et al. (1961-1962)

**Garrels, R. M. et al. (1965).

***Terashima (1970).



	Fe %	Mn %	Zn ppm
○ : Quartz Diorite	3.6	0.06	145
× : Dacite	6.5	0.13	110
△ : Zinc Ore	11.6	0.22	53.5%
□ : Granodiorite	1.5	0.05	35
● : Basalt	5.6	0.13	83

(400 ± 10°C; Sand bath)

第12図 試料の分解に使用する酸の影響
Effect of acids on sample decomposition

3.5 試料の分解に用いる酸の選定

岩石試料を酸分解する場合, 亜鉛などいくつかの成分の揮散が指摘されている (MAXWELL, J.A., 1968)。鉄, マンガン, 亜鉛含有量既知の5種試料について次の実験をおこなった。

試料 0.2g を4コ of 白金ルツボにはかりとり, 少量の水でうるおし, 塩酸 (1 + 1) 5ml, 硝酸 5ml, 過塩素酸 5ml, 硫酸 (1 + 1) 3ml をそれぞれ別のルツボに加えたのち, すべてにふっ化水素酸 7ml を加え砂皿 (400 ± 10°C) 上で蒸発乾固した。これに塩酸 (1 + 1) 3ml と温水を加えて加熱し, 内容物を溶解したのち定容とし, 原子吸光分析によって鉄, マンガン, 亜鉛を定量し, 第12図の結果を得た。

第12図からわかるように, 塩酸, 硝酸では低い定量結果を与える場合が多いのでこれらの酸を用いる場合はさらに低い温度で分解する必要がある。

過塩素酸, 硫酸ではほぼ満足し得る回収率が得られたが, 硫酸では生ずる硫酸塩の溶解に時間がかかるので過塩素酸を用いることにした。

3.6 けい酸塩試料の分析

3.6.1 標準溶液の作製

コバルト, リチウム, ニッケル, 鉛, 亜鉛: それぞれの標準溶液を希釈し, それぞれの成分について 0~10 ppm となるよう分取する。これに試料溶液に含まれるアルミニウム, カルシウム, 鉄, マグネシウム, ナトリウム, カリウムの総量にほぼ等しいカルシウムを添加し, 塩酸約 0.3 N となるようにして定容とする。

銅: 標準溶液を希釈して 0.05~10 ppm となるよう分取する。塩酸約 0.3 N として定容とする。

ストロンチウム: 標準溶液を希釈し, 0~10 ppm となるよう分取する。ランタン 1%, 塩酸 0.3 N となるようにして定容とする。

クロム: 標準溶液を希釈し 0~10 ppm となるよう分取する。試料の融解に用いる融解剤 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) に等しい量を加え, 希塩酸で中和したのち塩酸約 0.3 N とする。

3.6.2 コバルト, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロンチウム, 亜鉛の定量

岩石粉末試料 0.5~1.0g を正確に白金皿にはかりとり, 少量の水でうるおす。過塩素酸 10ml とふっ化水素酸 10ml を加え砂皿上 (400°C以下) で加熱する。過塩素酸の白煙が生じはじめても未分解の試料が多い場合はさらにふっ化水素酸 1~2ml を加えてかくはんし蒸発乾固する。これに塩酸 (1 + 1) 3ml と温水を加え加熱し

第10表 岩石標準試料分析

Samples		Co	Cr	Cu
JG-1 (Granodiorite) Split 10	A	4.2*		3*
	\bar{X}	8.8	62	3.5
	S	1.643	3.975	0.500
	C	18.67	6.41	14.29
JB-1 (Basalt) Split 2	A			
	\bar{X}	49	433	57
	S	2.967	12.042	2.388
	C	6.06	2.78	4.10
CAAS syenite (Syenite rock)	A***	5-30(19)	40-73(58)	8-40(25)
	\bar{X}	15	60	20
	S	1.140	3.847	1.140
	C	7.60	6.41	5.70
G-2 (Granite) Split 43 Position 30	A	2-21(4.9)	5-29(9.0)	<2-17(10.7)
	\bar{X}	9.2	8.6 ^{a)}	11
	S	1.304	1.140	0.707
	C	14.17	13.26	6.43
GSP-1 (Granodiorite) Split 3 Position 3	A	<3-22(7.5)	5-18(13.2)	15-54(35.2)
	\bar{X}	14	13 ^{a)}	34
	S	1.643	1.581	2.881
	C	11.74	12.16	8.47
AGV-1 (Andesite) Split 12 Position 27	A	10-30(15.5)	8-45(12.9)	52-83(63.7)
	\bar{X}	24	12.6 ^{a)}	61
	S	1.817	2.074	3.050
	C	7.57	16.46	5.00
PCC-1 (Peridotite) Split 83 Position 11	A	80-300(112)	1840-4780(3090)	5-16(10.4)
	\bar{X}	109	2690	11
	S	3.362	89.443	1.225
	C	3.08	3.33	11.14
DTS-1 (Dunite) Split 20 Position 12	A	96-200(132)	2840-5560(4230)	<2-15(7.9)
	\bar{X}	131	4160	8.4
	S	2.881	114.018	1.140
	C	2.20	2.74	13.57
BCR-1 (Basalt) Split 30 Position 8	A	29-60(35.5)	8-45(16.3)	7-33(22.4)
	\bar{X}	39	17 ^{a)}	20
	S	2.967	2.387	2.074
	C	7.61	14.04	10.37

A : Data from Flanagan(1969); (Average). *Data from Nagura and Iida(1968). **Data from Hattori and Shibata(1969).
***Data from Webber(1965).

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

て溶かす。冷却したのちメスフラスコ (50 ml) に移し、
試料溶液 (A) とする。

試料溶液(A)を用いて標準溶液とともに第1表の条件で
測定し、コバルト、銅、リチウム、ニッケル、鉛、亜鉛
の含有量を求める。

ストロンチウムは試料溶液 (A) より 5~10 ml を分取

(25 ml メスフラスコ) し、ランタン 1%, 塩酸約 0.3 N
として測定する。

3.6.3 クロムの定量

岩石試料 0.1~ 0.5 g を正確に白金ルツボ (25 ml) に
はかりとり、試料の約 8 倍量の融解合剤 (Na₂CO₃ +
K₂CO₃) を加えよく混合し、20~30分間強熱し融解す

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, ストロネチウム, 亜鉛の定量 (寺島 滋)

結 果 Analytical data for nine samples of standard silicate (ppm)

	Li	Ni	Pb	Sr	Zn
		6.1*	24*	194**	
96		7.0	22	191	35
2.388		1.303	2.000	11.480	1.924
2.49		18.61	9.09	6.01	5.50
				417**	
11		148	11	424	83
0.707		2.915	0.707	11.045	2.588
6.43		1.97	6.43	2.60	3.12
80-200(126)		20-82(42)	400-870(516)	187-750(320)	70-350(200)
116		35	442	210	252
3.633		1.517	22.804	10.606	4.604
3.13		4.33	5.16	5.05	1.83
25-63(42.7)		2-14(6.4)	15-43(28.7)	235-680(463)	42-138(74.9)
41		4.4	26	502	83
1.581		1.140	2.302	18.908	2.916
3.86		25.91	8.85	3.77	3.51
25-47(36.2)		3-25(10.7)	14-80(52.4)	148-400(247)	54-340(143)
36		9.6	50	250	103
1.817		2.074	3.209	6.731	3.962
5.05		21.60	6.42	2.69	3.85
9-15(12.1)		11-27(17.8)	18-48(35.4)	348-1050(657)	64-304(112)
12		18	32	670	89
1.304		2.345	3.131	45.064	2.608
10.87		13.03	9.78	6.73	2.93
<1-17		1750-3400(2430)	<4-27(13.3)	—	24-100(53)
1.1		2320	7.8	—	26
0.259		18.708	1.483	—	1.483
23.55		0.81	19.01	—	5.70
<1-23		1770-3300(2330)	<4-28(14.9)	—	22-140(61)
2.3		2340	8.4	—	29
0.265		20.000	1.140	—	2.168
11.52		0.85	13.57	—	7.48
10-19(16.9)		8-30(15.0)	5-35(18.0)	244-525(345)	94-278(132)
13		10	13	317	125
0.837		1.095	1.817	21.476	4.506
6.44		10.95	13.98	6.77	3.60

S : Standard deviation.

C : Relative standard deviation

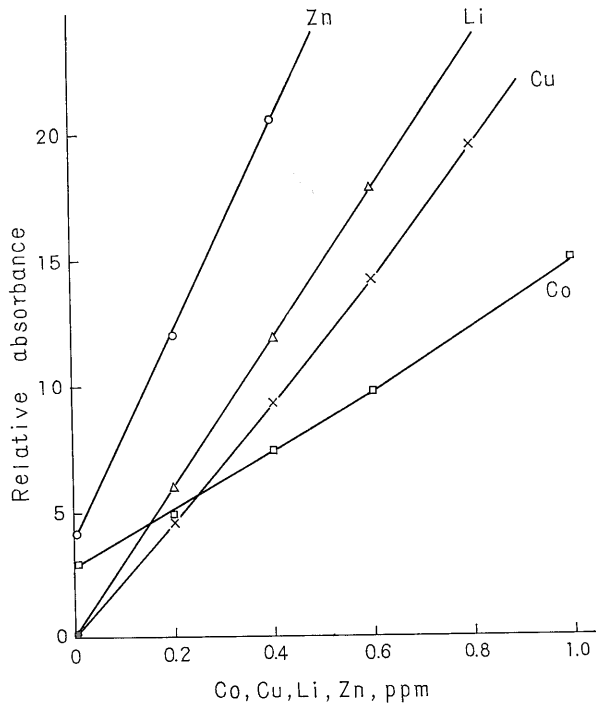
a) HF-HClO₄ decomposition

る。融成物を温水にてとかしビーカー (200 ml) にうつす。希塩酸にて中和後塩酸濃度約 0.3 N になるようにし、メスフラスコ(25~100ml) にうつす。この溶液を用いて標準溶液とともに第 1 表の条件で測定しクロム含有量を定める。

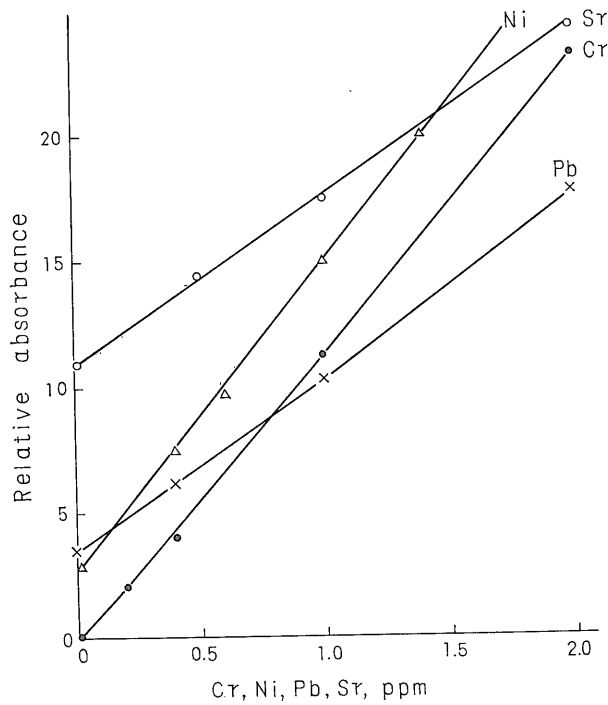
各種成分の検量線の一例を第13~14図に示した。コバ

ルト, ニッケル, 鉛, 亜鉛は標準溶液に添加したカルシウムの分子吸収により, ストロネチウムはランタン中に含まれるストロネチウムによりそれぞれ検量線は原点を通らない。

また, 試料の分解, 溶解に用いる酸についてブランク試験をおこなって補正する。



第13図 コバルト, 銅, リチウム, 亜鉛の検量線
Calibration curves for cobalt, copper, lithium and zinc



第14図 クロム, ニッケル, 鉛, ストロンチウムの検量線
Calibration curves for chromium, nickel, lead and strontium

3.7 定量結果

第10表に9種の岩石標準試料についての定量結果を示した。それぞれ5コの分析値より標準偏差と変動係数を求めた。

3.6.2でのべた酸分解によって調整した溶液でクロムを定量した場合含有量 20 ppm 以下では良い結果が得られた(第10表)が, 含有量が多い場合低い結果を与えた。この原因としては, 酸化クロム(Cr_2O_3)が塩酸に溶けにくいことおよび試料の分解過程におけるクロムの揮散(Chapman, F.W. ら, 1949)などが考えられる。

クロムを除く9試料中7成分の定量に要する時間は約6時間であり, 精度, 迅速性とも良好な結果が得られた。

4. おわりに

原子吸光分析法によるけい酸塩中のコバルト, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロントウム, 亜鉛, クロムの定量について検討した。

クロムを除く各種成分の試料溶液は, 試料をふっ化水素酸と過塩素酸で分解し, 希塩酸に溶かして調製した。銅にたいする共存成分の影響はほとんどなく直接定量できた。コバルト, ニッケル, 鉛, 亜鉛の定量ではアルミニウム, カルシウム, 鉄などによる分子吸収が認められたが, 標準溶液にカルシウムを添加することにより補正できた。リチウムに対しては多くの成分が高濃度で負の偏差を与えたが, 標準溶液にカルシウムを添加することにより補正できた。ストロンチウムに対しては多くの成分が正, 負の偏差を与えたが1%ランタン溶液で定量できた。クロムは試料を炭酸アルカリで融解して定量した。

各種岩石標準試料を分析し, 精度, 迅速性とも良好な結果を得た。また, この結果は各種の鉱石, 陸水などの分析にも応用できるものと思われる。

文 献

ANGINO, E. E. & BILLINGS, G. K. (1967): *Atomic Absorption Spectrometry in Geology*, 39, p. Elsevier Publishing Co.
BELT, C. B. (1964): Atomic absorption spectrophotometry and the analysis of silicate rocks for copper and zinc, *Econ. Geol.*, vol. 59, p. 240-258.
BILLINGS, G. K. (1965): Light scattering in trace-element analysis by atomic absorption, *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 4, p. 357-362.

CHAPMAN, F. W. et al. (1949): Volatilization of elements from perchloric and hydrofluoric acid solutions, *Anal. Chem.*, vol. 21, p. 700-701.

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.

GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L. (1965): *Solutions Minerals and Equilibria*, p. 403-429, HARPER & ROW, New York.

服部 仁・柴田 賢 (1969): 蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量, 地調月報, vol. 20, p. 51-76

HODGMAN, C. D., et al. (1961-1962): *Handbook of Chemistry and Physics*, 43rd., p. 1882-1915, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio.

今井照男 (1967): 原子吸光分析法による亜鉛の定量, 分化., vol. 16, p. 900-908

MAXWELL, J. A. (1968): *Rock and Mineral Analysis*, p. 89, INTERSCIENCE PUBLISHERS.

名倉正人・飯田忠三 (1968): 吸収管法によるけい酸塩中のコバルト, ニッケル, 鉛および銅の原子吸光分析, 分化., vol. 17, p. 1513-1518

田中義一郎・他3名 (1968): 原子吸光分析法によるストロンチウムの定量, 日化, vol. 89, p. 175-185

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, no. 12, p. 15-29

TRENT, D. J. & SLAVIN, W. (1964): Determination of various metals in silicate samples by atomic absorption spectrophotometry, *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 3, p. 118-125.

下村 滋・他訳 (1970): 原子吸光分析—基礎と応用—, p. 64-65, 廣川書店

STONE, M. & CHESHER, S. E. (1969): Determination of lithium oxide in silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry, *Analyst*, vol. 94, p. 1063-1067.

WEBBER, G. R. (1965): Second report of analytical data for CAAS syenite and sulphide standards, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 229-248.