

原子吸光法によるマンガノジュール中の Mn, Fe, Cu, Ni, Co,
Pb, Zn, Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti, Sr の定量

寺島 滋*

Atomic Absorption Analysis of Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb,
Zn, Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti and Sr in Manganese Nodules

Shigeru TERASHIMA

Abstract

A simple but useful method was proposed for the determination of manganese, iron, copper, nickel, cobalt, lead, zinc, silicon, aluminium, calcium, magnesium, sodium, potassium, titanium and strontium in manganese nodules by atomic absorption spectrometry.

1) Rapid method for the determination of manganese, iron, copper, nickel, cobalt, lead and zinc. Weigh out the powdered 0.1g of sample into a 50 ml of beaker, add 5 ml of HCl and 5 ml of HNO₃ and mix. Cover the beaker, and heat on a boiling water bath for about 30 minutes. Transfer the contents into a 100 ml of flask, and determine seven elements. The time required for the seven elements in ten samples is about 2.5 hours.

2) Standard method for the determination of silicon, aluminium, manganese, iron, copper, nickel, cobalt, lead and zinc. Take 0.1g of sample into a 90 ml of platinum dish, and add 2.5g of Na₂CO₃ and 0.5g of H₃BO₃ and mix. Fuse the mixture using a town gas burner for about 3 minutes. Cool and cover the dish, and add 10 ml of water and 20 ml of HCl (1 + 1). After standing for 20 minutes, heat the dish on a hot plate and obtain a clear solution. Transfer the solution into a 200 ml of flask, and determine nine elements. The time required for the nine elements in ten samples is about 6 hours.

3) Standard method for the determination of calcium, magnesium, sodium, potassium, titanium and strontium. Take 0.1g of sample into a 100 ml of Teflon beaker, and add 4 ml of HCl, 2 ml of H₂O₂ (30%) and 5 ml of HF. Evaporate the mixture on a hot plate at 160–180°C. Repeat the evaporation with 5 ml of HCl (1 + 1), and dissolve the residue in 5 ml of HCl (1 + 1) and 5 ml of water. Transfer the solution into a 50 ml of flask, and add 5 ml of lanthanum solution (La 40 mg/ml) and 5 ml of aluminium solution (Al 10 mg/ml), then dilute with water to 50 ml, and determine six elements. The time required for the six elements in ten samples is about 4 hours.

Optimum instrumental operating conditions were shown in Table 1. The relative standard deviation and recovery in the determination of various elements were listed in Tables 4–6. The methods were satisfactorily applied to the four manganese nodules, as seen in Table 7.

要 旨

原子吸光分析法によるマンガノジュール中のマンガ
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、ストロンチウムの分析法を検討
し、精度および迅速性にすぐれた定量方法を確立した。

* 技 術 部

1) 迅速分析法によるマンガ、鉄、銅、ニッケル、
コバルト、鉛、亜鉛の定量：試料0.1に塩酸 5 ml と硝酸
5 ml を加え、沸とう水浴上で約30分間加温分解し、これ
を水で希釈して 100 ml とし、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2.5時間で定量できる。

2) 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：試

料0.1gを炭酸ナトリウム2.5gとほう酸0.5gで融解する。希塩酸に溶解し、水で希釈して200mlとし、けい素、アルミニウムは亜酸化窒素-アセチレン、その他の元素は空気-アセチレンフレームで定量する。本法では、約6時間で10試料中の9元素が定量可能である。

3) 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：試料0.1gを塩酸4ml、過酸化水素2ml、フッ化水素酸5mlで分解し、蒸発乾固する。塩酸(1+1)5mlを加えて蒸発乾固を繰り返す。希塩酸に溶解する。他成分による干渉を抑制するため、ランタン溶液およびアルミニウム溶液を加えた後50mlとし、チタンは亜酸化窒素-アセチレン、その他は空気-アセチレンフレームを用いて定量する。本法によれば、10試料中の6元素が約4時間で定量できる。

1. 緒言

従来マンガンジュールの分析方法としては、主としてJISによるマンガン鉱石の分析方法(1969)が準用されてきた。この方法は、湿式の化学分析によるものであり、高価な設備を必要としない利点はあるが、分析操作は煩雑で長時間を必要とする欠点がある。

原子吸光分析法は、選択性、感度、精度、分析能率など多くの点ですぐれた特長を有し、すでに鉄鉱石(JIS M 8202)、アルミニウム関係(JIS H 1306)、けい酸塩(JIS M 8854)など多くの試料の規格分析法として採用されている。しかしながら、マンガンジュールについては、規格分析法はもちろん、主要成分を原子吸光法で定量する場合の各種条件を詳細に検討した報告はなされていない。

本研究では、原子吸光法によるマンガンジュール中のマンガン、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、ストロンチウムの定量を目的とし、測定条件の選定、共存成分の影響、干渉の抑制、試料処理などについて検討した。まず、金属資源として重要視されるマンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛については、迅速性に重点をおいた分析法として塩酸と硝酸で試料を分解し、水で希釈してそのまま定量する方法を確立した。この方法の問題点は、未分解試料中の金属量であるため、この点を検討した。その結果、残渣中の金属量はわずかで、無視できる程度であった。

けい素、アルミニウムと上記7元素を含む9元素の定量方法としては、試料を炭酸ナトリウムとほう酸で融解

し、希塩酸で溶解して定量する方法を確立した。この方法では、白金ざらがわずかに犯されるが、融解した試料の溶解に用いる希塩酸の濃度を低下させることによって白金ざらの減量を少なくすることができた。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、他成分の干渉を抑制するため、ランタンおよびアルミニウムを添加する必要がある。試料を塩酸、過酸化水素、フッ化水素酸で分解して定量した。いずれの方法についても実際の試料を用いて分析精度、回収率などを検討したが、良好な結果が得られることがわかった。

本研究を行うに当たり、水野篤行海洋鉱物資源課長をはじめとする海洋地質部の方々からは、貴重な試料および資料の提供をいただいた。また、粉末試料の調製は、望月常一、藤貫正両技官をはじめとする化学課の方々によるものであり、試料処理その他についても種々有益な助言をいただいた。厚く御礼申し上げる。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛標準原液：それぞれの金属1,000gを個別に王水20mlに加温溶解し、水で希釈してそれぞれ正確に1lとした(Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Zn 1 mg/ml)。

けい素標準原液：二酸化けい素を約1000°Cで30分間加熱した後デシケータ中で放冷し、その0.428gを白金ざらで炭酸ナトリウム4gとともに加熱融解した後放冷し、温水に溶かし、水で希釈して正確に200mlとした(Si 1 mg/ml)。

アルミニウム標準原液：金属アルミニウム1,000gを塩酸(1+1)50mlに加熱溶解し、水で希釈して1lとした(Al 1 mg/ml)。

カルシウム標準原液：炭酸カルシウムを約110°Cで2時間乾燥し、その2.497gを塩酸(1+4)100mlで溶解し、水で希釈して正確に1lとした(Ca 1 mg/ml)。

マグネシウム標準原液：金属マグネシウム1,000gを塩酸(1+4)100mlに溶解した後、水で正確に1lとした(Mg 1 mg/ml)。

ナトリウム、カリウム標準原液：塩化ナトリウムおよ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し、塩化ナトリウム2.542g、塩化カリウム1.907gを個別に水に溶解し、それぞれに塩酸(1+4)10mlを加え水で希釈して正確に1lとした(Na, K 1 mg/ml)。

チタン標準原液：金属チタン1,000g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にした(Ti 2 mg/ml).

ストロンチウム標準原液: 炭酸ストロンチウムを約110°Cで2時間乾燥した後デシケータ中で放冷し、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1 lとした(Sr 1 mg/ml).

ランタン溶液: 酸化ランタン47 gを塩酸(1+1) 200 mlに溶解した後水で希釈して1 lとした(La ≒ 40 mg/ml).

アルミニウム溶液: 塩化アルミニウム6水塩90 gを水に溶解し、1 lとした(Al ≒ 10 mg/ml).

用いた試薬は、いずれも特級品または市販最純品であり、水はイオン交換水を使用した。また、作製した標準原液および標準溶液系列(4.1-4.3)は、ポリエチレン容器に保存した。

2.2 装 置

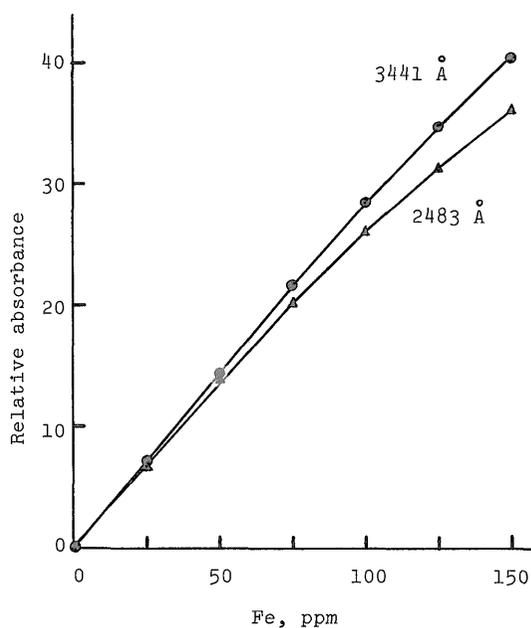
日本ジャーレルアッシュ AA-781型原子吸光分析装置を使用した。パーナーは、空気-アセチレン(0.5×100 mm)および亜酸化窒素-アセチレン(0.4×50 mm)フレーム用の水冷式スロットパーナーを用いた。光源としては、マンガン、コバルトは浜松テレビ製(単元素用)、カルシウム、マグネシウムは日立製(2元素用)、その他の元素はウエスチングハウス製(鉄、銅、ニッケル、鉛、亜鉛は5元素用、ナトリウム、カリウムは2元素用、その他は単元素用)の中空陰極ランプを使用した。

3. 実験および結果と考察

3.1 測定条件の選定

フレーム: カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの定量に亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いると、空気-アセチレンフレームに比べてけい素、アルミニウムなどによる負の干渉が少なくなる利点がある(寺島, 1972)。しかし、アルカリ金属などによる正の干渉は増加し、高濃度のカルシウム、ストロンチウムの定量ではノイズが大きい欠点を有する。また、亜酸化窒素-アセチレンフレームは、空気-アセチレンフレームに比べて逆火に基づく爆発の危険も大きい。このため、空気-アセチレンフレームでは必要な分析感度の得られないけい素、アルミニウム、チタンの定量にのみ亜酸化窒素-アセチレンフレームを使用し、その他の元素は空気-アセチレンフレームで定量することにした。

分析線: 鉄 3441 Å の分析感度は、2483 Å に比べて約1/15であった。しかし、分析装置の感度を変化させ、両者の分析線ではほぼ同様な吸収値が得られるようにして鉄 25-150 ppm を測定した結果、2483 Å に比べて3441 Å の



第1図 鉄の検量線の一例
Calibration curves for iron.

方が検量線の直線領域が長いことがわかった(第1図)。マンガンジュール中の鉄含有量は多く、3441 Åでも充定量できるため3441 Åを用いることにした。

マンガン、マグネシウム、ナトリウムの定量で最も高い感度の得られる分析線は、2795 Å, 2852 Å, 5890 Åである。しかしこれらの分析線を使用すると測定可能な濃度範囲が狭く、高濃度の溶液では希釈して測定する必要がある。そこで、本実験では希釈することなく測定できる利点を持つ感度の低いマンガン4031 Å, マグネシウム2026 Å, ナトリウム3302 Åの分析線を使用することにした。その他の元素は、いずれも最高感度の得られる分析線を用いた。

この他中空陰極ランプの電流値、パーナー上の光束の高さ、燃料および助燃ガスの流量についても検討し、各元素の測定条件を第1表のように定めた。

3.2 共存成分の影響と干渉の抑制

3.2.1 マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛

これら元素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はすでに報告した(寺島, 1970, 1971)。これらの検討結果およびマンガンジュールの構成元素を考慮した結果、試料処理に用いる試薬の影響、マンガン、鉄

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

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

の定量におけるけい素の干渉、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛などの定量における他成分による見掛けの吸収（以下バックグラウンド吸収という）が問題になると考えられたので、これらについて検討した。

まず、塩酸と硝酸による試料の分解 (3.3.1) を行う場合、加温中に酸の濃度が変化することが考えられる。そこで、マンガン 20 ppm、コバルト、亜鉛 2 ppm の溶液を作り、塩酸濃度は 0.6 N とし、これに硝酸 0.6-1.0 N を添加してその影響を検討した。その結果、硝酸濃度が変化してもマンガンを、コバルト、亜鉛の吸収値はほとんど変化しなかった。同様に、硝酸濃度を一定 (0.7 N) とし、塩酸濃度を 0.4-1.2 N に変化させた場合についても検討した。その結果、塩酸濃度 0.8 N 以上ではいずれの元素の定量においても吸収値が減少したが、0.4-0.7 N の範囲では変化しなかった。鉄、銅、ニッケル、鉛に対する無機酸の影響は、マンガンを、コバルト、亜鉛に対する無機酸の影響とほとんど同じである (寺島, 1970, 1971) ため、3.3.1 の操作における酸濃度のわずかな変化は、いずれの元素の定量においても無視できると思われる。

マンガンおよび鉄に対するけい素の影響を検討するため、それぞれの金属 20 ppm を含む塩酸 0.6 N の溶液を作り、けい素 50-500 ppm を添加して測定した。その結果、マンガンに対しては 120 ppm 以上、鉄に対しては 150 ppm 以上のけい素が負の干渉を与えた。しかし、マ

ンガンノジュール中のけい素含有量は少なく、4.1, 4.2 のいずれの方法を用いても試料溶液中のけい素量は 80 ppm 以下であるため、特に干渉の抑制操作は必要としない。

短波長側に分析線を持つニッケル、コバルト、鉛、亜鉛などの定量においては、目的分析元素の濃度が低く、共存する他成分の濃度が高いけい酸塩試料などの場合は、共存成分によるバックグラウンド吸収が生ずる (寺島, 1971)。しかし、本実験でマンガンノジュール中のニッケル、コバルト、鉛、亜鉛の定量を目的として検討した結果では、他成分によるバックグラウンド吸収は認められなかった。これは、試料中の目的元素がいずれも 100 ppm 以上でけい酸塩に比較して多く、逆にバックグラウンド吸収の原因となりやすいアルミニウム、カルシウムなどの含有量が少ないためと思われる。ただし、試料を炭酸ナトリウムとホウ酸で融解した後測定する方法 (4.2) で鉛を定量する場合は、試料処理に用いる炭酸ナトリウムからのナトリウムが多量に共存するため、バックグラウンド吸収が認められた。しかしながら、標準溶液系列にも試料溶液にほぼ等しい量のナトリウムが含まれるようにして測定するため、特にバックグラウンド吸収の補正操作は必要としない。

3.2.2 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

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), マンガンノジュール中のけい素, アルミニウムを 4.2 の方法で定量する場合の他成分の干渉は考えられないため, 特に検討しなかった。

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, マグネシウムを目的とする場合は, ストロンチウムの添加で測定可能である (DAVID, 1960) が, 本実験では, 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方法 (TRENT and SLAVIN, 1964) で干渉を抑制することにした。

ナトリウムの定量における他成分の影響は少ない (寺島, 1970) ため, マンガンノジュールに含まれる他成分の干渉は存在しないと思われる。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が, マンガンノジュール中カリウムの定量では, 4.3 で述べるように, ランタンを添加し, 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できることがわかった。

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 2 図)。そこで, カルシウム, マグネシウムなどと同様にランタンを添加して干渉を抑制する方法を検討した。チタン 40 ppm に対してランタン 4,000 ppm を共存させ, これにマンガン, 鉄, アルミニウムの 1,000 ppm を個別に添加し, 塩酸濃度 0.6 N としてその影響を検討した。その結果, チタンに対する鉄, マンガン, アルミニウムの正の干渉は認められなかったが, 逆にこれらの成分を添加するとチタンとランタンのみを含む場合に比べて低い吸収値が得られ, ランタンによる干渉抑制効果は不完全であることがわかった。このため, ランタン 4,000 ppm とアルミニウム 1,000 ppm を添加して干渉を抑制する方法を検討し, 結果を第 2 図に示した。

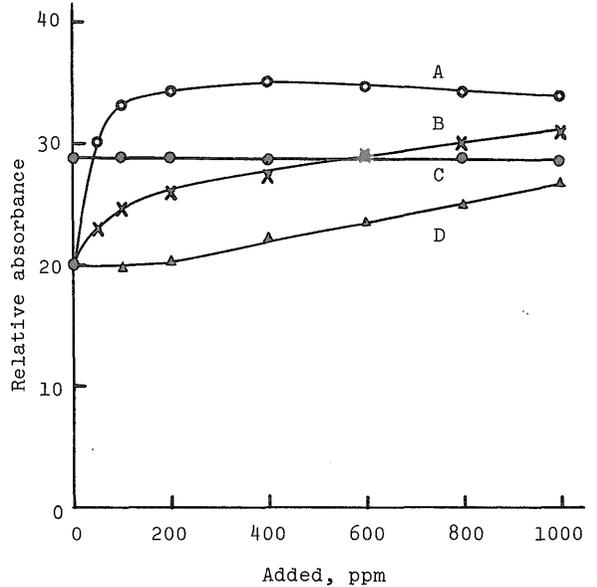
第 2 図からわかるように, チタン 40 ppm に対してランタン 4,000 ppm とアルミニウム 1,000 ppm を共存させた場合, マンガン, ナトリウム, 鉄などが 1,000 ppm まで共存しても全く影響しない。

以上の結果から, 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, 試料溶液および標準溶液系列の両者にランタン 4,000 ppm, アルミニウム 1,000 ppm を添加して測定することにした。

3.3 試料処理に関する検討

3.3.1 塩酸と硝酸による分解方法

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, ほとんどの成分の定量に



第 2 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

において試料を酸で分解し, 残渣を汙別し, 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本研究で確立した方法 (4.1.1) に比べて 4-5 倍になる欠点がある。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の確立が必要と思われる。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検討することにした。残渣処理を行わない場合の問題点は, 残渣中に存在する金属量である。このため, 下記の方法により残渣中の金属量を定量した。

第 2 表に示した試料の粉末 (100メッシュ以下) それぞれ 0.100 g をビーカー (50 ml) にはかり取り, 塩酸 5 ml と硝酸 5 ml を加え, 時計ざらでふたをし, 沸とう水浴上で約 10 分間加温して分解した。冷却した後, 水約 20 ml を加え, 汙紙で残渣を汙別し, これを希塩酸 (1+19) 約 20 ml で洗浄した。さらに水約 50 ml を用いて洗浄した後汙紙上の残渣を白金ざらに洗い移し, 過塩素酸 2 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えて加熱し, 蒸発乾固した。塩酸 (1+1) 5 ml と水約 5 ml を加えて加温溶解

第2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.

し、メスフラスコ (25 ml) に移し入れ、水で定容とし、マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛を定量した。

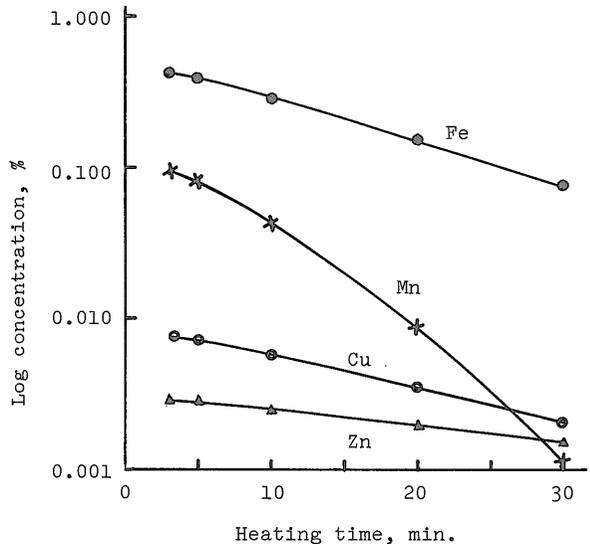
その結果、ニッケル、コバルト、鉛は4種のいずれの試料についても検出限界以下(粉末試料中の含有量に換算して5 ppm 以下)であった。マンガン、鉄、銅、亜鉛は、いずれの試料からもわずかに検出された。検出された金属量は試料によって異なり、けい素含有量の最も多い試料 MN-1の残渣中の金属量が多かった。このため、試料として MN-1を用い、沸とう水浴上での加温時間を3-30分間に变化させて分解し、上記と同様な操作によって残渣中のマンガン、鉄、銅、亜鉛を定量し、結果を第3図に示した。第3図からわかるように、加温時間を長くすると残渣中の金属量は減少する。30分間加温した場合の残渣中の金属量は、粉末試料中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してさしつかえないと思われる。

上記理由により、迅速分析法として、試料0.1gを塩酸5mlと硝酸5ml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4.1の方法を定めた。

3.3.2 炭酸ナトリウムとホウ酸による融解方法

品位分析としては、上記の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のための分析では残渣中の金属を無視することには問題がある。また、塩酸と硝酸による分解法ではけい素の定量は不可能である。このため、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た。

試料の融解に磁性のつぼを用いるとけい素、アルミニウムの定量が不可能で、ニッケルのつぼを用いるとニッケルの定量ができない。このため、白金ざらを用いて融



第3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.

解することにした。白金ざらを用いる場合の問題点は、試料処理で白金が犯されることである。試料処理における白金ざらの減量をできるだけ少なくするため下記の検討を行った。

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ざら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ざら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ので、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。

第3表 融解試料の溶解に用いる塩酸濃度と白金ごらの減量の関係

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.

つぎに、融成物の溶解に用いる塩酸の濃度と白金ごらの減量について検討した。試料 MN-4 0.1 g を炭酸ナトリウム 2.5 g とホウ酸 0.5 g で白金ごら (90 ml) 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) 20 ml を加えて溶解した場合および塩酸 (1 + 1) を加える前に 5-15 ml の水を添加して溶解した場合の白金ごら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。第3表からわかるように、塩酸 (1 + 1) 20 ml を添加する前に加える水の量が多いほど白金ごら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汙別し、これを融解して主液に合せる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、白金ごらの減量は 0.5-0.7 mg であるが、この方法は簡単かつ迅速であるため残渣処理を必要とする JIS M 8235 などの方法に比べて一日に約5倍の試料処理が可能である。従って、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。

3.3.3 塩酸、過酸化水素およびフッ化水素酸による分解方法

マンガン・ジュール中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、ストロンチウムを定量するための試料処理について検討した。

試料を完全に溶液化するため、フッ化水素酸と他の酸

を用いることにし、テフロンビーカーを用いて、過塩素酸、硝酸、フッ化水素酸による分解法と塩酸、過酸化水素、フッ化水素酸による分解法を行った。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、フッ化水素酸による方法では低い定量値を与える場合が多かった。この主な原因は、テフロンビーカーを用いるために高い温度で蒸発乾固を行うことができず、過塩素酸の揮散が充分でないためであった。

塩酸、過酸化水素、フッ化水素酸による分解方法は、所要時間も短く、良好な定量値を与えることがわかったので、本実験ではこの方法を用いることにした。

4. 定量方法及び定量結果

4.1 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

4.1.1 定量方法

操作：試料 0.100 g をビーカー (50 ml) にはかり取り、塩酸 5 ml と硝酸 5 ml を加え時計ざらでふたをし、沸とう水浴上で約30分間加温して分解する。水約 20 ml を加えて希釈し、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とし試料溶液とする (この際残渣は溶液の下部に沈降するため汉別の必要はない)。下記標準溶液系列とともに第1表の条件でマンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛を定量し、検量線より含有量を求める。

標準溶液系列：塩酸 5 ml と硝酸 5 ml をビーカー (50 ml) 9個に取り、時計ざらでふたをして約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。これに各種標準原液を希釈し、マンガンについては 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ppm、鉄についてはマンガンの $\frac{1}{2}$ の濃度 (5-175 ppm)、銅およびニッケルについては、1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ppm、コバルト、鉛、亜鉛については 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 10.0 ppm となるよう添加した後水で定容とし、7元素を含む混合標準溶液系列を製作する。

4.1.2 定量結果

4.1.1の方法の分析精度および正確度を検討するため、MN-1, MN-2 の各 0.1 g を分解し、これにマンガンおよび鉄 5 mg、銅、ニッケル 0.5 mg、コバルト、鉛、亜鉛 0.1 mg を添加し、以下4.1.1の分析操作を行って各元素を定量した結果を第4表に示した。第4表からわかるように、いずれの元素についても5回の試料処理、定量操作を行って求めた変動係数は 0.8-4.6%、回収率は 98-104%の範囲内であり、良好な結果が得られた。

マンガン・ジュール中の鉄含有量は、平均してマンガ

第 4 表 迅速分析法によるマンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛の定量における精度と回収率

Precision and recovery for the determination of manganese, iron, copper, nickel, cobalt, lead and zinc by rapid method.

Samples	Taken (g)	Added (mg)	Found* (mg)	R.S.D. (%)	Recovery (%)
Mn					
MN-1	0.1	0.0	16.60	1.0	—
"	0.1	5.0	21.70	1.0	102
MN-2	0.1	0.0	25.54	1.0	—
"	0.1	5.0	30.74	1.4	104
Fe					
MN-1	0.1	0.0	10.33	1.7	—
"	0.1	5.0	15.40	1.4	101
MN-2	0.1	0.0	5.06	1.3	—
"	0.1	5.0	10.09	0.9	101
Cu					
MN-1	0.1	0.0	0.39	2.1	—
"	0.1	0.5	0.89	1.7	100
MN-2	0.1	0.0	1.28	2.3	—
"	0.1	0.5	1.80	1.4	104
Ni					
MN-1	0.1	0.0	0.53	1.5	—
"	0.1	0.5	1.03	1.4	100
MN-2	0.1	0.0	1.09	1.5	—
"	0.1	0.5	1.61	1.7	104
Co					
MN-1	0.1	0.0	0.24	1.7	—
"	0.1	0.1	0.34	1.2	100
MN-2	0.1	0.0	0.14	2.4	—
"	0.1	0.1	0.24	1.7	100
Pb					
MN-1	0.1	0.0	0.055	2.4	—
"	0.1	0.1	0.153	1.4	98
MN-2	0.1	0.0	0.028	4.6	—
"	0.1	0.1	0.128	1.3	100
Zn					
MN-1	0.1	0.0	0.055	1.6	—
"	0.1	0.1	0.155	1.1	100
MN-2	0.1	0.0	0.121	1.5	—
"	0.1	0.1	0.223	0.8	102

* Average (n = 5)

R.S.D.: Relative standard deviation

ン量の $\frac{1}{2}$ 程度であるため, 標準溶液系列もそのように調整したが, 鉄量に対して10倍程度のマンガンが共存する場合およびマンガン量に対して10倍の鉄が共存してもそ

れぞれの定量値には全く影響しなかった。

4.1.1の方法を用いることにより, 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7元素が10試料について約2.5時間で定量可能である。

4.2 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

4.2.1 定量方法

操作: 白金ざら (90 ml) に炭酸ナトリウム2.5 g とほう酸 0.5 g を取り, これに試料 0.100 g を加えてよく混合する。バーナー (都市ガス) 上で加熱し, 固形物が認められなくなるまで (約3分間) 融解する。放冷後水10 ml を加え, 時計ざらでふたをし, 塩酸 (1+1) 20 ml を加えて約15分間放置する。これを 200-300 °C の熱板上に移し, 沈殿物が消失するまで加熱する。メスフラスコ (200 ml) に移し入れ, 水で希釈して定容とし, 試料溶液とする。下記標準溶液系列とともにけい素, アルミニウム, マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛を定量し, 検量線より各元素の含有量を求める。

標準溶液系列: 炭酸ナトリウム1.25 g とほう酸0.25 g を8個のビーカ (100 ml) に取り, 水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。各種標準原液を希釈し, マンガンについては20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ppm, 鉄, けい素, アルミニウムについてはそれぞれマンガンの $\frac{1}{2}$ の濃度 (10-80 ppm), 銅, ニッケルについては1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 ppm, コバルト, 鉛, 亜鉛については0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 1, 2, 3, 4 ppm となるよう添加し, 水で希釈して定容とし, 9元素を含む混合標準溶液系列を作製する。

4.2.2 定量結果

本法の精度および回収率について検討するため, 0.1 g の試料 (MN-1, 2) を4.2.1の方法で処理し, これに5 ml のけい素およびアルミニウムを添加し, 定量した結果を第5表に示した。第5表からわかるように, 6-13%のけい素の定量における変動係数は0.9-1.7%で回収率は97%および101%である。また, 2.7-8.2%のアルミニウムの定量における変動係数は0.8-2.9%, 回収率は101%でいずれも良好な結果が得られることがわかった。

マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛についての分析値は, 4.1の方法で定量した結果と良く一致し (第7表), 良好な正確度が得られることがわかったので回収率についての検討は行わず, 精度についてのみ検討した。MN-1, MN-2 について試料処理, 定量操作を5回繰り返して得られた分析値から変動係数を求め

第5表 けい素, アルミニウムの定量
における精度と回収率

Precision and recovery for the determination of silicon and aluminium by standard method.

Samples	Taken (g)	Added (mg)	Found* (mg)	R.S.D. (%)	Recovery (%)
Si					
MN-1	0.1	0.0	8.41	1.1	—
"	0.1	5.0	13.26	0.9	97
MN-2	0.1	0.0	6.12	1.7	—
"	0.1	5.0	11.15	1.2	101
Al					
MN-1	0.1	0.0	3.18	2.4	—
"	0.1	5.0	8.24	0.8	101
MN-2	0.1	0.0	2.73	2.9	—
"	0.1	5.0	7.76	0.9	101

* Average (n = 5)

R.S.D.: Relative standard deviation

た. その結果, マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 亜鉛の定量における変動係数は0.7-2.3%で, 4.1の方法とほとんど同じ結果が得られた. しかし, 鉛については, 4.0 (MN-1), 11.0 (MN-2) %で4.1の方法に比べて精度が悪かった. これは, 主として鉛の分析感度が低いのに加えて 4.1の方法に比較して試料溶液中の鉛の濃度が $\frac{1}{2}$ であり, 装置の目盛拡大装置を使用して読み取るため指針の安定度が悪くなるためと思われる.

4.2.1の方法により, マンガンノジュール中のけい素, アルミニウム, マンガン, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, 鉛, 亜鉛の9元素が, 10試料について約6時間で定量可能である.

4.3 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

4.3.1 定量方法

操作: 試料0.100 gをテフロンビーカ (100 ml) にはかり取り, 塩酸4 ml, 過酸化水素 (30%) 2 mlを加え, 室温で約5分間分解する. フッ化水素酸5 mlを加え, 熱板上 (160-180°C)に移し, 蒸発乾固する. 塩酸(1+1) 5 mlを加えて再び乾固する. 塩酸(1+1) 5 mlと水約5 mlを加えて加温溶解し, メスフラスコ (50 ml)に移し入れる. ランタン溶液 (La 40 mg/ml) 5 ml, 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し試料溶液とする. 下記標準溶液系列とともに第1表の条件で測定し, 検量線より各元素の含有量を求める.

第6表 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における精度と回収率

Precision and recovery for the determination of calcium, magnesium, sodium, potassium, titanium and strontium by standard method.

Samples	Taken (g)	Added (mg)	Found* (mg)	R.S.D. (%)	Recovery (%)
Ca					
MN-1	0.1	0.0	1.42	2.5	—
"	0.1	1.0	2.38	2.1	96
MN-2	0.1	0.0	1.37	1.6	—
"	0.1	1.0	2.35	2.1	98
Mg					
MN-1	0.1	0.0	1.35	2.3	—
"	0.1	1.0	2.38	1.4	103
MN-2	0.1	0.0	1.80	1.5	—
"	0.1	1.0	2.81	0.9	101
Na					
MN-1	0.1	0.0	1.42	1.6	—
"	0.1	1.0	2.44	1.8	102
MN-2	0.1	0.0	1.74	1.2	—
"	0.1	1.0	2.73	1.0	99
K					
MN-1	0.1	0.0	1.08	1.7	—
"	0.1	1.0	2.07	1.2	99
MN-2	0.1	0.0	0.73	1.4	—
"	0.1	1.0	1.72	1.7	99
Ti					
MN-1	0.1	0.0	0.59	3.2	—
"	0.1	0.2	0.80	1.9	105
MN-2	0.1	0.0	0.20	5.5	—
"	0.1	0.2	0.40	2.8	100
Sr					
MN-1	0.1	0.000	0.070	2.6	—
"	0.1	0.025	0.095	2.2	100
MN-2	0.1	0.000	0.046	2.6	—
"	0.1	0.025	0.070	1.6	96

* Average (n = 5)

R.S.D.: Relative standard deviation

標準溶液系列: 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. これに各種標準原液を希釈し, カルシウム, マグネシウム, ナトリウム, カリウムについては5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 ppm, チタンについては2, 4, 6, 8, 10, 15, 20ppm, ストロンチウムについては0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0,

4.0, 6.0 ppm となるよう添加した後水で定容とし、6 元素を含む混合標準溶液系列を作製する。

4.3.2 定量結果

本法の精度および回収率を検討するため、MN-1, MN-2 の各0.1gを4.3.1の操作で処理し、各標準原液よりカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム各1mg、チタン0.2mg、ストロンチウム0.025mgを分取して添加し、測定した。5回の繰り返し実験によって得られた分析値から求めた変動係数および回収率を第6表に示した。第6表からわかるように、すべての元素を通じて変動係数は0.9-5.5%、回収率は96-105%であり、ほぼ良好な結果を得ることができた。

4.3.1の方法により、マンガンノジュール中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、ストロンチウムが、10試料について約4時間で定量可能で

第7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. 結 言

4種のマンガンノジュール(第2表)中のマンガン、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、ストロンチウムおよび水分を定量した結果を第7表に示した。これら成分のうち、水分はペンフィールド管を用いる重量法で定量し、その他の成分については4.1-4.3で述べた原子吸光法によって得た分析値を最も安定と思われる酸化物の形に換算した結果である。

マンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、亜鉛については、4.1の迅速分析法および4.2の標準分析法によって得られた結果を比較して示したが、いずれの元素についても良く一致している。このことは、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、亜鉛の定量においては、試料を塩酸と硝酸で処理した後の残渣中の金属量は分析誤差の範囲内であることを示すものと思われる。

以上述べたように、原子吸光分析法を用いるマンガンノジュールの分析は、操作も簡単で分析所要時間も短く、精度も良好である。このため、鉱物資源としての品位分析や地球化学、鉱物学的研究などを目的とした各元素の日常分析法として、充分利用できる。

文 献

DAVID, D. J. (1960) The determination of exchangeable sodium, potassium, calcium and magnesium in soils by atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, vol. 85, p. 495-503.

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 8204(1971) 鉄鉱石の原子吸光分析方法. 日本規格協会, 東京, 24p.

JIS H 1306(1974) アルミニウムおよびアルミニウム合金の原子吸光分析方法. 日本規格協会, 東京, 9p.

JIS M 8854(1974) 耐火粘土分析方法. 日本規格協会, 東京, 24p.

- 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-アセチレンフレイム
を用いるケイ酸塩の原子吸光分析. 地調月
報, vol. 23, p. 287-304.

TRENT, D. and SLAVIN, W. (1964) Determination
of the major metals in granitic and diabasic
rocks by atomic absorption spectrophoto-
metry. *At. Absorp. Newslett.*, vol. 3, p. 17-
22.

(受付: 1977年9月16日; 受理: 1977年9月30日)