

地質調査所化学分析法
地球科学的試料の
化学分析法3
及び付録

地質調査所

昭和54年3月

543.8 : 543.4 : 549+552/553

地質調査所化学分析法

所長 佐藤 茂

地球科学的試料の化学分析法 3 及び付録

地質調査所技術部化学課

まえがき

地質調査所の化学部門は、歴史的にはその内容に大きな変遷を経て今日に至っているが、ただ一貫して変わっていないのは、岩石、鉱物、その他当所の調査研究業務に関連のある地球科学的試料を対象とした化学分析と、これに関連した分析化学の研究である。この間90有余年、人が変わり、時代が変わったが、迅速性と正確性に重点をおいた方法の研究は、引継がれ、受け継がれて絶えず成果が積み重ねられてきた。

本書は、地質調査所技術部化学課で研究業務に携わっている者一同が、それぞれ専門別に対象分野を分担して、長年にわたって蓄積された研究成果と自ら体験した豊富な経験をもとに、どこの実験室でも実施できるような分析方法を重点として書き上げたものである。また、広く地球科学の研究に携わる者の参考となるように各元素の地球化学的な性質や地殻における分布、存在状態などについても記載した。

本所では、けい光X線分析装置などの大型機器によるルーチン分析も行っているが、本書の元素及び系統分析の部では湿式分析法に重点をおいて記述した。これは、近年機器分析法が盛んに用いられ、ややもすると湿式分析法が軽視される傾向があるが、湿式分析法の重要性は少しも減少していないからである。例えば、地球化学的研究を行う場合、取扱う試料が一般に化学組成の複雑な岩石、土壤などであり、機器分析法を利用するには、湿式分析法でその正確さを十分検討しておく必要があるからである。

なお、最近の分析化学の進歩は目ざましいものがあり、今後新しい分析方法が完成すれば、本書に記載された方法も当然改訂する必要が生じてくる。この場合には従来通り地質調査所化学分析法によって改訂していく予定である。

本書利用上の参考として構成内容について述べる。

第I部には、本書全体に共通した取り決め事項について記載したほか、有害な試薬を使用した廃液の処理法などについても記載した。

第II部には、主な元素42種についてその存在と資源、化学的性質、分析方法概論及び第III部に取り上げていない単成分の分析方法について記載した。

第III部には、岩石、鉱物の系統分析方法を記載した。ここで取り上げた対象は、けい酸塩岩石(粘土などを含む)、石灰石、ドロマイト、鉄鉱石、マンガン鉱石(マンガンノジュールを含む)、チタン鉱石、クロム鉱石、硫化鉱石、りん鉱石、ほたる石、石こう、ボーキサイト鉱などである。特に、けい酸塩岩石については迅速分析方法も記載した。また、ある種の鉱石については、産地による含有成分(微量成分)の特徴、用途の上からみた有害成分の問題にも触れて説明を加えた。

なお、第II部及び第III部において用いられる原子吸光法は、第VII部にまとめて記載し、個々には触れないこととした。

第IV部には、一般鉱石類を対象とした現地における品位分析、岩石・土壤・自然水などを対象とした微量成分の野外分析方法などを記載したが、ここでは分析化学を専門とする者でなくても容易に操作ができるような配慮を払った。したがって、鉱床調査や地化学探査などに携わる研究者には利用価値が高いものとする。なおこのほか、天然ガスの試料採取法について記

載した。

第V部には、表流水、地下水、海水、温泉水、鉱山廃水、コア間げき水、ガス付随水などを対象とした水質分析方法を記載した。ここでは分析操作ばかりでなく、試料の採取方法、各分析項目についての説明、水質解析法などについても詳述した。

第VI部には、燃料資源としての石炭と天然ガスのほか、堆積岩中の有機物（抽出性有機物、アミノ酸、アミノ糖など）の分析方法を記載した。

第VII部には、地球化学的試料の分析によく用いられる機器分析法として原子吸光分析法、発光分光分析法、けい光 X 線分析法を選び、原子吸光法によるけい酸塩岩石、石灰石、りん鉱石、鉄鉱石などの少量ないし微量成分の定量法、発光分光分析法による岩石・鉱石中の少量ないし微量成分の検出、定量法、けい光 X 線分析法によるけい酸塩岩石中の主成分・微量成分の定量法、鉱石・鉱物の定量法について記載した。

付録には、滴定用及び検量線用各種標準溶液の調製法と標定法、指示薬の調製法、標準溶液の各成分に対する滴定濃度、元素と化合物及び化合物相互間の換算係数表、有機試薬の説明、一般的な無機・有機試薬溶液の調製法などを集録して記載した。また、各元素の地殻における平均存在量、海水中的各元素の平均含有量、国際原子量表も表示した。

なお、本書は都合により3分冊として出版する予定である。

本書の執筆にあたり、技術部倉沢一技官から、存在と資源の項で多くの御協力と貴重な助言をいただいた。資料室花岡芳枝事務官には編集などで多大な御協力をいただいた。また、山井勝次事務官、金子京子事務官、栗山新二門事務官には、原稿の整理その他で手を煩わすことが多かった。ここに厚く感謝の意を表する。

1976年 化学分析法編集委員会

執 筆 者 (50 音順)

阿 部 喜 久 男	寺 島 滋
安 藤 厚	寺 島 美 南 子
○池 田 喜 代 治†	○東 野 徳 夫†
大 場 信 雄†	○永 井 茂†
大 森 江 い	○永 田 松 三
○大 森 貞 子	西 村 富 子
○加 藤 甲 壬	○藤 貫 正
川 野 昌 樹	前 田 憲 二 郎※
○貴 志 晴 雄	三 田 直 樹
後 藤 隼 次	望 月 常 一
○関 根 節 郎※	五 十 嵐 俊 雄 (鉱床部)
○竹 田 栄 藏※	

○印 編集委員

※印 元所員

†印 現環境地質部地震化学課

「地球科学的試料の化学分析法 3」及び「付録」の発行にあたって

昭和51年9月「地球科学的試料の化学分析法 1」を第1分冊として発行以来、昭和53年2月に第2分冊を発行し、今回第3分冊の発行をもって完結することになった。

本分冊は第VI部 有機分析方法、第VII部 機器分析法及び第II部の元素の補遺及び付録からなっている。

各部の記述内容は次の通りである。

第VI部は、石炭・天然ガスの分析方法と岩石・堆積物などの有機物質の分析方法概論。

第VII部は、岩石・鉱石などの原子吸光分析法、けい光X線分析法及び発光分光分析法。

第II部の元素の補遺は、リチウム、ストロンチウム、ニオブ・タンタル及び白金族元素について、その存在と資源、化学的性質及び分析方法を記述した。

なお、付録には、分析実施上必要な共通取り決め事項、各種標準溶液及び指示薬の調製方法、その他を集録した。

執筆完了にあたり、多くの方々から御助言、御協力を頂いた。ここに厚く感謝の意を表す。

1979年 化学分析法編集委員会

目 次

まえがき

「地球科学的試料の化学分析法 3」及び「付録」の発行にあたって

第Ⅵ部 有機分析方法

1. 石炭の分析方法	永田 松三・西村 富子	621
1.1 序 論		621
1.2 試料の調製		621
1.3 工業分析方法		623
1.3.1 水 分		623
1.3.2 灰 分		623
1.3.3 揮 発 分		624
1.3.4 固 定 炭 素		625
1.3.5 許 容 差		625
1.4 元素分析方法		626
1.4.1 炭素及び水素		626
1.4.2 硫 黄		627
1.4.3 窒 素		628
1.4.4 許 容 差		630
1.4.5 水素・炭素・窒素の自動分析方法		630
1.4.6 酸 素		635
1.5 発熱量測定方法		635
1.6 粘結性試験方法		638
2. ガスクロマトグラフによる天然ガス分析方法		
.....	永田 松三・大場 信雄	640
2.1 序 論		640
2.2 ガスクロマトグラフの原理及び装置		641
2.3 キャリヤーガス及びカラム内充てん物		644
2.3.1 キャリヤーガス		644
2.3.2 カラム内充てん物		645
2.4 準備操作		646
2.5 定量操作		648
2.5.1 実験条件の設定		648
2.5.2 クロマトグラム記録		648
2.5.3 絶対検量線法		651
2.5.4 内部標準法		652
2.5.5 面積百分率法		652

2.6	定量方法	653
2.6.1	一般法	653
2.6.2	高感度検出器による方法	654
2.6.3	天然ガスの分析例	655
3.	有機物の分析法	寺島美南子 657
3.1	序論	657
3.2	分析方法概論	659
3.3	試料の採取と調製方法	661
3.4	ピチューメン (可溶性有機物)	664
3.4.1	ピチューメンの抽出	664
3.4.2	ピチューメンのクロマトグラフィーによる分離	665
3.4.3	遊離硫黄の補正	666
3.5	アミノ酸	666
3.5.1	アミノ酸の抽出	667
3.5.2	脱塩とアミノ酸の溶出	668
3.5.3	アミノ酸の分離定量	669
3.6	糖	671
3.6.1	糖の抽出	672
3.6.2	全糖の定量	673
3.6.3	糖の分離定量	673
3.7	フェノール化合物とインドール類	675
3.7.1	フェノール化合物の抽出	676
3.7.2	ペーパークロマトグラフィーによる同定 (半定量法)	676
3.8	色素	676
3.9	フムス	677
3.10	ケロジェン (不溶性有機物)	680

第Ⅶ部 機器分析法

1.	原子吸光分析法	寺島 滋 685
1.1	序論	685
1.2	原理及び装置	685
1.2.1	原理	685
1.2.2	装置	686
1.3	感度及び測定条件	687
1.3.1	感度	687
1.3.2	測定条件	687
1.4	干渉とその抑制	689
1.4.1	分光的干渉	689
1.4.2	分子吸収及び光散乱	689

1.4.3	物理的干渉	689
1.4.4	イオン化干渉	690
1.4.5	化学干渉	691
1.4.6	その他の干渉	692
1.5	元素各論	692
1.5.1	アルカリ元素	692
1.5.2	アルカリ土類元素	693
1.5.3	銅族元素	694
1.5.4	亜鉛族元素	694
1.5.5	アルミニウム, チタン及びけい素	694
1.5.6	すず, 鉛及びバナジウム	695
1.5.7	クロム族元素	695
1.5.8	鉄族元素及びマンガン	695
1.6	分析操作の概要	696
1.6.1	標準溶液の調製法	696
1.6.2	試料溶液の調製法	696
1.6.3	定量操作	697
1.7	けい酸塩の分析方法	697
1.7.1	全鉄, 酸化マンガン, 酸化カルシウム, 酸化マグネシウム, 酸化ナトリウム, 酸化カリウム	697
1.7.2	酸化アルミニウム	699
1.7.3	酸化チタン	699
1.7.4	コバルト, ニッケル, 銅, 鉛, 亜鉛, リチウム, ストロネチウム	699
1.7.5	コバルト, ニッケル, 鉛, 銅	700
1.7.6	ルビジウム, バリウム	701
1.7.7	ベリリウム, バナジウム	701
1.7.8	クロム	702
1.7.9	カドミウム	702
1.7.10	すず	703
1.7.11	ひ素	703
1.7.12	加圧分解容器を用いる多成分の定量方法	704
1.8	石灰石の分析方法	705
1.8.1	鉄, マンガン, マグネシウム, ナトリウム, カリウム, 亜鉛, ストロネチウム	705
1.9	りん鉱石の分析方法	705
1.9.1	アルミニウム, 鉄, マグネシウム, ナトリウム, カリウム	705
1.10	鉄鉱石の分析方法	706
1.10.1	アルミニウム, 銅, ニッケル, クロム, 亜鉛, 鉛, ビスマス, コバルト	706
1.10.2	カルシウム, マグネシウム, マンガン	707
1.10.3	チタン, バナジウム	707

1.10.4	ナトリウム, カリウム	708
2.	けい光X線分析法	貴志 晴雄・大森 貞子・大森 江い・ 後藤 隼次・寺島 滋・藤貫 正
2.1	序 論	710
2.2	X線の性質	711
2.2.1	X線の発生とX線スペクトル	711
2.2.2	特性X線スペクトル	712
2.2.3	X線の散乱, 吸収, 透過	712
2.2.4	X線の回折・分光	714
2.2.5	X線の検出・測定	716
2.3	けい光X線分析の原理と装置	716
2.3.1	けい光X線分析の原理	716
2.3.2	けい光X線分析装置の概要	716
2.3.3	X線発生装置	716
2.3.4	試料室及び分光部	718
2.3.5	測定・記録部	719
2.4	基本操作	721
2.4.1	試 料	721
2.4.2	測 定	721
2.4.3	定性分析	723
2.4.4	定量分析	724
2.5	試料調製法	726
2.5.1	粉末加圧成型法	726
2.5.2	融 解 法	727
2.6	けい酸塩の分析方法	729
2.6.1	粉末法による主成分の定量	729
2.6.2	融解法による主成分の定量	734
2.6.3	粉末法による微量成分の定量	741
3.	発光分光分析法	池田喜代治
3.1	序 論	747
3.2	装 置	748
3.2.1	発光装置	748
3.2.2	分 光 器	749
3.2.3	測 光 装 置	749
3.2.4	付 属 装 置	749
3.3	基本操作	751
3.3.1	標準試料の調製	751
3.3.2	分析試料の調製	752
3.3.3	試料電極	752
3.3.4	内部標準元素の選定	752

3.3.5	発光操作	753
3.3.6	写真操作	753
3.3.7	測光操作	753
3.3.8	定量操作	754
3.3.9	乾板特性曲線作成法	756
3.4	けい酸塩岩石中の微量元素の定量方法	760
3.4.1	揮発性元素の定量方法	760
3.4.2	難揮発性元素の定量方法	763
3.5	岩石、鉱物、鉱石中の微量元素定量法	766
3.6	超微量元素の定量法	769
3.6.1	試料溶液の作り方	769
3.6.2	濃縮及び定量方法	769

第Ⅱ部 元素—補遺

38.	リチウム	加藤 甲壬	773
38.1	存在と資源*		773
38.2	化学的性質		775
38.3	分析方法概論		776
38.3.1	分解方法		776
38.3.2	分離方法		776
38.3.3	定量方法		777
38.4	リンア雲母中のリチウム定量方法(重量法)		778
38.5	けい酸塩岩石中のリチウム定量方法(炎光光度法)		779
38.6	海水中のリチウム定量方法(吸光光度法)		780
39.	ストロンチウム	加藤 甲壬	781
39.1	存在と資源*		781
39.2	化学的性質		783
39.3	分析方法概論		785
39.3.1	分解方法		785
39.3.2	分離方法		785
39.3.3	定量方法		786
39.4	けい酸塩鉱物・岩石中の酸化ストロンチウム定量方法(しゅう酸塩分離—炎光光度法)		787
39.5	石灰石・ドロマイト中の酸化ストロンチウム定量方法(炎光光度法)		789
39.6	海水中のストロンチウム定量方法(吸光光度法)		790
40.	ニオブ・タンタル	加藤 甲壬・貴志 晴雄	791
40.1	存在と資源*		791

* 五十嵐俊雄(鉱床部)執筆

40.2	化学的性質	793
40.3	分析方法概論	795
40.3.1	分解方法	795
40.3.2	分離方法	796
40.3.3	定量方法	798
40.4	鉍石中のニオブ及びタンタル定量方法	800
40.5	岩石中のニオブ及びタンタル定量方法	802
40.5.1	ニオブ定量方法 (チオンアン酸塩溶媒抽出吸光光度法)	802
40.5.2	タンタル定量方法 (メチレンブルー吸光光度法)	804
41.	白金族元素	三田 直樹 807
41.1	存在と資源*	808
41.2	化学的性質	809
41.3	分析方法概論	812
41.3.1	分解方法	812
41.3.2	分離方法	813
41.3.3	定量方法	814
41.4	岩石・鉍石・貴金属濃集物中の白金族元素の定量方法 (すず捕集法による系統分析法)	816
41.4.1	分析方法の概略	816
41.4.2	試料の前処理	816
41.4.3	試料の融解 (すずボタンの作製)	818
41.4.4	オスミウムの蒸留分離と定量 (吸光光度法)	819
41.4.5	卑金属類の除去	821
41.4.6	白金, パラジウム, ロジウム, ルテニウムの定量 (原子吸光法)	823
41.4.7	イリジウム, 白金, パラジウム及びロジウムの定量 (吸光光度法)	823
	付 録	1~87

第1分冊
目次

まえがき

第Ⅰ部 分析実施上の注意

1. 本書分析方法の共通とりきめ事項	竹田 栄蔵	1
1.1 分析試料の調製		1
1.2 はかりおよび量器		1
1.3 その他		2
2. 試薬	竹田 栄蔵	2
2.1 試薬の濃度表示方法		2
2.1.1 一般試薬		2
2.1.2 標準溶液		3
2.1.3 検量線用標準溶液		4
3. 有害薬品廃液の処理法	藤貫 正	4
3.1 シアン化合物		5
3.2 水銀化合物		5
3.3 クロム化合物		6

第Ⅱ部 元素

1. アルミニウム	貴志 晴雄	7
1.1 存在と資源*		7
1.2 化学的性質		8
1.3 分析方法概論		9
1.3.1 分解方法		9
1.3.2 分離方法		10
1.3.3 定量方法		11
2. ひ素	東野 徳夫	12
2.1 存在と資源*		12
2.2 化学的性質		13
2.3 分析方法概論		14
2.3.1 分解方法		14
2.3.2 分離方法		14
2.3.3 定量方法		15
2.4 鉱石中のひ素定量方法		16
2.5 岩石中のひ素定量方法		17

* 五十嵐俊雄(鉱床部)執筆

3. 金・銀	貴志 晴雄・川野 昌樹	19
3.1 存在と資源*		19
3.2 化学的性質		21
3.3 分析方法概論		23
3.3.1 分解方法		23
3.3.2 分離方法		24
3.3.3 定量方法		24
3.3.4 乾式分析法		26
4. ほう素	寺島美南子・藤貫 正	27
4.1 存在と資源*		27
4.2 化学的性質		29
4.3 分析方法概論		30
4.3.1 分解方法		30
4.3.2 分離方法		30
4.3.3 定量方法		31
4.4 岩石中のほう素定量方法		33
4.4.1 よう素滴定法		33
4.4.2 メチレンブルー吸光光度法		34
5. バリウム	寺島 滋	35
5.1 存在と資源*		35
5.2 化学的性質		37
5.3 分析方法概論		38
5.3.1 分解方法		38
5.3.2 分離方法		38
5.3.3 定量方法		39
5.4 鉱石中のバリウム定量方法		40
5.5 岩石中のバリウム定量方法		40
6. ベリリウム	関根 節郎	41
6.1 存在と資源*		42
6.2 化学的性質		42
6.3 分析方法概論		43
6.3.1 分解方法		43
6.3.2 分離方法		43
6.3.3 定量方法		45
6.4 鉱石中のベリリウム定量方法		46
6.5 岩石中のベリリウム定量方法		46
7. ビスマス	貴志 晴雄・加藤 甲壬	48
7.1 存在と資源*		48
7.2 化学的性質		49
7.3 分析方法概論		50

7.3.1	分解方法	50
7.3.2	分離方法	50
7.3.3	定量方法	52
7.4	鉍石中のビスマス定量方法	53
7.4.1	EDTA 滴定法	54
7.4.2	DDTC 吸光光度法	55
8.	カルシウム	藤貫 正 57
8.1	存在と資源*	57
8.2	化学的性質	58
8.3	分析方法概論	59
8.3.1	分解方法	59
8.3.2	分離方法	60
8.3.3	定量方法	61
9.	カドミウム	関根 節郎 62
9.1	存在と資源*	62
9.2	化学的性質	63
9.3	分析方法概論	63
9.3.1	分解方法	63
9.3.2	分離方法	64
9.3.3	定量方法	65
9.4	鉍石中のカドミウム定量方法	66
9.5	岩石中のカドミウム定量方法	67
10.	コバルト	東野 徳夫 68
10.1	存在と資源*	68
10.2	化学的性質	69
10.3	分析方法概論	71
10.3.1	分解方法	71
10.3.2	分離方法	71
10.3.3	定量方法	71
10.4	鉍石中のコバルト定量方法	72
10.4.1	酸化物重量法	72
10.4.2	ニトロソR塩吸光光度法	73
10.5	岩石中のコバルト定量方法	74
11.	クロム	貴志 晴雄 75
11.1	存在と資源*	75
11.2	化学的性質	76
11.3	分析方法概論	78
11.3.1	分解方法	78
11.3.2	分離方法	78
11.3.3	定量方法	79

11.4	鉍石中のクロム定量方法	81
11.5	岩石中のクロム定量方法	81
11.5.1	クロム酸吸光光度法	81
11.5.2	ジフェニルカルバジド吸光光度法	81
12.	銅	貴志 晴雄・加藤 甲壬 83
12.1	存在と資源*	83
12.2	化学的性質	85
12.3	分析方法概論	87
12.3.1	分解方法	87
12.3.2	分離方法	87
12.3.3	定量方法	88
12.4	鉍石中の銅定量方法	90
12.4.1	チオ硫酸ナトリウム滴定法	90
12.4.2	アンモニア吸光光度法	92
12.5	岩石中の銅定量方法	93
13.	ふっ素	永井 茂 94
13.1	存在と資源*	94
13.2	化学的性質	95
13.3	分析方法概論	96
13.3.1	分解および分離方法	96
13.3.2	定量方法	97
13.4	岩石中のふっ素定量方法	98
14.	鉄	後藤 隼次 100
14.1	存在と資源*	100
14.2	化学的性質	101
14.3	分析方法概論	102
14.3.1	分解方法	102
14.3.2	分離方法	103
14.3.3	定量方法	104
15.	ゲルマニウム	竹田 栄蔵 105
15.1	存在と資源*	105
15.2	化学的性質	107
15.3	分析方法概論	108
15.3.1	分解方法	108
15.3.2	分離方法	109
15.3.3	定量方法	110
15.4	鉍石中のゲルマニウム定量方法	110
15.5	石炭・亜炭中のゲルマニウム定量方法	112
16.	ハロゲン	池田喜代治 115
16.1	存在と資源*	115

16.2	化学的性質	116
16.3	分析方法概論	118
16.3.1	分解方法	118
16.3.2	分離方法	118
16.3.3	定量方法	119
16.4	水溶性ハロゲン定量方法	120
16.4.1	ハロゲン化銀重量法	121
16.4.2	硝酸銀-チオシアン酸塩逆滴定法	121
16.4.3	チオシアン酸第二水銀吸光光度法	122
16.5	岩石中の塩素定量方法	122
17.	水銀	加藤 甲壬・東野 徳夫…123
17.1	存在と資源*	123
17.2	化学的性質	125
17.3	分析方法概論	126
17.3.1	分解方法	126
17.3.2	分離方法	127
17.3.3	定量方法	127
17.4	鉱石中の水銀定量方法	128
17.4.1	金板アマルガム重量法	129
17.4.2	チオシアン酸塩滴定法	130
17.5	土壌・岩石中の水銀定量方法	131
17.5.1	ジチゾン比色法	131
17.5.2	無炎原子吸光法	132
18.	カリウム	大森 江い…134
18.1	存在と資源*	134
18.2	化学的性質	136
18.3	分析方法概論	137
18.3.1	分解方法	137
18.3.2	分離方法	137
18.3.3	定量方法	138
19.	マグネシウム	藤貫 正…139
19.1	存在と資源*	139
19.2	化学的性質	141
19.3	分析方法概論	142
19.3.1	分解方法	142
19.3.2	分離方法	142
19.3.3	定量方法	143
20.	マンガン	永井 茂…144
20.1	存在と資源*	144
20.2	化学的性質	145

20.3	分析方法概論	146
20.3.1	分解方法	146
20.3.2	分離方法	146
20.3.3	定量方法	147
21.	モリブデン	東野 徳夫 148
21.1	存在と資源*	148
21.2	化学的性質	149
21.3	分析方法概論	150
21.3.1	分解方法	150
21.3.2	分離方法	150
21.3.3	定量方法	151
21.4	鉍石中のモリブデン定量方法	152
21.4.1	モリブデン酸鉛重量法	152
21.4.2	チオシアン酸塩吸光光度法	153
21.5	岩石中のモリブデン定量方法	154
21.5.1	チオシアン酸塩吸光光度法	154
21.5.2	ジチオール吸光光度法	155
22.	ナトリウム	大森 江い 156
22.1	存在と資源*	156
22.2	化学的性質	158
22.3	分析方法概論	159
22.3.1	分解方法	159
22.3.2	分離方法	159
22.3.3	定量方法	160
23.	ニッケル	貴志 晴雄 160
23.1	存在と資源*	160
23.2	化学的性質	162
23.3	分析方法概論	163
23.3.1	分解方法	163
23.3.2	分離方法	163
23.3.3	定量方法	164
23.4	鉍石中のニッケル定量方法	165
23.4.1	EDTA 滴定法	165
23.4.2	ジメチルグリオキシム吸光光度法	167
23.5	岩石中のニッケル定量方法	167
24.	りん	竹田 栄蔵 168
24.1	存在と資源*	168
24.2	化学的性質	170
24.3	分析方法概論	172
24.3.1	分解方法	172

24.3.2	分離方法	172
24.3.3	定量方法	173
25.	鉛	永井 茂 175
25.1	存在と資源*	175
25.2	化学的性質	176
25.3	分析方法概論	177
25.3.1	分解方法	177
25.3.2	分離方法	177
25.3.3	定量方法	178
25.4	鉱石中の鉛定量方法	179
25.4.1	EDTA 滴定法	179
25.4.2	チオ硫酸ナトリウム滴定法	179
25.5	岩石中の鉛定量方法	180
26.	い お う	貴志 晴雄 181
26.1	存在と資源*	181
26.2	化学的性質	182
26.3	分析方法概論	184
26.3.1	分解方法	184
26.3.2	分離方法	185
26.3.3	定量方法	186
26.4	鉱石中のいおう定量方法	187
27.	アンチモン	東野 徳夫 188
27.1	存在と資源*	188
27.2	化学的性質	189
27.3	分析方法概論	190
27.3.1	分解方法	190
27.3.2	分離方法	191
27.3.3	定量方法	191
27.4	鉱石中のアンチモン定量方法	192
27.5	岩石中のアンチモン定量方法	193
28.	セレン・テルル	貴志 晴雄・前田憲二郎 195
28.1	存在と資源*	195
28.2	化学的性質	196
28.3	分析方法概論	198
28.3.1	分解方法	198
28.3.2	分離方法	198
28.3.3	定量方法	199
28.4	鉱石中のセレン定量方法	200
28.4.1	還元重量法	200
28.4.2	DAB 吸光光度法	201

28.5	鉍石中のテルル定量方法	201
29.	けい素	大森 江い 202
29.1	存在と資源*	202
29.2	化学的性質	206
29.3	分析方法概論	207
29.3.1	分解方法	207
29.3.2	分離方法	208
29.3.3	定量方法	209
30.	すず	藤貫 正 210
30.1	存在と資源*	210
30.2	化学的性質	211
30.3	分析方法概論	212
30.3.1	分解方法	212
30.3.2	分離方法	212
30.3.3	定量方法	213
30.4	鉍石中のすず定量方法	214
30.5	岩石中のすず定量方法	217
31.	トリウム	関根 節郎・望月 常一 218
31.1	存在と資源*	218
31.2	化学的性質	220
31.3	分析方法概論	220
31.3.1	分解方法	220
31.3.2	分離方法	222
31.3.3	定量方法	222
31.4	鉍石中のトリウム定量方法	223
31.4.1	酸化物重量法	224
31.4.2	EDTA 滴定法	224
31.5	岩石中のトリウム定量方法	225
32.	チタン	後藤 隼次 226
32.1	存在と資源*	226
32.2	化学的性質	227
32.3	分析方法概論	228
32.3.1	分解方法	228
32.3.2	分離方法	228
32.3.3	定量方法	228
33.	ウラン	望月 常一・関根 節郎 229
33.1	存在と資源*	229
33.2	化学的性質	230
33.3	分析方法概論	232

33.3.1	分解方法	232
33.3.2	分離方法	232
33.3.3	定量方法	233
33.4	鉍石中のウラン定量方法	235
33.4.1	第二セリウム塩滴定法	235
33.4.2	過酸化水素吸光光度法	236
33.5	岩石中のウラン定量方法	237
34.	バナジウム	貴志 晴雄 238
34.1	存在と資源*	238
34.2	化学的性質	239
34.3	分析方法概論	241
34.3.1	分解方法	241
34.3.2	分離方法	241
34.3.3	定量方法	242
34.4	鉍石中のバナジウム定量方法	243
34.5	岩石中のバナジウム定量方法	244
35.	タングステン	貴志 晴雄 245
35.1	存在と資源*	245
35.2	化学的性質	247
35.3	分析方法概論	248
35.3.1	分解方法	248
35.3.2	分離方法	249
35.3.3	定量方法	250
35.4	鉍石中のタングステン定量方法	250
35.4.1	融解重量法	251
35.4.2	酸分解重量法	252
35.5	岩石中のタングステン定量方法	252
36.	亜鉛	加藤 甲壬・貴志 晴雄 254
36.1	存在と資源*	254
36.2	化学的性質	255
36.3	分析方法概論	256
36.3.1	分解方法	256
36.3.2	分離方法	256
36.3.3	定量方法	257
36.4	鉍石中の亜鉛定量方法	258
36.5	岩石中の亜鉛定量方法	259
37.	ジルコニウム (付ハフニウム)	貴志 晴雄 261
37.1	存在と資源*	261
37.2	化学的性質	262
37.3	分析方法概論	263

37.3.1	分解方法	263
37.3.2	分離方法	264
37.3.3	定量方法	265
37.4	鉍石中のジルコニウム定量方法	266
37.5	岩石中のジルコニウム定量方法	267
付	ハフニウムの定量	268

第2分冊

目 次

まえがき

「地球科学的試料の化学分析法 2」の発行にあたって

第Ⅲ部 系統的分析方法

1. けい酸塩岩石の完全分析方法 ……前田憲二郎・大森 江い・大森 貞子…269
 - 1.1 序 論 ……269
 - 1.2 分析方法概論 ……274
 - 1.3 湿 分 ……276
 - 1.4 二酸化けい素 ……276
 - 1.5 酸化アルミニウム ……277
 - 1.6 二酸化チタン ……278
 - 1.7 全鉄, 酸化第二鉄 ……278
 - 1.8 酸化カルシウム ……279
 - 1.9 酸化マグネシウム ……279
 - 1.10 酸化第一鉄…280
 - 1.11 酸化ナトリウム及び酸化カリウム…280
 - 1.12 五酸化りん…282
 - 1.13 酸化マンガン…283
 - 1.14 化 合 水…284
 - 1.14.1 ベンフィールド法…284
 - 1.14.2 吸 収 法…285
 - 1.15 強熱減量…287
 - 1.16 炭 素…287
 - 1.17 二酸化炭素…287
2. けい酸塩岩石の迅速分析方法 ……大森 貞子…290
 - 2.1 序 論 ……290
 - 2.2 二酸化けい素 ……293
 - 2.2.1 凝集重量・吸光光度併用法 ……293
 - 2.2.2 けいふっ化カリウム沈殿-中和滴定法…294
 - 2.3 酸化アルミニウム ……295
 - 2.3.1 EDTA-亜鉛逆滴定法 ……295
 - 2.3.2 クペロン抽出分離・EDTA-亜鉛逆滴定法 ……295
 - 2.4 全鉄, 酸化第二鉄 ……296
 - 2.4.1 重クロム酸カリウム滴定法 ……296
 - 2.4.2 o-フェナントロリン吸光光度法 ……297

2.5	二酸化チタン	297
2.5.1	過酸化水素吸光光度法	298
2.5.2	DAM 吸光光度法	298
2.6	酸化カルシウム	299
2.7	酸化マグネシウム	299
2.8	酸化ナトリウム	300
2.8.1	炎光光度法	300
2.8.2	酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム重量法	301
2.9	酸化カリウム	301
2.9.1	炎光光度法	301
2.9.2	四フェニルほう素カリウム重量法	302
2.10	五酸化りん	302
3.	石灰石・ドロマイトの完全分析方法	藤貫 正 304
3.1	序 論	304
3.2	分析方法概論	306
3.3	二酸化けい素（不溶解残さ）及び試料溶液の調製	309
3.4	酸化カルシウム	310
3.4.1	石灰石中の酸化カルシウム	310
3.4.2	ドロマイト中の酸化カルシウム	311
3.5	酸化マグネシウム	311
3.5.1	石灰石中の酸化マグネシウム	311
3.5.2	ドロマイト中の酸化マグネシウム	312
3.6	酸化第二鉄	313
3.7	酸化アルミニウム	314
3.8	酸化マンガン	315
3.9	五酸化りん	316
3.10	強熱減量	317
3.11	二酸化炭素	318
3.12	硫 黄	319
3.12.1	硫酸塩硫黄	319
3.12.2	全 硫 黄	320
4.	石こうの分析方法	藤貫 正 321
4.1	序 論	321
4.2	分析方法概論	322
4.3	試料はかり取りの際の注意	323
4.4	化 合 水	323
4.5	酸化カルシウム	323
4.6	無 水 硫 酸	324
4.7	二酸化けい素	324
4.8	酸化第二鉄	325

4.9	酸化アルミニウム	325
4.10	酸化マグネシウム	327
4.11	硫化物硫黄	327
5.	ほたる石の分析方法	藤貫 正 328
5.1	序 論	328
5.2	分析方法概論	329
5.3	炭酸カルシウム	330
5.4	二酸化けい素	331
5.5	ふっ化カルシウム	331
5.6	酸化第二鉄	332
5.7	酸化アルミニウム	333
5.8	バリウム	333
5.9	鉛	334
5.10	亜鉛	335
5.11	硫黄	335
6.	りん鉱石の分析方法	竹田 栄蔵 336
6.1	序 論	336
6.2	分析方法概論	337
6.3	水分	340
6.4	五酸化りん	340
6.4.1	りんモリブデン酸キノリウム重量法	340
6.4.2	中和滴定法	341
6.4.3	りんバナドモリブデン酸塩吸光光度法	342
6.5	酸化第二鉄	343
6.6	酸化アルミニウム	343
6.6.1	りん酸塩重量法	343
6.6.2	オキシソル吸光光度法	344
6.7	酸化カルシウム	345
6.8	ふっ素	345
6.9	二酸化けい素	346
6.10	酸化マンガシ	347
6.11	二酸化チタン	347
6.12	酸化マグネシウム	348
6.13	全硫黄	349
6.14	二酸化炭素	349
6.15	強熱減量	350
7.	ボーキサイト鉱の分析方法	関根 節郎 350
7.1	序 論	350
7.2	分析方法概論	353
7.3	強熱減量	353

7.4	全二酸化けい素	353
7.5	反応性二酸化けい素	354
7.6	酸化アルミニウム	355
7.7	酸化第二鉄	355
7.8	二酸化チタン	356
8.	鉄鉱石の完全分析方法	藤貫 正 356
8.1	序 論	356
8.2	分析方法概論	358
8.3	全 鉄	362
8.4	酸化第一鉄	363
8.5	二酸化けい素	364
8.6	酸化アルミニウム	364
8.7	酸化カルシウム	365
8.8	酸化マグネシウム	366
8.9	硫 黄	366
8.10	り ん	367
8.11	二酸化チタン	368
8.12	マンガン	370
8.13	バナジウム	371
8.14	ク ロ ム	372
8.15	銅	373
8.16	ニッケル	375
8.17	す ず	375
8.18	ひ 素	376
9.	マンガン鉱石の分析方法	永井 茂 378
9.1	序 論	378
9.2	分析方法概論	379
9.3	化 合 水	381
9.4	二酸化けい素	381
9.5	マンガン	382
9.5.1	ビスマス酸ナトリウム法	382
9.5.2	過マンガン酸カリウム直接滴定法	383
9.6	活性酸素(二酸化マンガン)	383
9.7	鉄	384
9.7.1	重クロム酸カリウム滴定法	384
9.7.2	o-フェナントロリン吸光光度法	384
9.8	酸化カルシウム	385
9.9	酸化アルミニウム	385
9.10	り ん	386
9.11	硫 黄	387

10.	クロム鉍石の分析方法	藤貫 正	388
10.1	序 論		388
10.2	分析方法概論		389
10.3	鉄鋼用クロム鉍石の分析方法		391
10.3.1	酸化クロム		391
10.3.2	鉄		392
10.3.3	二酸化けい素		393
10.3.4	酸化アルミニウム		393
10.3.5	酸化マグネシウム		394
10.3.6	酸化カルシウム		395
10.3.7	り ん		395
10.3.8	硫 黄		395
10.4	耐火物用クロム鉍石の分析方法		397
10.4.1	強熱減量		397
10.4.2	酸化クロム		397
10.4.3	鉄		397
10.4.4	二酸化けい素		397
10.4.5	酸化アルミニウム		398
10.4.6	酸化マグネシウム		399
10.4.7	酸化カルシウム		399
10.4.8	二酸化チタン		400
11.	チタン鉍石の分析方法	後藤 隼次	400
11.1	序 論		400
11.2	分析方法概論		401
11.3	二酸化チタン		402
11.4	全 鉄		404
11.5	酸化第一鉄		404
11.6	二酸化けい素		404
11.7	マンガン		405
11.8	バナジウム		405
11.9	ク ロ ム		406
11.10	酸化カルシウム		407
11.11	酸化マグネシウム		408
12.	硫化鉍の分析方法	藤貫 正・東野 徳夫	408
12.1	序 論		408
12.2	微量成分		410
12.3	分析方法概論		411
12.4	鉛		412
12.5	鉄		413
12.6	銅		414

12.7 重鉛	414
12.8 硫黄	415
12.9 バリウム	416

第Ⅳ部 野外分析方法

1. 序論	東野 徳夫	418
1.1 野外分析の対象		418
1.2 野外分析用の主な器材		419
1.3 分析に伴う廃液の処理		423
2. 金属・非金属鉱石の分析方法	東野 徳夫・藤貫 正・大森 貞子	424
2.1 銅鉱石中の銅定量方法 (銅アンミン吸光光度法)		424
2.2 ポーフイリーカッパー型銅鉱石中の銅及びモリブデン定量方法		424
2.2.1 銅 (2,2'-バイキノリン吸光光度法)		425
2.2.2 モリブデン (チオシアン酸塩吸光光度法)		425
2.3 ニッケル鉱石中のニッケル定量方法 (α -フリルジオキシム吸光光度法)		426
2.4 タングステン鉱石中のタングステン定量方法 (チオシアン酸塩吸光光度法)		427
2.5 クロム鉄鉱中の三二酸化クロム及び鉄定量方法		427
2.5.1 序言		427
2.5.2 三二酸化クロム (クロム酸イオン吸光光度法)		428
2.5.3 鉄 (<i>o</i> -フェナントロリン吸光光度法)		428
2.6 ラテライト中の全鉄, ニッケル, クロム, 化合水定量方法		429
2.6.1 序言		429
2.6.2 鉄 (重クロム酸カリウム滴定法)		430
2.6.3 ニッケル (ジメチルグリオキシム吸光光度法)		430
2.6.4 三二酸化クロム (ジフェニルカルバジド吸光光度法)		431
2.6.5 化合水		431
2.7 けい砂中の二酸化けい素, 酸化アルミニウム及び酸化第二鉄の定量方法		432
2.7.1 二酸化けい素 (モリブデン黄吸光光度法)		432
2.7.2 酸化アルミニウム (EDTA 滴定法)		434
2.7.3 酸化第二鉄 (<i>o</i> -フェナントロリン吸光光度法)		434
2.8 粘土中の二酸化けい素, 酸化アルミニウム及び強熱減量の定量方法		434
2.8.1 二酸化けい素		435
2.8.2 酸化アルミニウム		435
2.8.3 強熱減量		435
2.9 石灰石・ドロマイト中の酸化カルシウム及び酸化マグネシウム定量方法		435
2.9.1 酸化カルシウム (EDTA 滴定法)		436
2.9.2 酸化マグネシウム (EDTA 滴定法)		436
2.9.付 FC テスト (石灰石・ドロマイト品位簡易判定法)		436
3. 土壌, 河川堆積物及び岩石の分析方法	東野 徳夫	438

3.1	序 言	438
3.2	試料採取方法	438
3.2.1	土 壤	438
3.2.2	河川堆積物	439
3.2.3	岩 石	439
3.3	分析試料の調製方法	439
3.3.1	土 壤	439
3.3.2	河川堆積物	439
3.3.3	岩 石	440
3.4	亜鉛・銅・鉛・ニッケル・コバルト及びモリブデンの定量方法 (ピロ硫酸カリウム融解法)	440
3.4.1	分解方法	440
3.4.2	亜鉛 (ジチゾン比色法)	440
3.4.3	銅 (2,2'-バイキノリン比色及び吸光光度併用法)	441
3.4.4	鉛 (ジチゾン吸光光度法)	442
3.4.5	ニッケル (α -フリルジオキシム吸光光度法)	442
3.4.6	コバルト (β -ニトロソ- α -ナフトール吸光光度法)	443
3.4.7	モリブデン (チオシアン酸塩比色法及び吸光光度法)	443
3.5	土壤中のタングステン (チオシアン酸塩比色法)	444
3.6	土壌、河川堆積物及び岩石中の微量水銀の定量方法 (ジチゾン比色法)	444
3.6.1	ジチゾン比色法	444
3.7	土壌、河川堆積物及び鉱石中の冷酢酸塩による抽出銅 (Cx, Cu) の定量方法	444
4.	自然水の分析方法	東野 徳夫 446
4.1	序 言	446
4.2	自然水の採取方法	446
4.3	測定及び分析方法	446
4.3.1	気温、水温の測定	446
4.3.2	pH	447
4.3.3	亜鉛 (ジチゾン比色法)	447
4.3.4	銅 (2,2'-バイキノリン吸光光度法)	448
4.3.5	鉛 (ジチゾン吸光光度法)	448
4.3.6	重金属の含量 (ジチゾン抽出滴定法)	448
4.3.7	硫酸イオン (硫酸バリウム比濁法)	449
4.3.8	マグネシウム (EDTA 滴定法)	449
5.	火山ガスの分析方法	阿部喜久男・前田憲二郎 450
5.1	序 言	450
5.1	測定方法と試料採取方法	450
5.2.1	噴気の温度の測定	450
5.2.2	試料採取方法	450
5.2.3	水蒸気量とガス量の測定	451

5.3	ガス分析方法	451
5.3.1	硫化水素（二酸化硫黄との含量の定量）	451
5.3.2	二酸化硫黄	452
5.3.3	二酸化炭素	453
5.3.4	酸素	455
5.3.5	残ガス（R）	456
5.4	凝縮水・熱水の分析方法	456
6.	天然ガスの分析方法	永田 松三 456
6.1	序言	456
6.2	天然ガスの採取方法	456
6.2.1	坑井・露頭の遊離ガス	456
6.2.2	水中溶存ガス	458
6.2.3	堆積岩類に含まれるガス	458
6.2.4	土壤ガス	461
6.3	採取ガスの保存方法	462
6.4	採取ガスの分析方法	463
6.4.1	オールザット改良法	463
6.4.2	検知管法（北川式）	465
6.4.3	干渉計法	466

第V部 水の分析方法

1.	表流水・地下水の水質分析方法	池田喜代治・永井 茂 467
1.1	序言	467
1.2	水の採取方法	467
1.2.1	試料採取位置と時期及び採取回数	468
1.2.2	試料採取装置・器具	470
1.3	採水試料の処理方法（予備処理）	472
1.4	採水現場における観察と分析	475
1.5	温度	476
1.6	外観	477
1.7	臭気	477
1.8	濁度	478
1.8.1	一般法	478
1.8.2	光電光度法（透過光測定法）	479
1.8.3	積分球式光電光度法	479
1.9	色度	480
1.10	pH, RpH	480
1.10.1	ガラス電極法	481
1.10.2	比色法	481

1.11	電気伝導率 (導電率)	481
1.12	溶存酸素 (DO)	482
1.12.1	ウィンクラー・アジ化ナトリウム法	483
1.12.2	機器法	483
1.13	懸濁物質, 溶解性蒸発残留物及び全蒸発残留物	484
1.13.1	懸濁物質	484
1.13.2	溶解性蒸発残留物	487
1.13.3	全蒸発残留物	487
1.14	酸消費量 (アルカリ度)	487
1.14.1	酸消費量-pH 4.8 (M-アルカリ度)	488
1.14.2	酸消費量-pH 8.3 (P-アルカリ度)	489
1.15	アルカリ消費量 (酸度)	489
1.15.1	アルカリ消費量-pH 8.3 (全酸度)	490
1.15.2	アルカリ消費量 pH 4.8	490
1.15.3	アルカリ消費量-遊離酸	490
1.16	二酸化炭素 (CO ₂)	491
1.17	化学的酸素消費量 (COD)	492
1.18	アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	493
1.18.1	直接吸光光度法	493
1.18.2	蒸留分離吸光光度法	494
1.18.3	蒸留分離滴定法	495
1.19	亜硝酸イオン (NO ₂ ⁻)	496
1.20	硝酸イオン (NO ₃ ⁻)	496
1.21	塩化物イオン (Cl ⁻)	497
1.21.1	硝酸銀滴定法 (モール法)	498
1.21.2	チオシアン酸第二水銀吸光光度法	498
1.22	硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	499
1.23	ナトリウム (Na)	501
1.24	カリウム (K)	502
1.25	カルシウム (Ca)	502
1.25.1	EDTA 滴定法	503
1.25.2	原子吸光法	503
1.26	マグネシウム (Mg)	503
1.26.1	EDTA 滴定法	504
1.26.2	原子吸光法	504
1.27	硬度 (Hardness)	505
1.27.1	全硬度	505
1.27.2	カルシウム硬度	505
1.27.3	マグネシウム硬度	505
1.28	シリカ (SiO ₂)	506

1.29	りん酸イオン (PO_4^{3-})	507
1.30	ふっ化物イオン (F^-)	507
1.31	臭化物イオン (Br^-)	509
1.31.1	容量法	510
1.31.2	吸光光度法 (接触反応法)	511
1.32	よう化物イオン (I^-)	512
1.33	硫化物イオン (S^{2-})	513
1.34	残留塩素	513
1.35	鉄 (Fe)	514
1.35.1	鉄(II)イオン (Fe^{2+})	515
1.35.2	溶存鉄イオン及び鉄(III)イオン	515
1.35.3	全鉄	515
1.35.4	溶存鉄イオン及び全鉄 (原子吸光法)	516
1.36	マンガン (Mn)	516
1.36.1	直接原子吸光法	516
1.36.2	キレート抽出原子吸光法	517
1.37	銅 (Cu)	517
1.37.1	直接原子吸光法	517
1.37.2	キレート抽出原子吸光法	518
1.38	鉛 (Pb)	518
1.38.1	直接原子吸光法	518
1.38.2	キレート抽出原子吸光法	519
1.39	亜鉛 (Zn)	519
1.40	カドミウム (Cd)	519
1.41	水質解析法 (分析値のダイヤグラム表示法)	520
2.	海水の分析方法	貴志 晴雄・望月 常一 524
2.1	序言	524
2.2	試料採取と水温の測定	526
2.2.1	海面水	526
2.2.2	海面下の水	526
2.3	塩素量, 塩分及び密度	528
2.3.1	塩素量	528
2.3.2	塩分	529
2.3.3	密度	530
2.4	溶存酸素	530
2.5	pH 及び Eh (酸化還元電位)	533
2.6	けい酸	533
2.7	りん	534
2.7.1	りん酸態りん	534
2.7.2	全りん	535

2.8	窒 素	535
2.8.1	アンモニア態窒素	535
2.8.2	亜硝酸態窒素	536
2.8.3	硝酸態窒素	536
2.9	主要成分	536
2.9.1	ナトリウム及びカリウム (付, リチウム及びルビジウム)	536
2.9.2	マグネシウム及びカルシウム (付, ストロニウム)	537
2.9.3	硫酸イオン	537
2.9.4	臭素及びよう素	537
2.9.5	ふ っ 素	538
2.9.6	ほ う 酸	538
2.9.7	全 炭 酸	538
3.	温泉・鉱泉の分析方法	阿部喜久男・前田憲二郎 540
3.1	序 言	540
3.2	鉱泉及び療養泉の規定	540
3.3	鉱泉の分類	540
3.3.1	温泉による分類	540
3.3.2	浸透圧による分類	541
3.3.3	緊張度による分類	541
3.3.4	化学組成による分類	542
3.4	泉質の分類	542
3.4.1	単純温泉	542
3.4.2	単純炭酸泉	542
3.4.3	重炭酸土類泉	547
3.4.4	重そう泉	547
3.4.5	食 塩 泉	547
3.4.6	硫酸塩泉	548
3.4.7	鉄 泉	548
3.4.8	明ばん泉	549
3.4.9	硫 黄 泉	549
3.4.10	酸 性 泉	550
3.4.11	放射能泉	550
3.5	現地における作業	550
3.5.1	試料採取方法	550
3.5.2	記載事項	551
3.5.3	試験項目	551
3.6	反 応	551
3.7	水素イオン濃度 (pH)	551
3.8	遊離炭酸 (free CO ₂)	551
3.9	炭酸イオン (CO ₃ ²⁻)	552

3.10	ヒドロ炭酸イオン (HCO_3^-)	552
3.11	水酸イオン (OH^-)	552
3.12	比 重	553
3.13	塩化物イオン (Cl^-)	553
3.14	硫酸イオン (SO_4^{2-})	554
3.14.1	普通 泉	554
3.14.2	硫化水素泉	554
3.15	硫化水素 (H_2S)	555
3.16	蒸発残留物	555
3.17	メタけい酸 (H_2SiO_4)	555
3.18	アルミニウム (Al)	556
3.19	全 鉄 (total Fe)	556
3.20	鉄(II)イオン (Fe^{2+})	557
3.21	カルシウム (Ca)	557
3.22	マグネシウム (Mg)	558
3.23	マンガン (Mn)	558
3.24	メタほう酸 (HBO_2)	559
3.25	ナトリウム (Na), カリウム (K)	559
3.26	りん酸イオン (PO_4^{3-})	559
3.27	チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	560
3.28	ふっ化物イオン (F^-)	560
3.29	よう化物イオン (I^-)	560
3.30	臭化物イオン (Br^-)	561
3.31	その他の成分	562
3.31.1	銅 (Cu)	562
3.31.2	メタ亜ひ酸 (HAsO_2)	562
3.31.3	総 炭 酸 (total CO_2)	562
3.32	イオン表の作成と泉質の判定	562
4.	鉦山廃水の分析方法	池田喜代治・後藤 隼次・加藤 甲壬 563
4.1	序 言	563
4.2	試料の採取方法	564
4.2.1	採取時の注意	564
4.2.2	採取地点	564
4.2.3	採水方法	565
4.2.4	採水現場における記録	565
4.3	試料の処理方法	565
4.4	流量測定	566
4.4.1	測定時間の決め方	566
4.4.2	測定値の整理と表示	566
4.4.3	測定方法の種類	566

4.4.4	せきによる方法	567
4.4.5	その他の流量測定方法	572
4.5	温度	577
4.6	外観	577
4.7	透視度	577
4.8	pH	577
4.9	電気伝導率	578
4.10	蒸発残留物	578
4.10.1	全蒸発残留物	579
4.10.2	全強熱残留物	579
4.10.3	全強熱減量	579
4.10.4	溶存蒸発残留物	579
4.10.5	懸濁物	579
4.11	酸消費量	579
4.12	アルカリ消費量	579
4.13	化学的酸素消費量 (COD)	579
4.14	塩化物イオン (Cl^-)	579
4.15	硫酸イオン (SO_4^{2-})	580
4.16	硫化物イオン (S^{2-})	581
4.17	全硫黄 (total S)	582
4.18	シアンイオン (CN^-) 及び全シアン (total CN)	582
4.18.1	シアンイオン (pH 5.0 で遊離するシアン)	582
4.18.2	全シアン	584
4.19	銅 (Cu)	584
4.19.1	溶存銅	585
4.19.2	全銅	586
4.20	鉛 (Pb)	586
4.20.1	溶存鉛	586
4.20.2	全鉛	587
4.21	亜鉛 (Zn)	588
4.21.1	溶存亜鉛	588
4.21.2	全亜鉛	589
4.22	鉄 (Fe)	589
4.22.1	溶存鉄	589
4.22.2	全鉄	590
4.23	砒素 (As)	591
4.23.1	溶存砒素	591
4.23.2	全砒素	594
4.24	カドミウム (Cd)	594
4.24.1	溶存カドミウム	594

4.24.2	全カドミウム	596
4.25	モリブデン (Mo)	596
4.25.1	溶存モリブデン	596
4.25.2	全モリブデン	597
4.26	マンガン (Mn)	597
4.26.1	溶存マンガン	597
4.26.2	全マンガン	598
4.27	クロム (Cr)	598
4.27.1	溶存クロム	598
4.27.2	全クロム	599
4.28	水銀 (Hg)	600
4.28.1	溶存水銀	601
4.28.2	全水銀	604
4.29	カルシウム (Ca)	605
4.29.1	溶存カルシウム	605
4.29.2	全カルシウム	605
4.30	マグネシウム (Mg)	605
4.30.1	溶存マグネシウム	606
4.30.2	全マグネシウム	606
5.	ガス付随水の分析方法	永田 松三・西村 富子 607
5.1	序 言	607
5.2	試料採取方法と記載事項	607
5.3	全炭酸 (total CO ₂)	608
5.4	よう化物イオン (I ⁻) 及び臭化物イオン (Br ⁻)	609
5.4.1	よう化物イオンと臭化物イオンの合量	609
5.4.2	よう化物イオン	610
5.5	アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	610
5.6	溶存ガス	612
付.	底質と間げき水	望月 常一・川野 昌樹 615
1.	序 言	615
2.	底質の採取	615
2.1	表面試料	615
2.2	柱状試料	616
3.	採取試料の処理	617
4.	間げき水の抽出	617
4.1	圧搾法	617
4.2	水添加-遠心分離法	617
5.	間げき水の分析方法	618

第Ⅵ部 有機分析方法

1. 石炭の分析方法

1.1 序 論

石炭の分析方法には、工業分析方法と元素分析方法がある。工業分析方法は水分、灰分、揮発分、固定炭素及び発熱量を測定する方法で一定条件で行えば石炭の性質をよく表現できる特長があり、元素分析方法は石炭を構成する炭素、水素、窒素、硫黄、酸素などの組成を明らかにする方法である。

石炭類の公定分析方法としては日本工業規格 JIS M 8801-1972「石炭類の試験方法」、8803-1972「石炭類の包蔵水分分析方法」、8810-1972「石炭類およびコークス類についてのサンプリング、分析ならびに測定方法の通則」、8811-1973「石炭類およびコークス類のサンプリング方法ならびに全水分・湿分測定方法」、8812-1972「石炭類およびコークス類の工業分析方法」、8813-1973「石炭類およびコークス類の元素分析方法」、8814-1972「石炭類およびコークス類の発熱量測定方法」が規定されている。

ここでは工業規格に準じた工業分析方法、元素分析方法及び炭素、水素、窒素の自動分析方法について述べる。

なお、この方法による分析結果の一例を第 VI-1 表に示す。

1.2 試料の調製

採取した試料がぬれている場合は、室内乾燥又は送風乾燥装置(35°C以下)で乾燥した後に粗砕(粒径1~5mm)し、これを二分器又は円錐四分法により縮分(全量が100gになるまで)し、特殊鋼製粉砕機あるいはめのう乳ばちなどを用いて粒径0.250mm(60メッシュ)以下に粉砕してよく混合する。

この試料の適当量(10~20g)を試料容器(アルミニウム製容器又はシャーレ)になるべく平らにして入れ、これを室温で、食塩飽和溶液を入れた恒湿装置内に入れる。この恒湿試料^{注1)}を工業分析、元素分析などに用いる。

注 1) 恒量になるまでの日数は、試料の水分量、炭種及び試料の厚さなどによって異なる。一般には水分10%以下の石炭は大体7日以内に恒量となり、水分20%以上の石炭や亜炭類は20~30日位かかることがある。

第 VI-1 表 各種石炭の工業分析・元素分析表

No.	採取場所	炭質	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	発熱量 cal/g	全硫黄 (%)	純炭に対する		結 性
									固定炭素 (%)	補正発熱量 cal/g	
1	上毛炭	か	14.05	13.65	44.01	28.29	4,590	0.89	39.13	6,450	非 粘 結
2	高萩炭	"	13.34	16.24	39.87	30.55	5,020	0.49	43.38	7,270	"
3	常磐小野田炭	"	8.90	18.07	40.22	32.81	5,400	0.55	44.93	7,550	"
4	日炭高松炭	亜れき青炭	4.50	16.70	39.73	39.07	6,150	0.62	49.58	7,940	"
5	雄別炭	"	3.60	13.75	44.72	37.93	6,370	0.36	45.89	7,810	"
6	常磐磐崎炭	"	6.01	7.20	47.42	39.37	6,750	0.21	45.36	7,830	"
7	赤池炭	"	1.83	2.39	40.00	55.78	7,910	0.27	58.24	8,280	粘 結 膨 脹
8	三池炭	れき青炭	1.19	6.70	45.09	47.02	7,880	2.61	51.05	8,610	"
9	池島炭	"	1.62	11.15	43.57	43.66	7,270	1.97	50.05	8,410	"
10	高島炭	"	1.35	4.86	42.53	51.26	8,170	0.36	54.65	8,750	"
11	大島炭	"	1.69	6.91	33.84	57.56	7,800	0.44	62.98	8,590	"
12	旭炭	無煙炭	2.62	4.77	14.80	77.81	7,760	3.01	84.02	8,410	弱 粘 結
13	大岳炭	"	0.33	9.33	7.49	82.85	6,610	0.29	91.71	7,380	非 粘 結

No.	採取場所	炭質	水分 (%)	灰分 (%)	炭素 (%)	水素 (%)	窒素 (%)	酸素 (%)	燃焼性硫黄 (%)	酸素 (%)	純炭に對する	
											炭素 (%)	酸素 (%)
1	上毛炭	か	15.88	55.71	5.11	0.70	21.56	1.04	66.23	6.07	25.63	0.83
2	高萩炭	"	18.74	59.19	4.77	0.77	14.33	2.20	72.84	5.87	17.63	0.95
3	常磐小野田炭	"	19.84	60.06	5.02	0.69	13.82	0.57	74.92	6.26	17.24	0.86
4	日炭高松炭	亜れき青炭	17.49	61.18	4.52	0.90	15.26	0.65	74.15	5.48	18.49	1.09
5	雄別炭	"	14.26	66.51	5.59	1.10	12.43	0.11	77.90	6.54	14.14	1.29
6	常磐磐崎炭	"	7.66	71.26	5.81	1.00	14.05	0.22	77.17	6.29	15.22	1.09
7	赤池炭	"	2.43	79.47	5.47	1.69	10.66	0.28	81.45	5.61	11.93	1.73
8	三池炭	れき青炭	6.78	74.20	4.80	1.21	9.85	3.16	79.60	5.15	10.57	1.30
9	池島炭	"	11.34	71.12	5.12	1.13	9.29	2.00	80.22	5.77	10.48	1.27
10	高島炭	"	4.92	77.52	5.50	1.35	10.35	0.36	81.53	5.78	10.89	1.42
11	大島炭	"	7.03	82.95	6.44	1.06	2.07	0.45	89.22	6.93	2.23	1.14
12	旭炭	無煙炭	4.90	81.46	4.40	1.44	4.71	3.09	85.66	4.63	4.95	1.52
13	大岳炭	"	9.36	84.45	0.62	0.82	4.46	0.29	93.17	0.68	4.93	0.90

1.3 工業分析方法

1.3.1 水分

石炭中の水分には、湿分、吸着水分及び化合水分の3種がある。

湿分とは機械的に石炭の表面に付着した水分であって、これは自然乾燥によって容易に取り除くことができる。

吸着水分とは石炭の粒子の中に吸着されて存在する水分で、石炭の性質によってその量は異なる。日本工業規格に決められた方法では 105~110°C で1時間乾燥した時の減量を吸着水分としている。

化合水分とは、105~110°C では放出されない水分で、その存在状態は明らかではないが石炭に含まれている各種成分の結晶水である。これは約 300°C から分離し始めて 500°C までにはほとんど放出される。工業分析方法では揮発分の一部として定量される。

試料 1g (W g) を重量既知 (w_1 g) のふた付き乾燥容器に正しくはかり取り、表面を平らにして容器のふたを開いて、あらかじめ 107±2°C にした乾燥器に入れ、1時間後に取り出して、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の水分 (%) を求める。

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

備考 1 加熱乾燥による重量減少から水分を算出する間接法は、常に石炭の酸化により分析値が変化する。この傾向は、特に高水分の低炭化度炭に著しい。これを防止するため乾燥室内に不活性ガス(窒素など)を通じながら乾燥することが望ましい。不活性ガスを通気した場合は略号 NM を付記して表示する。なお加熱中の通気速度は1時間当たり乾燥室容積の4倍容位がよい。

備考 2 乾燥法は試料の加熱による減量から石炭中の水分を間接に測定するため、加熱による試料の酸化、不活性ガス使用の際に起こるガスの吸着、特に若い石炭では 100°C までに揮発分の一部が蒸発するなどの種々の原因による誤差がある。

元素分析方法の水素の定量と同様に、試料を入れた燃焼管を 107°C 付近に加熱して、水分を、二酸化炭素をキャリアーとして追い出し、これを塩化カルシウムかアンヒドロン(無水過塩素酸マグネシウム)などに吸収させて、その増量から水分を求める方法もある。

1.3.2 灰分

石炭中に含有される鉱物質を灰分とする。この灰分には石炭固有の灰分と堆積時に外部から加わった二次的な灰分とがある。

石炭固有の灰分は、根源植物中に存在していたもので石炭中にほぼ均一に分布し、その量も少なく 1~4% 程度である。二次的灰分は、石炭の生成過程、あるいはその後の地殻変動などによって混入した異物質でその分布状態は均一ではない。

試料 1g (W g) を重量既知 (w_1 g) の灰化容器(磁製、内部底面積 10 cm² 以上の浅ざら)に

正しくはかり取り電気炉に入れ、炉の温度を約 30~60 分間かけて室温から $800 \pm 10^\circ\text{C}$ ^{注2)} まで昇温し、完全に灰化するまでその温度を保つ。灰化の困難なせん(煽)石、無煙炭あるいは高灰分の石炭は、白金線で試料を飛散しないようにかき混ぜ、完全に灰化する。灰化が終了したら容器を取り出し、最初は冷たい金属板上で 10 分間、次いでデシケーター内で放冷し、その重量 (w_2 g) をはかる。

次式によって試料中の灰分 (%) を求める。

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

注 2) 炭酸カルシウムの分解は 500°C から始まり約 800°C で終了し、硫酸カルシウムの分解は単独では 1200°C 以上から始まるがアルミニウム、けい素、鉄などが共存すると $800 \sim 850^\circ\text{C}$ で分解が始まる。したがって灰化温度は、炭酸塩の分解が終了し、硫酸塩の分解が開始しない温度である。

1.3.3 揮 発 分

試料を 925°C で 7 分間加熱して減量を求め、減量の試料に対する百分率を算出し、これから水分を減じて揮発分とする。

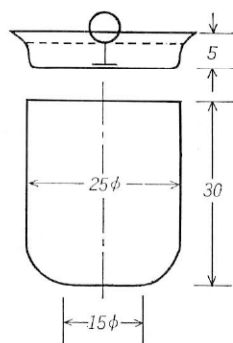
石炭は 100°C 以上でも吸蔵ガスなど(メタン、二酸化炭素)の一部を放出するが、更に加熱すれば温度の上昇と共に石炭質の分解が始まる。 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ では高級脂肪族炭化水素類の放出が最も盛んになる。 450°C 付近では主にメタン、エタンのようなパラフィン族、オレフィン族炭化水素を放出する。 500°C 以上になるとガスの発生量は次第に減少するが $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の間で水素を特に多く放出する。一酸化炭素も温度の上昇と共に発生量は増加する。

揮発分は炭質によって異なり純炭(揮発分+固定炭素)に対する揮発分は、無煙炭で 5~15%、れき青炭で 25~50%、亜れき青炭で 50~60%、かつ(褐)炭で 55~80% 程度である。この揮発分定量で生成したコークスの状態は、その石炭の粘結性の判定に役立つ。

るつぼ法: 試料 1 g (W g) を重量既知 (w_1 g) の白金るつぼ^{注3)} (第 VI-1 図参照) に正しくはかり取り、軽くたたき、試料層の厚さを均一にし、あらかじめ $925 \pm 20^\circ\text{C}$ に保ったて型管状電気炉(第 VI-2 図参照)にそう入する。正確に 7 分間加熱した後、直ちにるつぼを取り出し^{注4)}、デシケーター内で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。このとき、るつぼ内の試料の状態、すなわち粘結性の有無及びその強弱を観察し記録しておく。

次式により試料中の揮発分 (%) を求める。

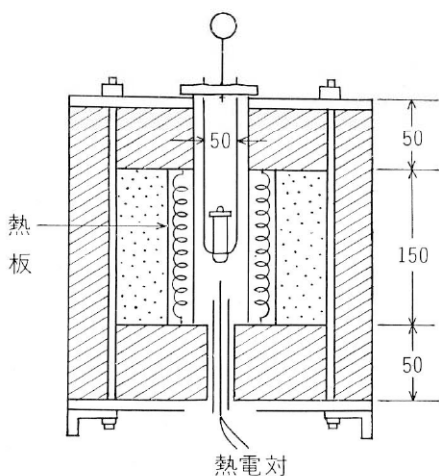
$$\text{揮発分 (\%)} = \frac{(W + w_1) - w_2}{W} \times 100 - \text{水分 (\%)}$$



第 VI-1 図 白金るつぼ
(揮発分定量用)
(単位 mm)

注 3) 白金るつぼは容量 10 mL、るつぼに適合する落としぶた付きのものを用いる。重量はふた共約 18 g である。

4) 試料は加熱によって飛散することがある。すなわち加熱後、る



第 VI-2 図 たて型管状電気炉の一例 (単位 mm)

1.3.4 固定炭素

固定炭素はかっ炭から無煙炭に至るまで、石炭化度が進むに従って揮発分とは反対に多くなる。固定炭素の定量は間接的なもので、次式により算出する。

$$\text{固定炭素 (\%)} = 100 - \{\text{水分 (\%)} + \text{灰分 (\%)} + \text{揮発分 (\%)}\}$$

1.3.5 許容差

工業分析方法における各成分測定値の許容差は JIS M 8810-1972 に規定されている。各成分ごとの許容差は第 VI-2 表に示す。

第 VI-2 表 工業分析の許容差

分析項目	区分 (%)	許容差 (%)	
		同一分析所内 (測定値)	異分析所間 (報告値)
水分	1.5 以下	0.30	0.5
	1.6~5.0	0.30	0.6
	5.1~10.0	0.50	1.0
	10.1~16.0	0.70	1.4
	16.1 以上	0.70	1.7
灰分	10 以下	0.30	0.6
	10.1~20	0.40	0.8
	20.1 以上	0.50	1.0
揮発分 (加熱減量)	50.0 以下	0.50	1.4
	50.1 以上	0.70	2.2

つぼのふたがはずれるか、るつぼのふたに灰が付着しているときは、次の方法によって再分析する。急激な加熱により、飛散などのための損失を起す試料(かっ炭など)に対しては、次の予備処理のいずれかを行う。ただし、この場合はその処理を略号で付記する。

- 試料にエチルアルコール (95 vol %) 数滴を加えて湿潤させた後、20 分間放置する (略号 PA)。
- 試料を成型して錠剤型とする (略号 PI)。
- 試料を 200~300°C 程度で約 10 分間予熱する (略号 PH')。
- 上記の方法を適当に組み合わせる。

1.4 元素分析方法

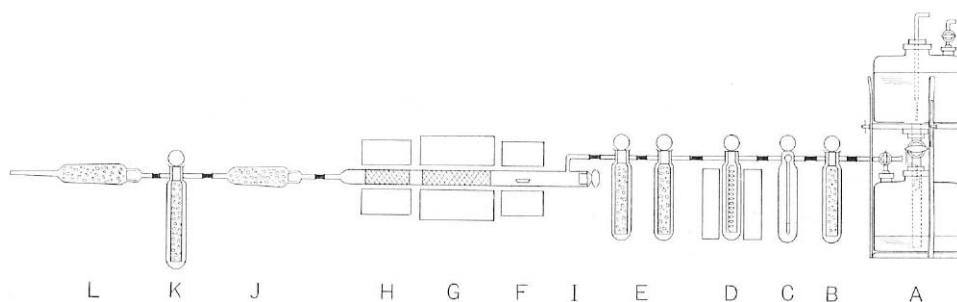
元素分析の結果は、無水試料に換算して表示する（無水ベース）。

1.4.1 炭素及び水素

炭素は石炭の主成分であり、純炭に対する炭素含量はかっ炭 60~70%，れき青炭 70~85%，無煙炭 85~95% の範囲である。また、水素含有量はかっ炭 5~7%，れき青炭 4~6%，無煙炭 2~4% の範囲で石炭化度が進むに従い炭素は増加し、水素は減少する傾向を示す。ここでは燃焼法（リービッヒ法）について述べ、炭素、水素、窒素の3元素の自動分析方法については1.4.5で述べる。

この方法は、試料を空気気流中で加熱分解し、あらかじめ熱した酸化銅網巻を通過させ、炭素を二酸化炭素に、水素を水にそれぞれ酸化し、生成物を吸収剤に吸収させ、各吸収剤の重量増加によって定量する。

1) 装置の概略 本装置はガス恒圧びんとガス精製装置、燃焼装置及び吸収装置から成る（第 VI-3 図参照）。



第 VI-3 図 炭素・水素定量装置

ガス恒圧びんAはガラスびん(5*l*)を共せん付きガラス管で連結したもので、空気あるいは酸素を装置内に一定の圧力で供給するためのものである。ガス精製装置はシリカゲルを詰めた管B、流量計C、石英管にニクロム線を封入した加熱精製管D、粒状ソーダアスベスト及び粒状アンヒドロンを詰めた精製管Eを順次連結したものである。燃焼装置は、試料を燃焼させるための加熱炉F、発生したガスを酸化する酸化炉G、硫黄及びハロゲン類を除去する加熱モルタル炉Hからなり、それぞれの加熱温度は単独で調節できる。燃焼管Iは内径 8~10 mm、長さ約 60 cm の透明石英管で、試料ポート送入口はすり合わせとなっている。管の中には約 10 cm の長さの銀網巻^{注3)}1本と、更に約 10 cm の長さの銅網巻^{注3)}2本を順次そう入する。吸収装置は粒状アンヒドロンを詰めた水分吸水管J、二酸化マンガンを詰めた窒素酸化物吸水管K及び粒状ソーダアスベストを詰めた二酸化炭素吸水管Lを順次連結したものである。

2) 操作 装置の各接続が気密であることをあらかじめ点検する。予備操作として、精製装置を通した空気又は酸素を、毎分 8~10 ml の流速で通じながら加熱精製管を 700~750°C に、加熱炉を 850±20°C に、酸化炉を 800±20°C に、加熱モルタル炉を 500±20°C にそれ

ぞれ加熱する。加熱精製管及び各電気炉が所定の温度に達した後、各吸収管 J, K, L を接続し、空気の流通を続け、約 30 分後、水分吸収管、二酸化炭素吸収管を取り外す。デシケーター中で放冷後、その重量をはかり、増減が 0.1 mg 未満となるまで、以上の操作を繰り返す⁵⁾。このときの水分吸収管の重量 (w_1 g) と二酸化炭素吸収管の重量 (w_2 g) を求めておく。

予備操作が終了したならば、水分及び二酸化炭素吸収管を燃焼管に連結する。

試料約 30~50 mg (W g) を燃焼ボートに正しくはかり取り、燃焼管内の定位置に迅速にそう入する。

全装置を連結した後、加熱炉の温度を約 15 分間で $850 \pm 20^\circ\text{C}$ に上げ、試料が完全に灰化するまで約 20~30 分間⁷⁾加熱する。燃焼管の末端に集まった水分は注意して暖め⁸⁾、全部水分吸収管に送る。加熱終了後も空気又は酸素を約 10 分間通じ、両吸収管を取り外すしてその両端を気密にして清浄な布でぬぐい、デシケーター中で放冷後、水分吸収管の重量 (w_3 g) 及び二酸化炭素吸収管の重量 (w_4 g) をはかる。

次式により試料中の水素含有率 (H%) 及び炭素含有率 (C%) を求める⁹⁾。

$$\text{水素} = \frac{(w_3 - w_1) - \left(W \times \frac{\text{水分}(\%)}{100} \right)}{W} \times 11.19 \times \frac{100}{100 - \text{水分}(\%)}$$

$$\text{炭素} = \frac{w_4 - w_2}{W} \times 27.29 \times \frac{100}{100 - \text{水分}(\%)}$$

注 5) 銀網巻は引き出すために便利のように一端を曲げた銅線を中心として外側に銀網を巻いて作る。銅網巻も同じようにして作るが、これは加熱すると酸化銅網巻になる。

6) この操作はその日の第 1 回のみ必要で、2 回目以後は行う必要はない。

7) 無煙炭、せん石類又は高灰分の石炭は燃焼時間を延長して完全に灰化させる。

8) ドライヤー、又はアルコールランプなどで弱く加熱するとよい。

9) 石炭中に炭酸塩類が含まれるときは、炭酸塩類が分解して発生する二酸化炭素のため、炭素含有率が過大となる。このような炭酸塩類の多い場合は別に二酸化炭素を定量して補正する。

1.4.2 硫 黄

石炭に含まれる硫黄は一般には 0.01~1.0% 程度で、有機性硫黄と無機性硫黄とに大別できる。

有機性硫黄は、石炭の生成時からのもので根源植物に由来し、石炭中に均一に分布している。無機性硫黄は、硫化物や硫酸塩として存在し、地下水などから二次的に混入したものが大部分である。

元素分析の場合、燃焼性硫黄と不燃性硫黄に区別して定量される。石炭の燃焼に際して灰中に固定される硫黄が不燃性硫黄で、残りは燃焼性硫黄である。不燃性硫黄の大部分は無機性の硫酸塩である。

ここでは全硫黄についてはエシュカ法、不燃性硫黄については重量法を述べる。

1) 全硫黄 試料 1 g (W g) を正しくはかり取り、エシュカ合剤¹⁰⁾ 2.5 g と薬包紙上でよく混合し、別にエシュカ合剤 0.5 g を底に均一に敷いた磁製丸底蒸発器ら (50 ml) に静かに移し入れる。更にエシュカ合剤 1 g でその表面を均等に覆う。

これを電気炉に入れ、揮発分が徐々に揮散するように約 1 時間かけて室温から $800 \pm 25^\circ\text{C}$ に昇温し、この温度で約 90 分間加熱する。

放冷後、蒸発器に温水を加えて内容物を湿し、温水でビーカー (300 ml) に洗い移し、液量を約 100 ml とする。塩酸 10~20 ml を加え、二酸化炭素を追い出すため約 5 分間煮沸する^{注10}。残さを沓紙 (5 種 A) で沓過し、温水で数回洗浄する。沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け、メチルオレンジ指示薬 2, 3 滴を加え、アンモニア水 (1+1) で中和する。塩酸 1 ml を加えて微酸性^{注11}とし、全容を約 250 ml とする。この溶液を煮沸し、塩化バリウム溶液 (10%) 10 ml をかき混ぜながら滴加し、水浴上で約 1 時間加熱した後、一時間静置する。

これを沓紙 (6 種) で沓過し、洗液に塩化物イオンの反応が認められなくなるまで温水で洗浄する。沈殿を沓紙ごと重量既知 (w_1 g) の磁器るつぼ (30 ml) に入れ、低温で沓紙を灰化した後、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で約 20 分間強熱する。デシケーター中で放冷後その重量 (w_2 g) をはかる。空試験を 2 個以上行い、その平均値 (b g) を求める。

次式によって試料中の全硫黄含有率 (total S %) を求める。

$$\text{全硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times [(w_2 - w_1) - b]}{W} \times 100$$

注 10) 酸化マグネシウム 2 と無水炭酸ナトリウム 1 の割合で十分に混合する。

11) 突沸に注意する。

12) 硫酸バリウムの沈殿生成のときに、炭酸バリウムなどのバリウム塩の共沈を防ぎ、硫酸バリウムの結晶粒子を大きくするには、溶液の酸性度を約 0.05 N 程度にすることが望ましい。

2) 不燃焼性硫黄 試料の適当量を **1.3.2** に準じて灰化し、めのう乳鉢で粒径 0.175 mm (80 ムッシュ) 以下に粉碎する。これから 0.2~0.5 g (W g) を正しくはかりビーカー (100 ml) に移し入れる。塩酸 (1+3) 20 ml を加えて 15~20 分間静かに煮沸した後、沓紙 (5 種 B) で沓過し温水で十分に洗浄する。沓・洗液はビーカー (500 ml) に受け、メチルオレンジ指示薬 2, 3 滴を加え、全硫黄の場合と同様に操作する。

次式により試料中の不燃焼性硫黄含有率 (S %) を求める。

$$\text{灰分中の硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times [(w_2 - w_1) - b]}{W} \times 100$$

$$\text{不燃焼性硫黄 (\%)} = \text{灰分中の硫黄 (\%)} \times \frac{\text{灰分 (\%)}}{100 - \text{水分 (\%)}}$$

3) 燃焼性硫黄 次式により試料中の燃焼性硫黄含有率 (S %) を算出する。

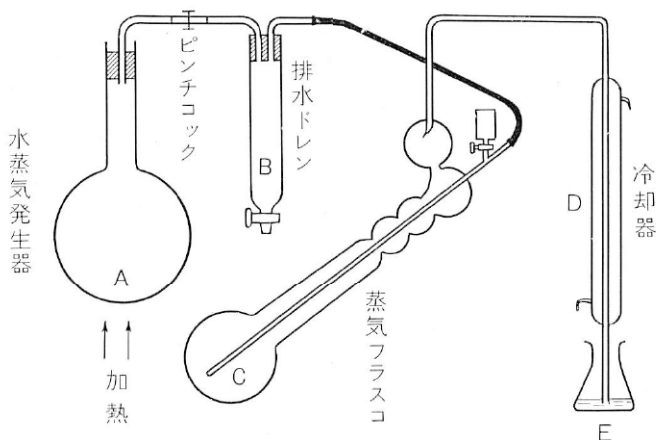
$$\text{燃焼性硫黄 (\%)} = \text{全硫黄 (\%)} \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}} - \text{不燃焼性硫黄 (\%)}$$

1.4.3 窒素

石炭中に含有される窒素は主に根源植物体中にあったたんぱく質に由来するものである。窒

素の含有率は各種の石炭を通じて 0.5~2% の範囲である。

窒素の定量方法には、キルダール法のほか、デューマ法（燃焼法）などがあるが、ここでは操作の簡単なキルダール法について述べる。この方法は試料を硫酸及び分解剤と共にキルダールフラスコに入れて加熱分解し、窒素をアンモニウム塩とし、これを冷後、アルカリ性にして蒸留し、硫酸標準溶液に吸収させ、中和滴定法により窒素の含有率を求める。



第 VI-4 図 窒素定量用蒸留装置（キルダール法）

1) キルダール装置 装置の一例を第 VI-4 図に示す。この装置は水蒸気発生器 A（丸底フラスコ 500~1000 ml）、コック付の排水ドレン B、分解溶液を入れる蒸留フラスコ C（60 ml）、冷却器 D、受器の三角フラスコ E（300 ml）からなる。

2) 操作 試料 0.1 g (W g) を正しくはかり取り、マイクロキルダールフラスコ（50 ml）に移し入れ、分解剤^{注13)} 2g^{注14)} と硫酸 5 ml を加えてよく振り混ぜる。電熱器で試料が完全に分解して溶液がほとんど無色となるまで加熱する^{注15)}。放冷後、分解した溶液を約 10 ml の水で蒸留フラスコ C（60 ml）に洗い移す。

N/50 硫酸標準溶液 10 ml を正しく三角フラスコ E（300 ml）に取り、メチルレッド混合指示薬 2, 3 滴を加えて冷却器 D の先端が液面下になるように置く。次に蒸留フラスコ C にアルカリ混合溶液〔水酸化ナトリウム溶液（40%）12 容+硫化ナトリウム溶液（40%）1 容〕を注入口から静かに滴加してフラスコをゆっくり振り混ぜながら中和し、微アルカリ性とする。

水蒸気発生器 A に水 300~500 ml を入れて静かに煮沸し^{注16)}、蒸気が冷却器に入り始めてから約 10 分間蒸留を続ける。蒸留終了後、留出液を N/50 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液が赤紫色から無色となった点を終点 (v_1 ml) とする。純蔗糖約 0.5 g をマイクロキルダールフラスコ（50 ml）に取り、前記と同様に操作して空試験値 (v_2 ml) を求める。

次式により試料中の窒素含有率 (N%) を求める。

$$\text{窒素 (\%)} = 0.00028 \times \frac{(v_2 - v_1)}{W} \times 100 \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}}$$

注 13) 分解剤は硫酸カリウム 32 g, 硫酸第二水銀 5 g 及び金属セレン粉末 1 g を混合し、めのう乳

鉢で粉砕したものである。

- 14) 分解剤の量が多過ぎると、アンモニウム塩が分解することがある。
- 15) 一般に高炭化度（無煙炭、せん石など）のものや、高灰分の試料は分解に長時間かかる。
- 16) 三角フラスコEへの留出量が毎分 4~5 ml になるように調節する。

1.4.4 許 容 差

元素分析方法における各成分測定値の許容差は JIS M 8810-1972 に規定されている。各成分ごとの許容差を第 VI-3 表に示す。

第 VI-3 表 元素分析の許容差

分 析 項 目	区 分 (%)	許 容 差 (%)	
		同一分析所内 (測定値)	異分析所間 (報告値)
炭 素		0.30	2.0
水 素		0.20	1.0
全 硫 黄 及 び	1.0 以下	0.05	0.1
不 燃 性 硫 黄	1.1~2.0	0.10	0.2
(灰 中 硫 黄)	2.1 以上	0.15	0.3
窒 素		0.10	0.5

1.4.5 水素・炭素・窒素の自動分析方法

この方法は、自動元素分析装置を用い、試料を適当な助燃剤と共にヘリウム気流中で燃焼させ、試料中の炭素・水素・窒素を二酸化炭素、水、窒素とし、それぞれの熱伝導度検出器の測定により3元素を同時に定量する方法である。従来の燃焼法（リービッヒ法）に比較して次の特長がある。

- ① 3 元素を同時に定量、自動記録する。
- ② 操作が簡単で定量時間が短い。
- ③ 感度切換により定量範囲が広い。

この自動元素分析装置の対象試料は、現世堆積物、堆積岩、変成岩など有機物含有量の少ないものや、石炭類など大部分有機物から構成するものであるが、無機化合物中の炭酸塩、硝酸塩、結晶水などの定量にも用いられ、その応用範囲は極めて広い。

1) 装置の概略

自動元素分析装置は、種々市販されているが、原理的にはほとんど同じである。ここでは一例として柳本製 CHN-MT 500 S 型（写真 VI-1）についてその概要を述べる。この装置の概略図を第 VI-5 図に示す。

試料を助燃剤と混合し、キャリアーガス（ヘリウム）と助燃ガス（酸素）を通じながら加熱分解（900~1100°C）し、生成したガスは酸化銅層（約 850°C）を通過させる。次いで過剰の酸素及び窒素酸化物などを還元銅層（約 550°C）で除去又は還元し、これを定量ポンプ（容量 250 ml）内に吸引する。別にヘリウムをポンプ内に圧入（1~2 kg/cm²）し混合する。定量ポンプ内の混合ガスは大気圧に減圧された後、あらかじめ一定温度（約 50°C）に保たれ、一列に

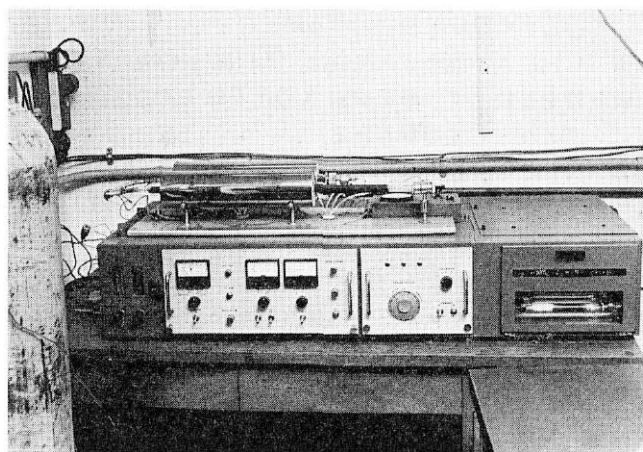
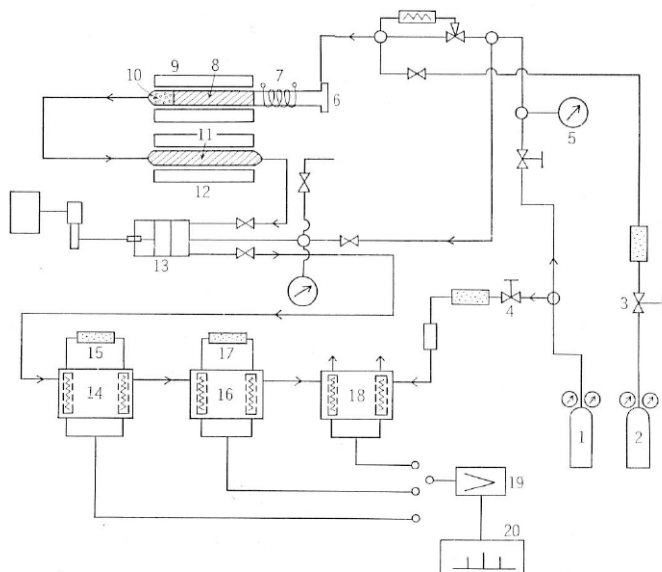


写真 VI-1 炭素・水素・窒素自動分析装置



1 ヘリウム, 2 酸素, 3 酸素調圧バルブ, 4 ヘリウム調圧バルブ, 5 圧力計,
6 試料入口, 7 フラッシュヒーター, 8 酸化銅層, 9 燃焼炉, 10 スルフィックス層 (ハロゲン除去剤), 11 還元銅層, 12 還元炉, 13 定量ポンプ, 14 検出器 (H), 15 H₂O 吸収管, 16 検出器 (C), 17 CO₂ 吸収管, 18 検出器 (N), 19 増幅器, 20 記録計

第 VI-5 図 自動元素分析装置の概略図

配置された熱伝導度検出器へ一定の流速で順次流す。

上記の操作はいずれも内蔵したプログラマーによりそれぞれの電磁弁の開閉によって行われる。

初めに水素の検出器 (H) における混合ガスの組成は、入口側が H₂O+CO₂+N₂+He で、中間にアンヒドロンが入った吸収管を接続して水分 (H₂O) を除去すると、出口側では CO₂

+N₂+He となる。このときの吸収前後における熱伝導度差がシグナルとして記録される。

次に炭素の検出器（C）に入る混合ガス組成は、入口側は CO₂+N₂+He で中間にソーダアスベストの入った吸収管を接続して二酸化炭素（CO₂）を除去すると出口側は N₂+He となり、水素の場合と同様にシグナルとして記録される。

次に窒素の検出器（N）における混合ガスの組成は一方の側は N₂+He で他の側はキャリアーガス（He）のみである。

水素・炭素の場合と同様にシグナルとして記録される。

2) 操 作 法

(a) 装置の点検 操作を始める前に次の諸点を調べる。

(i) キャリヤーガスの流量、ガス漏れ^{注17)} ヘリウムは毎分 30~40 ml の、酸素は毎分 15~20 ml の範囲であらかじめ決められた流量が流れていることを浮き型流量計（フローメーター）や石けん膜流量計で調べる。また、ガス漏れの有無を接続部などで確かめることが大切である。

(ii) 酸化銅層、還元銅層の能力^{注18)} 石英管内の劣化状態を調べる。特に還元銅が酸化していると空試験の分析シグナルが不安定になり、定量が困難となる。

(iii) 燃焼炉、還元炉の温度 各電気炉の温度が燃焼炉 850±10°C、還元炉 550±10°C に達していることを付属の温度計で確かめる。温度を上げ過ぎると石英管の破損、酸化銅などの溶融などを起こす。

(iv) 検出器の電流値 フィラメント電流値は一般に炭素 50~80 mA、水素 65~100 mA、窒素 120~180 mA である。

(v) 吸収剤の能力 ソーダアスベスト〔粒径 3.36~2.0 mm (6~10 メッシュ)〕は二酸化炭素を吸収すると黒色から灰白色に変化し、アンヒドロロン〔無水過塩素酸マグネシウム、粒径 2.00~0.84 mm (10~20 メッシュ)〕は水分を吸収すると固化する。このような状態に吸収剤の全量の 2/3 が変化したときは速やかに交換する。

注 17) キャリヤーガスを通じて、その流出口を閉じ、各接続部に石けん液を塗る。ガス漏れのある部分は気ほうを生じ、簡単に発見できる。

18) 還元銅層が全体の 2/3 以上酸化している場合は、新しい還元銅（線状）と交換するか、あるいは還元銅層を 200~250°C に加熱しながら水素（10~20 ml/分）を通じて還元する。

(b) 準備操作 まずキャリアーガスを通じながら加熱炉、還元炉を所定の温度に上昇させ、更に熱伝導度検出器のフィラメント電流をそれぞれの値にする^{注19)}。

次にヘリウムを約 100 ml/分、酸素を約 20 ml/分の流速で流しながら、空試験を行い、分析シグナルの値が一定になるまで繰り返す。

馬尿酸 (C₆H₅CONH·CH₂·COOH, C 60.33%, H 5.06%, N 7.82% の組成を有する標準試薬)^{注20)} 10~40 mg (W mg) を正しくはかり取り、ニッケル製ポート（長さ 25 cm）に移し入れ、助燃剤として酸化銅粉末又は三二酸化コバルト (Co₂O₃) 約 2 g を加え、よく混合した後、燃焼管の所定位置にそう入し、加熱して燃焼する。燃焼は約 5 分間で終る。

試料そう入以後はプログラマーによって自動的に作動し、最終的に水素、炭素及び窒素の順にその含量に応じたピークが記録される。記録紙上の各元素のピークの高さ (mm) を計り、そ

それぞれ空試験のピークの高さを差し引いた値 (h_c, h_H, h_N 単位 mm) を求め、1 mm に相当する各元素 (mg) の検出感度 (F_c, F_H, F_N) を次式によって求める。

$$F_c \text{ (mg C/mm)} = \frac{0.6033 \times W}{h_c}$$

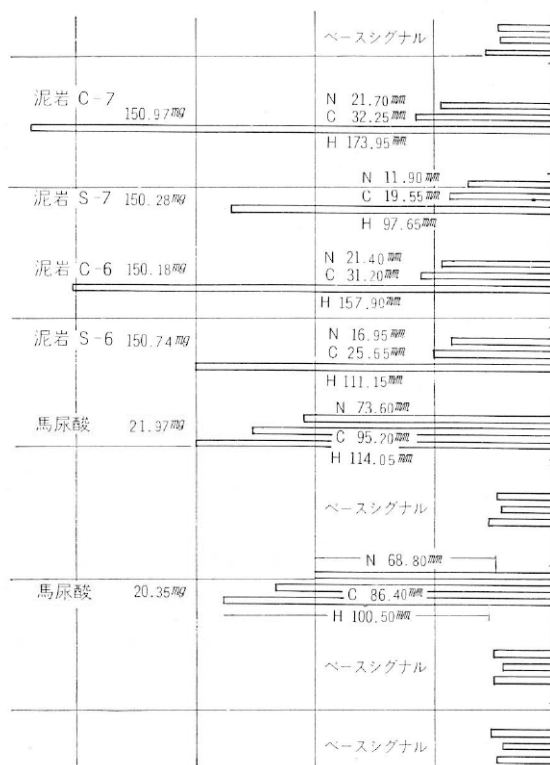
$$F_H \text{ (mg H/mm)} = \frac{0.0506 \times W}{h_H}$$

$$F_N \text{ (mg N/mm)} = \frac{0.0782 \times W}{h_N}$$

注 19) 各電流値は試料の炭素、水素、窒素の各含量に応じて適切な感度の範囲内で決める。

20) *p*-アミノ安息香酸エチル ($H_2NC_6H_4COOC_2H_5$), アセトアニリド ($C_6H_5NHCOCH_3$), DL- α -アラニン (CH_3CHNH_2COOH) などの標準試薬も用いられている。

(c) 試料の分析方法 炭素、水素などの含量に応じ、試料 10~1000 mg^{注21)} (W mg) を正しくはかり取りニッケル製ボートに移し入れる。助燃剤 2 g を加えてよく混合する。ボートを燃焼管内の所定の位置にそう入し、(b) の準備操作で述べた各元素の検出感度を求める条件で同様に操作し、シグナルの高さをそれぞれ記録させる。各シグナルの高さを水素 X_H 、炭素 X_C 、窒素 X_N (単位 mm) とする (第 VI-6 図参照)。



第 VI-6 図 試料分析の記録例

次式によって各元素の含有率 (H%, C%, N%) を求める.

$$\text{水素 (\%)} = F_H \times X_H \times \frac{100}{W} \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}}$$

$$\text{炭素 (\%)} = F_C \times X_C \times \frac{100}{W} \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}}$$

$$\text{窒素 (\%)} = F_N \times X_N \times \frac{100}{W} \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}}$$

本装置で得られた水素, 炭素及び窒素の値を従来の分析方法 (JIS 法) の値と比較したものを第 VI-4 表に示した.

注 21) 堆積岩類は有機物含量が少ないため 300~1000 mg を, 石炭類は 10~30 mg をはかり取る.

第 VI-4 表 自動分析装置による分析例

試料品名	試料量 (mg)	成分	C・H・Nコーダー (MT-500 S型) (%)	従来の分析法 (%)	偏差 (%)
常磐地区 けつ岩	500	H	—	—	—
		C	0.24	0.27	-0.03
		N	0.05	0.05	±0.00
沖繩本島 泥岩	500	H	—	—	—
		C	1.76	1.70	+0.06
		N	0.08	0.07	+0.01
穴道湖 湖泥	500	H	0.64	0.59	+0.05
		C	1.72	1.60	+0.12
		N	1.82	1.76	+0.06
ざくろ片岩	500	H	0.67	0.64	+0.03
		C	0.35	0.34	+0.01
		N	0.02	—	—
常磐炭田 かっ炭	20	H	3.51	3.90	-0.39
		C	62.21	61.95	+0.26
		N	0.59	0.54	+0.05
高島炭田 れき青炭	36	H	5.65	5.90	-0.25
		C	79.52	79.20	+0.32
		N	1.10	1.23	-0.13
コロンビア 無煙炭	20	H	5.39	5.38	+0.01
		C	82.98	82.39	+0.59
		N	1.61	1.46	+0.15

1.4.6 酸 素

石炭中の酸素は主に水素と結合した水 (H_2O) の形として存在するが、一部は水酸基 ($-OH$)、カルボニル基 ($=CO$)、カルボキシル基 ($-COOH$)、アルデヒド基 ($-CHO$)、アセチル基 ($CH_3 \cdot CO$) などの化合物として存在する。

石炭の酸素量は 100% から他元素の合計を差し引いて求める。しかし、この方法は他元素の定量値の誤差が加算される結果、誤差が大きい。近年は酸素の直接定量法が研究されている。すなわち、高温法あるいは白金触媒による低温分解法などであるが、一般にはまだ普及されていない。

JIS 法では間接的な方法で、次式によって酸素含有率 (O%) を算出する。

$$\text{酸素 (\%)} = 100 - \left[\text{炭素 (\%)} + \text{水素 (\%)} + \text{燃焼性硫黄 (\%)} + \text{窒素 (\%)} + \text{灰分 (\%)} \right] \times \frac{100}{100 - \text{水分 (\%)}}$$

1.5 発熱量測定方法

石炭の燃焼によって生ずる熱量は、水蒸気の潜熱を加算した総発熱量と、水蒸気が凝縮しないでそのまま存在する場合の真発熱量がある。

発熱量の表示は、恒湿ベースによる総発熱量をカロリー (cal/g) 単位で表わす。発熱量は直接測定によるか、あるいは他成分から計算などによって求められる。ここではボンブ法 (JIS 法) について述べる。

ボンブ法は、外そうの加温方法がヒーターによるもの (燃研式 A 型法) と、温水によるもの (燃研式 B 型法) の二つがある。ここでは B 型法について述べる (第 VI-7 図 A 参照)。

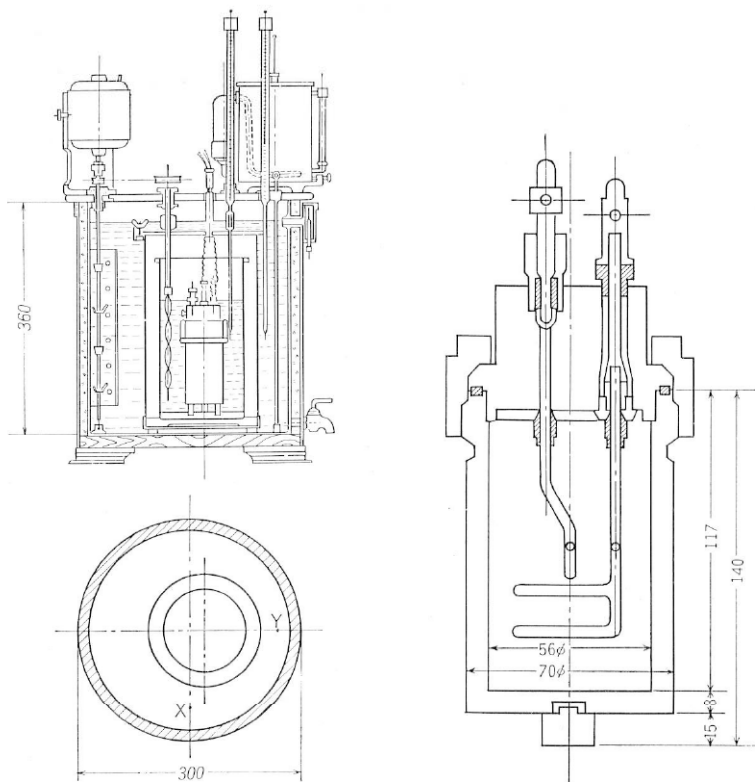
この方法は、高圧酸素によって試料をボンブ内で完全燃焼させ、そのときに発生する総発熱量を内筒の水に吸収させ、その上昇水温から熱量を算出する方法である。

試料を燃焼させるボンブ (第 VI-7 図 B 参照) は、ニッケルクロム鋼の円筒 (約 300 ml) である。この中に試料 1 g (W g) を正しくはかり取り燃焼皿 (石英又はニッケルクロム鋼製) に移し入れ、ボンブの所定の位置におき、点火用ニッケル線を試料に触れさせ、その両端を点火用電極に接続し、ボンブを密閉する。このボンブ内に静かに酸素を圧入 ($20 \sim 40 \text{ kg/cm}^2$) ^{注22, 23)}、このボンブを一定量の水 ($w_1 \text{ g}$, 約 2200 g) が入った内筒内に入れた後、これを中間筒に入れて気密にする。

あらかじめ水を満たした外そう中にボンブの入った中間筒を静かに入れ、水が上部を浸す程度に調節する。

ベックマン温度計^{注24)}及びかくはん機を所定の位置に取り付け、点火用電線を接続する。内筒水、外そう水のかくはんを毎分 90~110 回の割合で行い、両者の温度差を 0.1°C 以内にする。1 分ごとに連続 3 回内筒水温を読んで一定となったとき、その温度 ($t_1^\circ\text{C}$) を記録する。

次に、試料に点火する。内筒水の温度が上昇し始めたならば、あらかじめ加温水そう^{注25)}で 90°C 以上に加熱しておいた熱水を外そうに注入し、内筒と外そうの温度差を 0.3°C 以内に保つように調節する。水温の上昇が止まったならば、内筒と外そうの温度差を 0.1°C 以内とし、



第 VI-7 図 A 燃研式 B 型熱量計 (単位 mm) 第 VI-7 図 B B 型熱量計ポンプ (単位 mm)

内筒水温が 3 分間同一温度を保ったとき、その温度 ($t_2^{\circ}\text{C}$) を記録する^{注26)}。

熱量計の熱容量に等しい水の量を水当量 ($w_2\text{ g}$) といい、標準発熱量物質を使用して求めておく^{注27)}。

次式により試料の発熱量 (cal/g) を求める。

$$\text{発熱量 (cal/g)} = \frac{(t_2 - t_1) \times (w_1 + w_2) - \text{発熱量補正值 (cal)}}{W}$$

許容差は、同一分析所内の測定値で 50 (cal/g)、異分析所間の報告値は 100 (cal/g) である。このほかに次のような場合は補正を行う必要がある。

(i) 包紙 包紙 (がん皮紙) を使う場合は、1 g についての発熱量をあらかじめ求めておき、本試験に使用したがん皮紙の重量を乗じた値を補正值とする。

(ii) 硫酸生成熱の補正 硫酸生成熱は試料中の硫黄がポンプ内で燃焼し、硫酸を生成するときの生成熱で、硫黄 0.01 g に対して 22.6 cal に相当する。硫黄含有率が 1% 以上の場合は補正を行う。

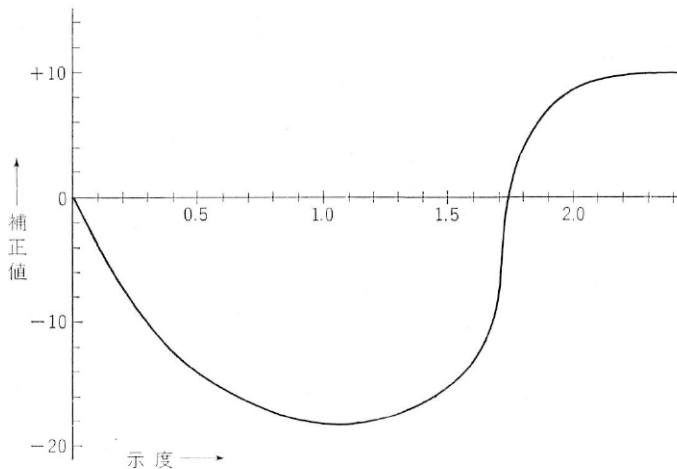
注 22) 試料が難燃性の場合、例えば、せん石、無煙炭、高灰分の石炭などではがん皮紙に包み、酸素

の圧力を 30~40 kg/cm² にする。

- 23) 酸素圧入後、ポンプ内の気密を確かめる。万一酸素の漏れがある場合は誤差や危険を伴うため、十分にその原因を確かめ、漏れないようにする。
- 24) 通常市販のベックマン温度計は、計量法の検定に合格しても誤差があるので、内筒用には必ず補正を行う。ゲーリェサック補正法が最も簡便である。ベックマン温度計の水銀糸を約 0.5° に相当する長さで切断し、温度計の管内を移動し、目盛り 0.5° ごとに水銀糸の長さをその温度計の目盛りによって測定する。各区間の長さ (l) の平均値 (m) を求め、各区間における偏差 ($\Delta l = m - l$) を算出し、各区間の Δl を 0° から順次加算する。かくて得られた値がそれぞれ 0.5, 1.0, 1.5 … 5.5° における補正值である。この値を方眼紙上にプロットして、0.01° ごとの補正表を作成する。その一例を第 VI-5 表、第 VI-8 図に示す。

第 VI-5 表 ベックマン温度計の補正值の一例 $m=513.4$

区 間	上端の読み × 10 ³	下端の読み × 10 ³	長さ (l) × 10 ³	$\Delta l = m - l$ × 10 ³	$\Sigma(\Delta l)$ × 10 ³	0.5 度ごと の補正值 × 10 ³	
0~0.5	527	000	527	-13.6	-13.6	-14	0.5 度の補正值
0.5~1.0	1019	501	518	- 4.6	-18.2	-18	1.0 度の補正值
1.0~1.5	1510	1000	510	+ 3.4	-14.8	-15	1.5 度の補正值
1.5~2.0	1992	1502	490	+23.4	+ 8.6	+ 9	2.0 度の補正值
2.0~2.5	2513	2001	512	+ 1.4	+10.0	+10	2.5 度の補正值
2.5~3.0	3013	2502	511	+ 2.4	+12.4	+12	3.0 度の補正值
3.0~3.5	3514	3000	514	- 0.6	+11.8	+12	3.5 度の補正值
3.5~4.0	4005	3500	505	+ 8.4	+20.2	+20	4.0 度の補正值
4.0~4.5	4518	3998	520	- 6.6	+13.6	+14	4.5 度の補正值
4.5~5.0	5022	4496	526	-12.6	+ 1.0	+ 1	5.0 度の補正值
5.0~5.5	5518	5000	518	- 4.6	- 3.6	- 4	5.5 度の補正值
5.5~6.0	6000	5490	510	+ 3.4	- 0.2	0	6.0 度の補正值



第 VI-8 図 ベックマン温度計の補正值 (4.6 の一例) のグラフ (2.0 度以上略)

- 注 25) 加温水そうは、2 l 以上の水を 30 分以内に 20°C から 100°C に加熱できるもので、注水弁は 90°C 以上の熱水 500 ml を 25 秒以内に内そうに注入できるものである。
- 26) 測定終了後の熱量計ポンプは静かにガスを放出した後、残留炭素、すすなどの燃焼皿、ポンプ壁での存在を調べる。それらが認められた場合は、その測定は無効とする。
- 27) 発熱量測定用標準安息香酸 1~2 g を重量既知のニッケル線と共に錠剤 (径 10±1 mm) として、正しくはかり取った後の試料の測定と同様に操作し上昇温度 (t_2-t_1 °C) を測定する。この操作は 5 回以上繰り返して行い、次表によって水当量を求める。80 g 以内で一致した値の平均値を取る。

$$\text{水当量 (g)} = \frac{\text{安息香酸の発熱量 (cal/g)} \times \text{安息香酸の重量 (g)}}{\text{上昇温度 (°C)}} - \text{内筒水量 (g)}$$

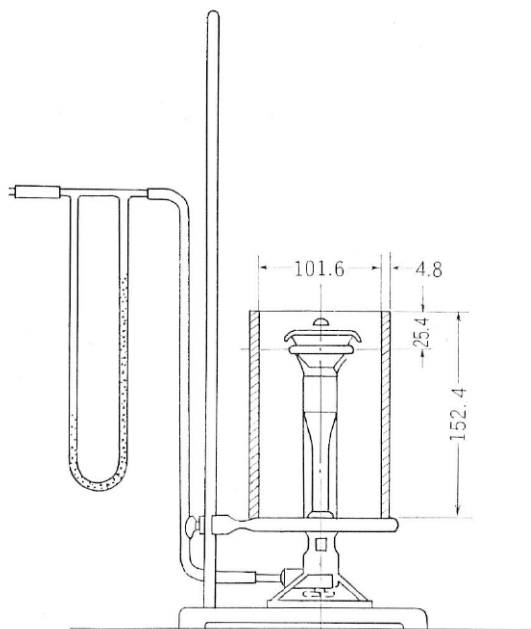
1.6 粘結性試験方法

石炭の中には加熱すると、250~320°C の温度で溶融し、流動体になり、更に 350°C 位からガスの発生と共に膨張し、コークスとなるものがある。このような石炭を一般炭と区別して粘結炭という。石炭の粘結性は炭質によって種々の段階がある。

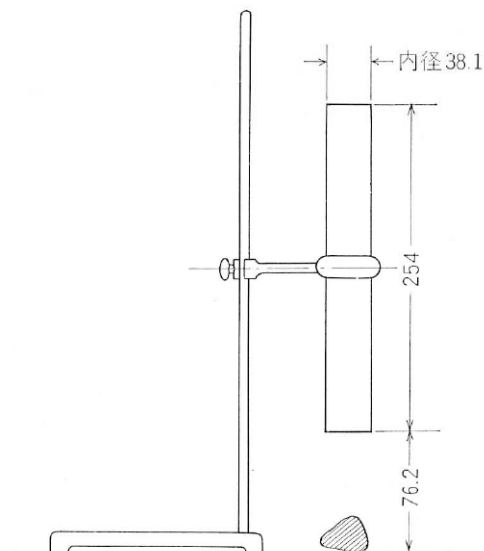
強粘結炭は溶融して石炭粒子を結合する力が強く、したがって生成したコークスは堅く、光沢に富んでいる。一方弱粘結炭になるに従いがい、その結合力が弱く、生成したコークスはもろくて光沢もなくなってくる。

粘結性試験方法にはボタン法と燃研法があるが、一般に用いられているボタン法について述べる。

- 1) 装置 この方法はボタン法粘結性試験装置 (第 VI-9 図参照) とボタン法粘結性観測



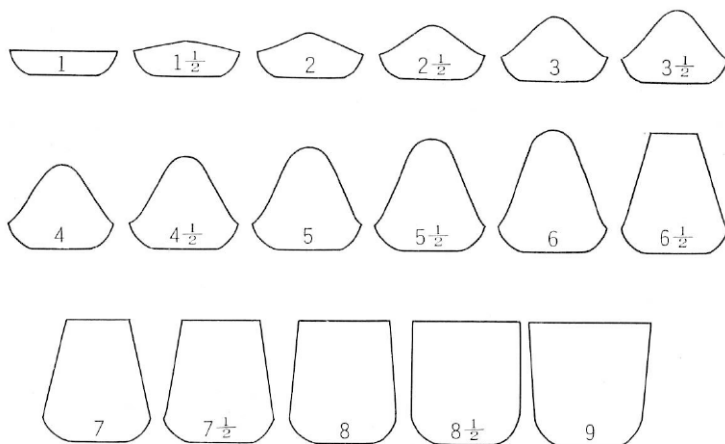
第 VI-9 図 ボタン法粘結性試験装置 (単位 mm)



第 VI-10 図 ボタン法粘結性観測管 (単位 mm)

管 (第 VI-10 図参照) を用いる。試験装置は、メッセルバーナーあるいはテクルバーナーと鉄製スタンドに固定した通風筒に三角架、半透明石英製の試料容器 (高さ 26 mm, 頂部の外径 41 mm, 底部の内径 11 mm で容量 17 ml のふた付きるつぼ (以下るつぼと言う), 及びガス調節用マンメーターからなる。

2) 操作 試験装置の三角架にるつぼを置いてから 1.5 分で $800 \pm 10^\circ\text{C}$ に、2.5 分で $820 \pm 5^\circ\text{C}$ になるようにガス流量及び通風筒の位置を調節する。次に試料約 1g をるつぼにはかり取り、堅い台の上で軽くたたいて試料の表面を水平にする。るつぼを三角架上に正しく置いてふたを載せ、揮発物の燃焼する炎のなくなるまで加熱する。ただし、どんな場合でも 2.5 分間以上は行わなければならない。加熱が終わり放冷後、ヨークスボタンを注意してるつぼから取り出し、横向きに置き観測管を通して標準輪郭 (第 VI-11 図参照) と比較し、最大横断面



第 VI-11 図 標準輪郭原寸大
輪郭中の数字は粘結係数を示す。

積に最も近似した標準輪郭の指数を求める。この場合、標準輪郭は観測管の頂部から見られる視野の中心に置くことが必要である。

試験は4回繰り返して行い、4つの指数を平均してボタン指数とする。ただし、指数の最大値と最小値との差が2以上であればあらためて試験を行う。ボタン指数は粘結性を示すもので大きいほど粘結性が強い。

参 考 文 献

- 瀧本 清 (1954) 石炭. 白亜書房, 284 p.
舟阪 渡 (1946) 燃料化学分析試験法. 修教出版, 901 p.
JIS M 8814 (1972) 石炭類およびコークス類の発熱量測定方法.
JIS M 8812 (1972) 石炭類およびコークス類の工業分析方法.
JIS M 8813 (1973) 石炭類およびコークス類の元素分析方法.
元素分析懇談会 (1955) 最近の元素分析法, 化学の領域 増刊 19 号, 南江堂, 240 p.
JIS M 8801 (1972) 石炭類の試験方法.
JIS M 8810 (1973) 石炭類およびコークス類についてのサンプリング・分析ならびに測定方法の通則.
JIS M 8811 (1973) 石炭類およびコークス類のサンプリング方法ならびに全水分・湿分測定方法.

2. ガスクロマトグラフによる天然ガス分析方法

2.1 序 論

天然ガスの分析は、古くから主としてオールザット法やヘンベル法などの吸収法によって行われてきた。その後、機器分析の発達により質量分析法などが使用されるようになった。約15年前からガスクロマトグラフ法の普及はめざましく、現在は日本工業規格 JIS K 0114-1974「ガスクロマトグラフ分析法通則」、JIS M 8011-1977「天然ガスのガスクロマトグラフ分析方法」が従来の分析方法に代って広く採用されている。しかし、現在でも野外分析には携帯用オールザット分析装置や微量成分用の検知管法が使用されている。これらの分析方法と試料ガスの採取方法及び保存方法は **IV.6. 天然ガスの分析方法**を参照されたい。ここではガスクロマトグラフ分析方法について述べる。

ガスクロマトグラフ分析法は、分離しようとする多成分混合系中の各成分の分子が他物質の成分分子との間に働く分子間力の大小の差を利用して、混合系と別の物質と接触させながら各成分の移動の差異を利用して分離し、熱伝導度差を測定し定量する方法である。本法の特長としては、

1. 気化できるあらゆる無機物，有機物の混合物を分析できる。
2. 試料採取量が少量（気体 数 mL，液体 0.01 mL）である。
3. 短時間（数分間～60 分間）で測定できる。
4. 分析精度が良い。
5. 装置が簡単で操作が容易である。
6. 純物質の分離，精製に利用できる。

などが挙げられる。

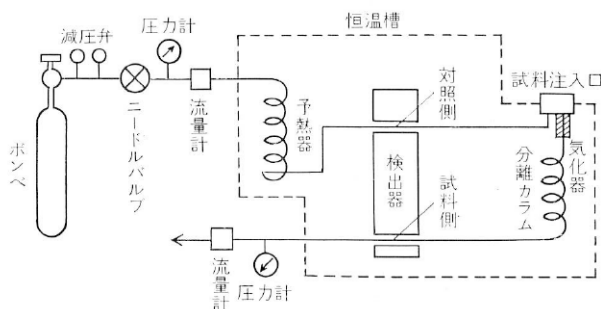
ガスクロマトグラフ法によって分析する天然ガスの主な成分はヘリウム，水素，アルゴン，酸素，窒素，二酸化炭素及びメタンなどの脂肪族炭化水素（ $C_1 \sim C_6$ ）である。

なお地質調査所で行った主な天然ガスの分析例を最後に付記した。

2.2 ガスクロマトグラフの原理及び装置

ガスクロマトグラフの装置には，多くの種類が市販されているが，いずれも原理的には同一のものである。

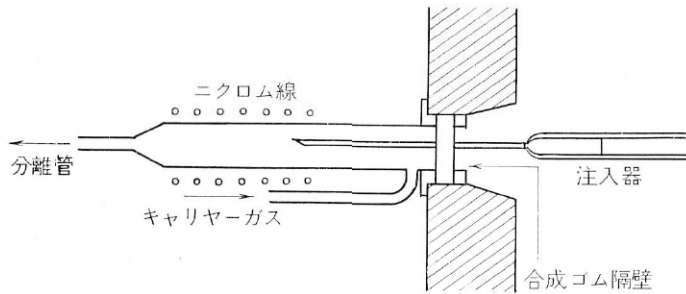
ガスクロマトグラフ装置は，試料導入部，恒温槽，カラム，検出器，記録計などからなっている。現在一般的に採用されている装置のうち，熱伝導度セルを検出器としたものを第 VI-12 図に示した。この図は，流速を一定にしたキャリアーガスが，試料注入口を経て一定温度



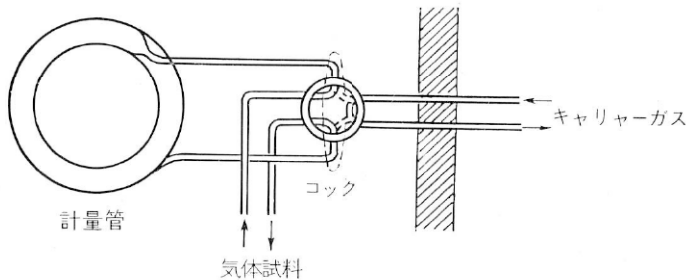
第 VI-12 図 ガスクロマトグラフの一例

に保たれたカラムを流れ，検出器を通して外部に放出されることを示す。試料注入口から注入あるいは送入された気体試料は加熱気化され，キャリアーガスによってカラムに送り込まれる。試料中の各成分は，カラム内充てん物質に対するそれぞれの吸着性（気-固法）又は溶解性（気-液法）の相違によって，カラム内の移動速度に差異を生じてカラムを通過する間に分離され，カラム出口の検出器で検出され，記録紙上に一連のクロマトグラムとして示される。

試料導入部 第 VI-13 図に示すように試料をキャリアーガスによって分離管に送る部分で，一端は分離管に接続し，他端は耐熱合成ゴム隔壁で閉じられている。また固体，液体試料を気化させるためのヒーターを備えている。通常，気体あるいは液体試料は注射器を用い，耐熱ゴム製隔壁を通して注入する。またそのほかに気体試料を定量的に送入する場合には第 VI-14 図に示した気体用計量管を用いることもある。これは規定された温度と圧力で試料を採取し，キャリアーガスの流路を切り替えて，この試料をカラムに送る方法である。



第 VI-13 図 試料導入部と注入器



第 VI-14 図 気体試料用計量管

コックの破線で示した流路は試料送入時の位置を示す。

恒温そう 恒温そう内にはカラムと検出器を内蔵している。

通常加熱空気浴式が多く、ファンによってそう内の温度分布を一様に保っている。規定された温度範囲内で一定温度に加熱できるように、温度調節器が付属しており、その温度範囲は $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$ で精度は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内であることが望ましい。

カラム 試料中の各成分の分離は、この部分によって行われる。カラムには充てん物カラムと毛細管カラムの二つがあり、充てん物カラムは更に気相-固相カラムと液相-固相カラムに分類される。

カラムは、一般に銅又はステンレス製で、内径 $3 \sim 6 \text{ mm}$ 、長さ $1 \sim 5 \text{ m}$ のものである。そのほか目的に応じてガラス製のパイプが使用される。これらの形状はらせん状、U字管などである。

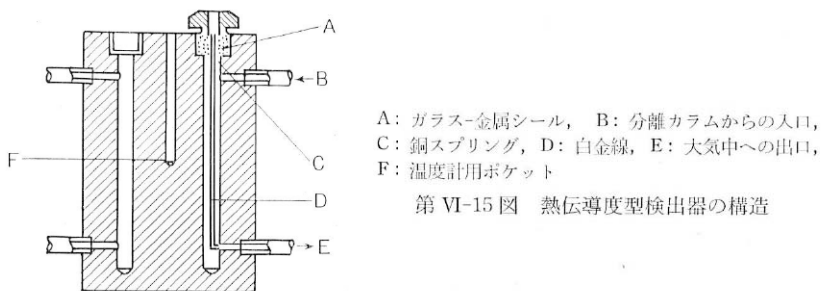
通常の分析には充てん物カラムで十分であり、ほとんどの炭化水素化合物の分離が可能である。

毛細管カラムは、通常少量～極微量の試料に使用するもので、内径 $0.25 \sim 0.5 \text{ mm}$ 、長さ $30 \sim 60 \text{ m}$ の毛細管が用いられる。最近では分離困難な異性体の分析、類似炭化水素混合物の分析などに使用される。

検出器 成分の検出方法として各種の検出器が開発され、通常熱伝導度型と水素炎イオン化型が用いられている。その他放射性源イオン化型などがある。

1) 熱伝導度型検出器 この検出器の特長は、成分の量と得られたクロマトグラムのピー

タの高さ又は面積が極めて簡単な関係にあることである。その構造は温度係数の大きな白金線、又はタングステン線などに定電流を通して加熱しておき、キャリアーガスを通すものを対照側とし、カラムの次に連続してキャリアーガスと試料成分の混合ガスを通すものを試料側とする（第 VI-15 図参照）。



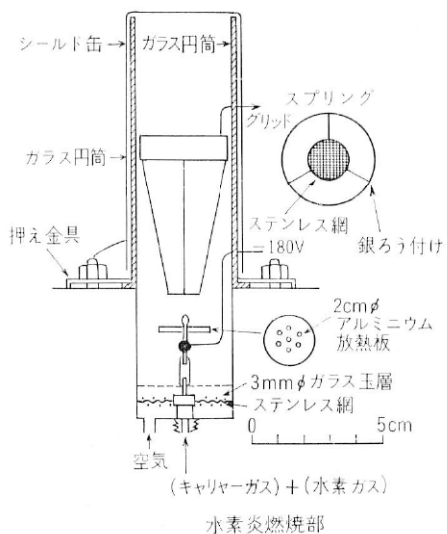
第 VI-15 図 熱伝導度型検出器の構造

この対照側と試料側の通過ガスの熱伝導度の差により温度差が生じるので、その不平衡電気信号を記録させて成分を検出する。この方式は 10~100 ppm が検出限界である。

2) 水素炎イオン化型検出器 この検出器は熱伝導度型に比べ 6,000~10,000 倍程度の感度を有する。したがって微量試料の有機化合物の検出に都合がよい。

この検出器の構造は第 VI-16 図に示す。キャリアーガスとして窒素と水素の混合物を用いる。試料中の炭化水素は大気に流出するところを点火により水素炎の中で燃焼する。このとき炭素原子が電子を分離してイオン化される。これを増幅して検出するものである。

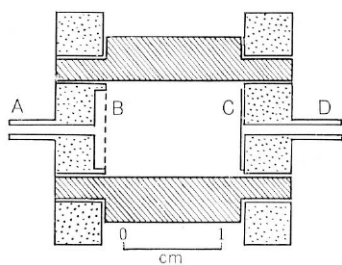
イオン化電圧の大きい無機ガスは検出されないが、有機化合物、特に炭化水素類は炭素数に比例したシグナルを生じる。試料濃度とシグナルとの間に直線性の成立する範囲が大きく、試



第 VI-16 図 水素炎イオン化型検出器

料の検出限界は $10^{-11} \sim 10^{-12}$ g 程度となり、極めて有用な高感度検出器である。

3) 放射性源イオン化検出器 電子捕獲型, アルゴンイオン化型, イオン化断面積型検出器などがある。電子捕獲型の原理は, 気体分子のイオン化を促進するに十分なエネルギー源が存在すれば, 帯電した原子あるいは分子及び自由電子が生成し, その気体は電導性を帯びてくる。この現象を気体の検出に利用したものである。その一例を第 VI-17 図に示した。



A: 陽極 (キャリアーガス入口), B: 100 メッシュ金
属網, C: ^3H 線源, D: 陰極 (ガス出口)

第 VI-17 図 電子捕獲イオン化検出器の構造

真ちゆう
テフロン

2.3 キャリヤーガス及びカラム内充てん物

2.3.1 キャリヤーガス

キャリヤーガスはガス状の試料を分離管内で移動させるためのガスである。

通常カラム内充てん物に対して不活性なヘリウム, 水素, 窒素, アルゴンなどが主として使用されている。熱伝導度方式においては, 試料成分とキャリヤーガスとの熱伝導度差の大きいほど感度が高い。主なガスの熱伝導度を第 VI-6 表に示した。水素及びヘリウムはほかのガスに対して熱伝導度ははなはだしく大きい。したがって窒素やアルゴンをキャリヤーガスとして使用した場合よりも, 水素又はヘリウムを使用したほうが検出感度が高い。また, キャリヤーガスを変えたときはフィラメント電流の調節をする必要がある。例えば, 水素又はヘリウムのときの電流値を 100 mA とすると, 窒素又はアルゴンのときは 50 mA 位が適当である。

第 VI-6 表 ガスの熱伝導度

ガ ス	$\lambda \times 10^{-4} (0^\circ\text{C})$	ガ ス	$\lambda \times 10^{-4} (0^\circ\text{C})$
H ₂	4.16	NH ₄	0.52
He	3.48	C ₂ H ₆	0.44
CH ₄	0.72	C ₂ H ₄	0.42
O ₂	0.59	C ₃ H ₈	0.36
N ₂	0.58	CO ₂	0.35
NO	0.57	n-C ₄ H ₁₀	0.32
CO	0.56	Ar	0.39

λ の単位: cal cm^{-1} . 熱伝導度の値はガス中の温度勾配が $1^\circ\text{C}/\text{cm}$ のとき, 1 cm の厚さで 1 m^2 のガス層を単位秒に通過するカロリー値。

2.3.2 カラム内充てん物

ガスクロマトグラフ法における、カラムの重要性は既に述べてきたが、目的とする分析成分を能率よく分離するためには、試料に適した充てん物を選ぶことが大切である。

1) 気-固ガスクロマトグラフ用充てん物 気-固ガスクロマトグラフィーは窒素、酸素、水素、アルゴン、二酸化炭素などの無機ガスとメタン、エタンからペンタンまでの $C_1 \sim C_5$ の低級炭化水素の分離に用いられる。これらの無機ガスの分析には活性炭、モレキュラーシーブ、シリカゲルなどが用いられ、炭化水素にはスルホン酸、アルミナなどが主として用いられる。

これらの充てん物は 0.84~0.177 mm (20~80 メッシュ) の間に粒度をそろえたものを用いる。

この充てん物の使用には吸着されている水分、その他の不純物をあらかじめ十分に除く必要があり、キャリアーガスを通しながら、200~400°C で 1~4 時間脱水を行ってから用いる。

(i) モレキュラーシーブ (合成ゼオライト) これは均一な細孔を持ち、4A, 5A, 13X などと呼ばれる種類があり、数字はそれぞれ細孔直径をオングストローム (Å) で示したものである。ガスクロマトグラフ分析には 5A, 13X がよく用いられ、分離成分は水素、ヘリウム、アルゴン、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素などである。二酸化炭素及びエタン以上の炭化水素は、通常の分析条件ではすべて吸着されて流出しない。

(ii) シリカゲル シリカゲルは常温ないし加温下で空気、メタン、エタン、プロパン及び二酸化炭素を分離する。特に二酸化炭素はテーリング (ピークがすそを引く現象) が少なく、よく分離するが、酸素、窒素は常温では分離しにくい欠点がある。

(iii) 活性炭 活性炭は他の吸着剤に比べてガスに対する吸着力が著しく大きいため、特に短いカラムを用いるか、又はかなり高温で用いる。適当な条件ではアルゴン、水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素などが分離できるが、テーリングしやすい欠点がある。

2) 気-液ガスクロマトグラフ用充てん物 気-液クロマトグラフ法は軽いガス体以外の試料に用いる。充てん物には担体の表面を固定相液体で湿したものを使用する。不活性で表面積の広いものが適し、この意味でけいそう土を主体としたものやこれを原料とした耐火レンなどが多く使われる。前者はセライト、後者は C-22 などの商品名で市販されている。

固定相液体は、カラム温度の蒸気圧が低いことが絶対に必要で、分離目的に応じて使い分けをする。現在市販されているものは 100 種類以上あるが、主として使用されている固定相液体の代表例を第 VI-7 表に示した。特に炭化水素の分離に使用する主なものは次のものである。

(i) フタル酸ジオクチル (DOP) 及びスクアラン これらは、液状炭化水素の分離に広く使用されていて、常温ないし加温下でプロパン以上の炭化水素類をよく分離する。

しかし、二酸化炭素とメタンのピークが重なる欠点がある。

(ii) ジメチルスルホラン (DMS) 及びジメチルホルムアミド (DMF) これらは、いわゆる極性充てん物であって、いずれも蒸気圧が高いので常温以下で使用する。比較的長いカラムに充てんしたものが $C_2 \sim C_5$ の炭化水素の分離に適している。

(iii) その他 極性に差のある固定相液体を適当に 2 種類ずつ組合わせた充てん物によって分離させることもある。組合わせ方法は、それぞれの固定相液体を保持させた充てん物を、別々のカラムに充てんし直列に接続するか、又はそれぞれの固定相液体を適当な割合で混合し、1 本のカラムに充てんする。いずれの方法でも分離能力は大差ない。

第 VI-7 表 固定相液体の代表例

固定相液体の種類	使用許容最高温度 °C		用途・備考
	熱伝導度法	イオン化法	
アスファルテン	>400	>350	高沸点試料
シリコン E301	300	250	高沸点用
シリコンゴム SE-30	350	250	ステロイド類に用いる
シリコン油 702 または 550	230	190	炭化水素類には分離は悪いが、含酸素試料に適する。極性は小
ポリエチレン(mp. 130°C 付近)	270	230	高沸点炭化水素用
カーボワックス 6000	230	210	} 含水試料を扱い易い 芳香族炭化水素は脂肪族系に比して著しく遅れ、イソパラフィンと <i>n</i> -パラフィンの分離、酸素または窒素を含む試料に向く
” 1500	200	170	
” 400	140	75	
フタル酸ジラウリル (DLP)	160	75	} きわめて一般的液体は小さい、成分は沸点順に溶出する傾向あり
フタル酸ジオクチル (DOP)	150	70	
セバシン酸ジオクチル (DOS)	170	80	
ジベンジルエーテル	80	50	低級炭化水素の分離、その他一般用
ベンジルジフェニル	140	60	炭化水素用
トリアセチン	110	60	低級アルデヒド、ケトン用
マレイン酸ジ- <i>n</i> -ブチル	50	30	低級炭化水素用
ジメチルスルホラン (DMS)	40	20	} 低級炭化水素用、極性大
ジメチルホルムアミド(DMF)	10	0	
流動パラフィン (又はメジャー)	170	75	} 極性なし、炭化水素用、含酸素または含窒素化合物には使いにくい。
スクアララン	140	70	

2.4 準備操作

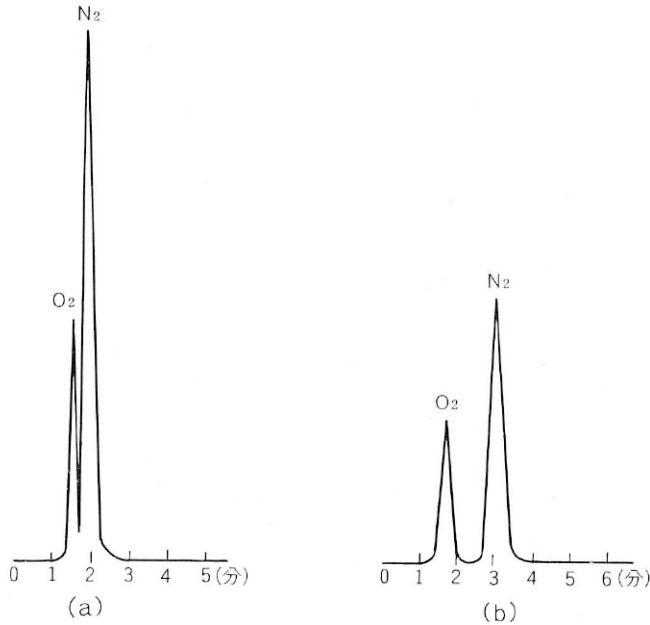
1) カラムの操作温度 一般に適当な操作温度を選ぶためには、カラムの分離能²¹⁾、ピークの形状、検出器の感度などに及ぼす影響を調べておく必要がある。カラム温度が成分の分離能に及ぼす影響の一例を第 VI-18 図に示した。

この図から、酸素と窒素の分離について、カラム温度 100°C と 40°C を比較すると、分離能は温度の低い 40°C で良い結果が得られる。このようにカラム温度と分離能は密接な関係にあり、特に気-液クロマトグラフ法ではこの傾向が著しい。また、分離能は成分の種類、充てん物あるいはカラム内径などによっても異なる。

気-固クロマトグラフ法のカラムは、多く常温~50°C 付近の比較的狭い温度範囲で使用される。気-液クロマトグラフ法の場合は、分析する各成分の沸点を考慮し、それらの平均値付近のカラム温度で一般に使用する。

2) キャリヤーガスの流速 キャリヤーガスの流速は、カラム内径 3~5 mm の範囲で毎分 20~50 ml が最も一般的である。

キャリヤーガスの流速と保持時間²²⁾の積を保持容量といい、これは各成分に特有の値を示す。流速が大きくなると試料がキャリヤーガスでうすめられて短い時間内に検出器を通るので面積感度は低下し、分離能は悪くなる。また、流速が小さくなると保持時間は長くなり、分離能は良くなる。



充てん剤 モレキュラーシーブ 5A, カラム長 3 m, キャリヤーガス Ar,
 カラム温度 (a) 100°C, (b) 40°C

第 VI-18 図 カラム温度と成分の分離能

3) カラムの作り方 カラムは銅又はステンレス製が一般に用いられ、銅パイプの場合はガスバーナーで十分に焼きなましするとあとの加工が容易である。内部を希塩酸で洗い、十分に水洗した後、エーテル又はアセトンを通しアスピレーターで通気しながら乾燥する。

カラムに充てん物を詰める時は、漏斗を用い、パイプレーターで振動を与えながら、全体が均一に充てんされるように注意する。カラムにあまり詰めすぎるとキャリヤーガスが通りにくくなり、ピークの再現性や形状にも影響がある。両端は充てん物がこぼれたり、キャリヤーガスで移動しないように、石英ウールなどを詰めて固定する。

初めて使用するか交換したときは、あらかじめその充てん剤の最高使用温度を越えない範囲で数時間キャリヤーガスを流し続け(このとき、カラムの一端は開放しておく)、水分や吸蔵物を十分に除く必要がある。

注 1) 分離能は一般に理論段数で示され、その値が大きいほど分離がよい。この理論段数は得られたクロマトグラムの反曲点でピークに接線を引く。2つの接線で切られたベースの長さ(y)を測定する。試料注入によるスタートからこのベースラインの(x)の中央までの長さを計る。

$$\text{理論段数} = 16(x/y)^2$$

分離能などの分離の評価については、JIS K 0114「ガスクロマトグラフ分析方法通則」を参照されたい。

2) 成分がカラムを通過するのに要する時間、すなわち試料が導入されてから検出器で検出されるまでの時間で通常クロマトグラムから測定される。

4) ガス流路の点検 キャリヤーガスの流路の各接続部分、試料導入部のゴム隔壁などに漏れのないことを確かめる。カラム出口を閉じてキャリヤーガス圧をかけ、その減少があれば疑わしいところを石けん液で検査する。

2.5 定量操作

定量分析で重要なことは、試料に対して適切な実験条件を設定することである。すなわち、同一条件のもとで同じ試料について繰り返しクロマトグラムを記録した場合に、測定されるピーク面積のばらつきが小さいことである。特に重要なことは試料のピークのないときの基線が実験中に安定していることである。定量分析では同じ測定を少なくとも3回行い、平均値を求めるべきである。

2.5.1 実験条件の設定

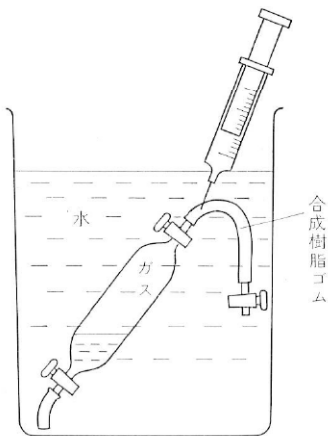
これは試料ごとに異なる。調整する実験条件の主なものは次の通りである。

1. カラム温度、検出器温度、試料導入部温度（液体・固体試料の場合）
2. カラムの材質、形状、内径と長さ
3. 充填物の種類、粒度
4. キャリヤーガスの種類、流量
5. 検出器の電流値、検出シグナルの増幅度
6. 記録紙の送り速度

以上の条件を設定した後に分析を行う。

2.5.2 クロマトグラムの記録

装置を始動し、恒温さうの温度、キャリヤーガスの流量などを所定の値に調整し、各部が十分に安定した後に、空気あるいは標準ガスなどの一定量を注射器で採取して注入し、クロマトグラムを記録させる。

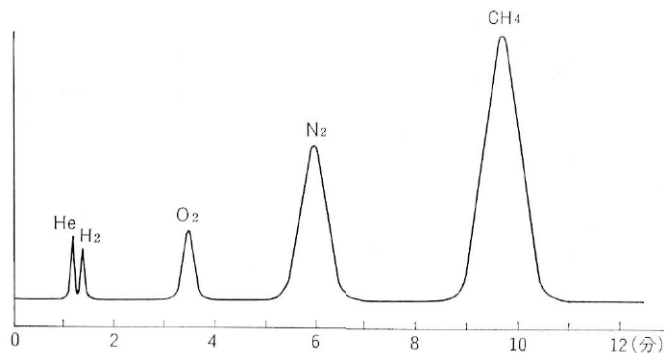


第 VI-19 図 ガス試料採取の一例

1) 試料の注入 気体試料あるいは液体試料は注射器を使用して注入する。気体試料はコック付きのガラス製捕集管に封入されていることが多いが、第 VI-19 図に示すように合成樹脂ゴム管を通して注射器で空気の混入ないように採取し、導入部に注入する。試料量は通常、気体試料で 0.1~5 ml、液体試料で 0.005~0.1 ml 位である。注射器は正確な試料量を得るために補正されていること、漏れがなく再現性よく、同一量を注入できること、微量試料量を扱えることなどが必要である。液体試料は注入をできるだけ迅速に行う必要がある。これは試料が気化膨張して圧力がかかり誤差の原因となるのを防ぐためである。注射器は針をゴム隔壁に突きさしたとき、ゴムが詰まらないように、針穴が側面にあるか、針先を斜めに切ったものを用いる。

固体試料の場合は、普通は適当な溶媒に溶かして液体試料として注入する。

2) クロマトグラムの測定 適当な実験条件で得られたクロマトグラムを、第 VI-20 図に示す。



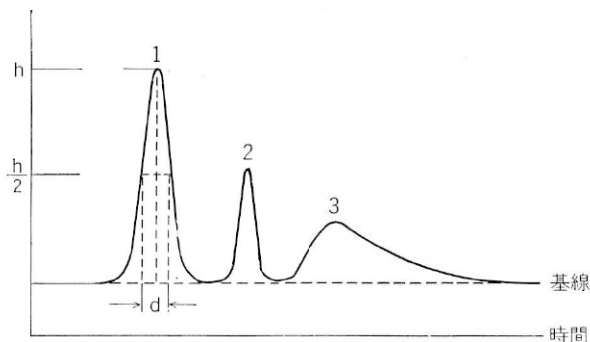
充てん剤 モレキュラーシーブ 5A, カラム長 3 m, キャリヤーガス Ar, カラム温度 40°C, キャリヤーガス流速 40 m/min

第 VI-20 図 クロマトグラムの一例 (モレキュラーシーブ 5A のクロマトグラム)

縦軸が検出器からの電気シグナルの強さを、横軸が経過時間を示す。山型のピークはある特定の物質分子の集団がカラムを通過して検出器に達したことを示すシグナルである。検出された成分のピーク面積あるいはピーク高さは成分量と比例関係にあって、これが定量分析の基礎となる。

(i) ピーク面積の測定法 分離のよいピークの場合 (第 VI-21 図) は、半値幅法、積分器による方法、切り抜き法などが用いられる。

半値幅法は (第 VI-21 図 1) のように対称的なピークの場合に用いる。ピークを近似的に三角形と仮定して、ピーク高さの midpoint (高さ $h/2$) を通る基線に平行な線を引き、ピークによって切られる線分を半値幅 (d) とし、半値幅にピークの高さを乗じたものを面積とする。この方法は測定が簡単で、良い結果が得られる。またピーク幅が狭いときは、面積測定の見誤差



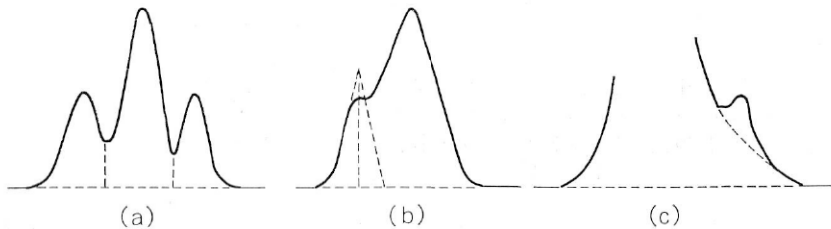
第 VI-21 図 クロマトグラムピークの測定
面積 $A=d \times h$

が大きくなるので、このようなときにはなるべく記録紙の送り速度を速めて、半値幅を大きくして定量する方がよい。

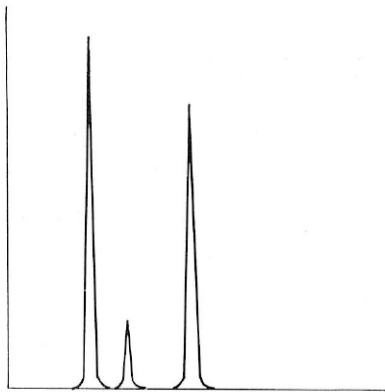
積分器を用いる方法は、どんな形のピークでも測定できる利点があるが面積の小さい場合は精度が悪い。最近デジタルインテグレーターが普及して計算の手数は省略されてきた。これはベースラインが安定しているときは、かなり正確に測定できるが、ベースラインの変動や分離不十分なピークの場合はかなり誤差を伴う。

切り抜き法は、記録紙のピークを切り抜くか、あるいは記録紙上に均質な紙をあてピークを写してそれを切り抜き、その重量から面積比を出す方法があり、特にピークの形が非対称の場合に都合がよく測定できる利点がある。

分離不十分な場合(第 VI-22 図)は次の方法で測定する。図の a は 3 成分が重なった場合で、比較的分離度のよい場合であり、点線でわけられた各部分の面積を求める。



第 VI-22 図 不完全分離のピーク面積測定例



第 VI-23 図 ピークの高さの測定

b は a より分離の悪い場合でスロープの切線を仮定して作図し面積を求める。c は主成分中の微量成分であるが、破線のような基線を作図して面積を求める。

これらの測定法は、ピークの形が左右対称でないときや、すそを引くときに誤差が大きくなるので、充てん物をよく吟味してなるべく不完全ピークのないようにする。

(ii) ピークの高さの測定法 この測定法は第 VI-23 図に示すように各ピークとも鋭い形であるときに用いる簡便法である。

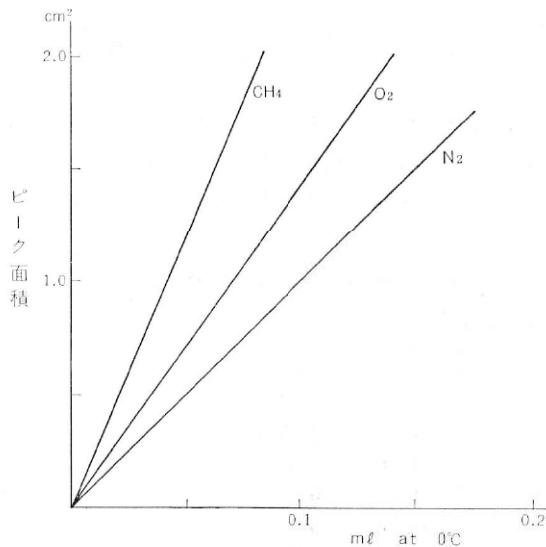
3) データの整理 データは、次の事項を整理記載する。

- (1) 日付
- (2) 装置名
- (3) 試料名及び試料導入力 (μl 又は mL)
- (4) キャリヤーガスの種類及び流量 (mL/min) 並びに分離管入口圧 (kg/cm^2)。必要があれば出口でのキャリヤーガス圧力 (mmHg)
- (5) 充てん物の種類〔担体名, 処理法, 粒度 (粒径, mm 又はメッシュ)], 固定相液体名及び含浸量 (重量 %)
- (6) 分離管の材質, 内径 (mm) 及び長さ (m)

- (7) 分離管温度 (°C) 昇温法を用いる場合は、初期温度 (°C)、昇温速度 (°C/min)、最終温度 (°C)、その他必要事項
- (8) 試料気化室、検出器、その他必要な部分の温度 (°C)
- (9) 検出器の種類及び操作条件
- (10) 記録計の感度 (mV) 及び記録紙送り速度 (mm/min)
- (11) 操作者名
- (12) その他必要な事項

2.5.3 絶対検量線法

この方法は純物質の一定量を段階的に取って、その絶対量のクロマトグラムを記録し、ピーク面積 (又はピークの高さ) を測定する。成分量を横軸に、ピーク面積を縦軸にとって第 VI-24 図のような検量線を作成する。



充てん剤 モレキュラーシーブ 5A, カラム長 3m, カラム温度 40°C,
 キャリヤーガス Ar, キャリヤーガス流速 30 ml/min

第 VI-24 図 酸素、窒素、メタンの検量線

同一条件で未知試料のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を測定して検量線からその成分の絶対量を求める。この方法を試料中の各成分について行い、得られた結果から試料中の組成を決定する。

検量線による場合は、試料採取量を正確に注入すること、及び検量線作成の場合と同一条件で試料を測定することが必要である。この方法は容積を正確に求められる気体試料について使用される。なお日常の分析には、分析成分の標準ガスの一定量を注入し、そのクロマトグラムから感度 [ピーク面積 (cm²)/分析成分量 (ml)] を求めて検量線のチェックを初めに行うことが望ましい。

2.5.4 内部標準法

試料中に一定量の既知物質（内部標準物質）を添加して定量する方法である。

この方法は、あらかじめ内部標準物質と純粋物質（試料中の分析成分と同じもの）とで、濃度比を段階的に変えて数個の濃度既知の混合物を作り、この混合物のガスクロマトグラムを作成する。これを用いて内部標準物質と分析成分とのピーク面積比を求め、これと混合比の検量線を作成する。すなわち横軸に（試料中の分析成分量）/（試料の標準物質質量）をとり、縦軸に（試料中の分析成分のピーク面積）/（試料中の標準物質のピーク面積）をとる。ピーク面積の代わりにピークの高さをとってもよい。同一条件で未知試料のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又はピーク高さを測定して検量線からその成分の絶対量を求める。この方法を試料中の各成分について行い、得られた結果から試料の組成を決定する。

このような内部標準物質としては、そのピークが試料中の分析成分のピークの位置になるべく近く、また試料中の他の成分のピークとも完全に分離する安定な物質を選択する。

2.5.5 面積百分率法

各成分の定量は、それぞれの成分量とピーク面積との間に検量線を作ってから行うのが原則である。

しかし、どの成分も検量線はほとんど直線とみなすことができ、また原点を通るので、その傾斜を示す数値として表わすことができる。そこで、測定するすべての成分について検量線を作るよりも、ある基準成分の一定量のピーク面積に対する他成分の一定量のピーク面積比の逆

第 VI-8 表 成分の補正係数の例 (CH₄=1.00)

成分		キャリアーガス	
		He ¹⁾	H ₂ ²⁾
無機ガス	He	—	5.98
	Ar	0.82	0.91
	O ₂	0.90	1.01
	N ₂	0.86	0.93
	CO ₂	0.75	0.78
	CO	0.86	0.93
正パラフィン	CH ₄	1.00	1.00
	C ₂ H ₆	0.70	0.71
	C ₃ H ₈	0.55	0.57
	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.44	0.49
	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.42	0.48
	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	—	0.43
オレフィン	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.34	0.40
	C ₂ H ₄	0.75	0.76
	C ₃ H ₆	0.57	0.59
	C ₄ H ₈	0.44	0.50

引用文献 1) 原 他 (1963) 工化, vol. 66, p. 1801.

" 2) MESSNER, A. E. *et al.* (1959) *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 230.

数を補正係数とする。その補正係数を測定したピーク面積に乗じて補正ピーク面積を算出する。

補正係数の一例を第 VI-8 表に示す。この値は各成分に固有な値であるが、装置やその条件ごとにその値は少し変わる。しかし実際にはある成分を基準にした相対値で十分である。

第 VI-25 図の例から成分ピーク 1, 2, 3 の面積をそれぞれ A_1, A_2, A_3 とする。また、これらの補正係数を f_1, f_2, f_3 とすれば、

$$\text{成分 1 の混合比} = \frac{f_1 A_1}{f_1 A_1 + f_2 A_2 + f_3 A_3}$$

$$\text{成分 2 の混合比} = \frac{f_2 A_2}{f_1 A_1 + f_2 A_2 + f_3 A_3}$$

$$\text{成分 3 の混合比} = \frac{f_3 A_3}{f_1 A_1 + f_2 A_2 + f_3 A_3}$$

である。

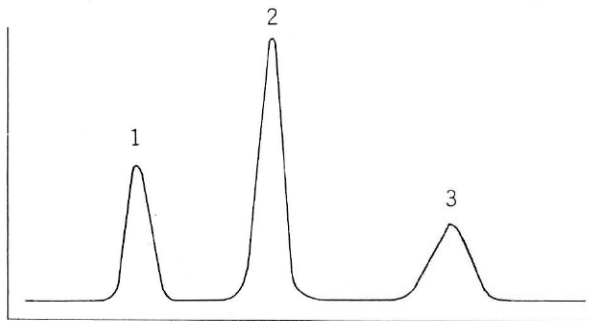
これらの値に 100 をかけたものが含有率である。また、2 種類以上のカラムを使用する場合は、各々のクロマトグラムによる共通成分を媒介として計算を行う。

2.6 定量方法

天然ガスの主成分は、普通メタン、窒素及び二酸化炭素であり、主成分以外は水素、ヘリウム、アルゴン、酸素、及び微量のエタン以上の低級炭化水素類などである。このような成分を含む天然ガスを分析するには、一種類の充てん物で全成分を測定することは困難で、普通 2 種類以上を使用している。

2.6.1 一般法

天然ガス中のヘリウム、水素、酸素、窒素及びメタンの分析は、充てん物にモレキュラーシーブ 5A を用い、キャリアーガスはアルゴンを使用する。そのクロマトグラムの一例を第 VI-25 図に示した。



第 VI-25 図 面積百分率法

キャリアーガスとしてアルゴンを用いる利点は、天然ガス中に微量に含まれているヘリウム、水素に対して感度がよいことと、普通モレキュラーシーブ 5A ではできない酸素とアルゴンの重複したピークのうち、アルゴンのピークだけ消去できることである。

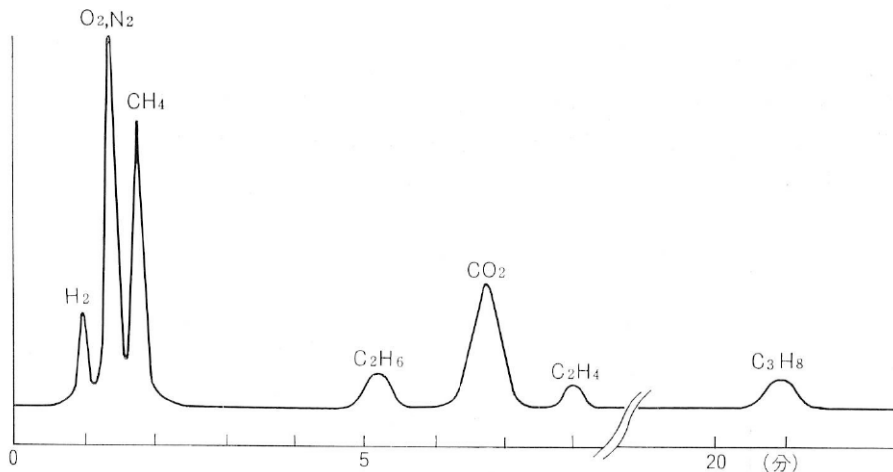
二酸化炭素はモレキュラーシーブに吸着されて離脱しないので、充てん物にはシリカゲルや活性炭などを、キャリアーガスにはアルゴンを用いて分析する。そのクロマトグラムを第 VI-26 図に示す。この方式は酸素と窒素は分離できない欠点があるが、二酸化炭素、エタン及びプロパンの各成分を分離できる利点がある。

活性炭による二酸化炭素の分離は、キャリアーガスにヘリウムを使用して行う。そのクロマトグラムを第 VI-27 図に示す。

天然ガスの地球化学的研究の場合には、ガス中の窒素/アルゴン比の値を求めることが多いが、これを比較的簡単に求めるのに次の方法がある。まず適当な方法で、試料ガス捕集管内を減圧にし、次に減圧に相当する量のピロガロールアルカリ溶液 (IV.6.4.1 参照) を捕集管内に注入し、酸素を吸収除去する。残ガスは充てん物にモレキュラーシーブを用い、キャリアーガスはヘリウムを使用して分析する。そのクロマトグラムを第 VI-28 図に示す。

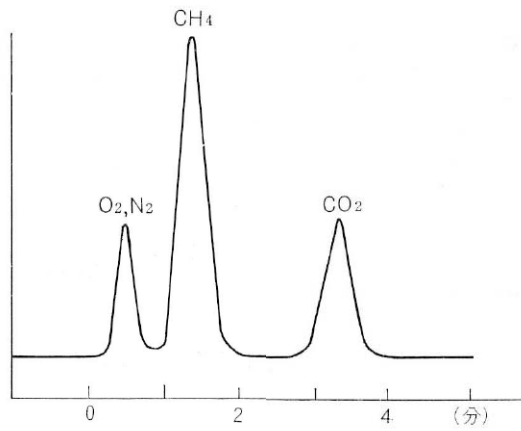
2.6.2 高感度検出器による方法

天然ガスに含まれる低級炭化水素類には、鎖式化合物、環式化合物などが種々混在している。例えば、脂肪族炭化水素についてみると、パラフィン系のほかにオレフィン系炭化水素も含まれる。また、これら化合物の異性体を含むガス状炭化水素類 ($C_2 \sim C_6$) は 20 数種に及び、 C_6 以上の液状炭化水素類になると更にその数は増加する。



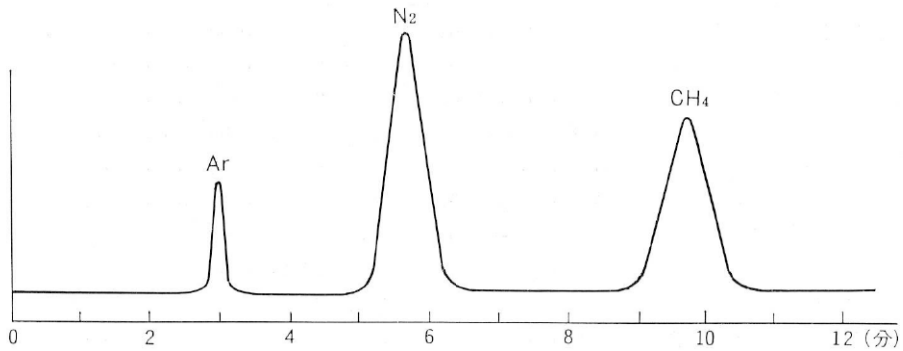
カラム長 3 m, キャリヤーガス Ar, キャリヤーガス流速 25 ml/min, カラム温度 50°C

第 VI-26 図 シリカゲルのクロマトグラム



カラム長 3 m, キャリヤーガス He, キャリヤーガス流速 40 ml/min, カラム温度 70°C

第 VI-27 図 活性炭のクロマトグラム



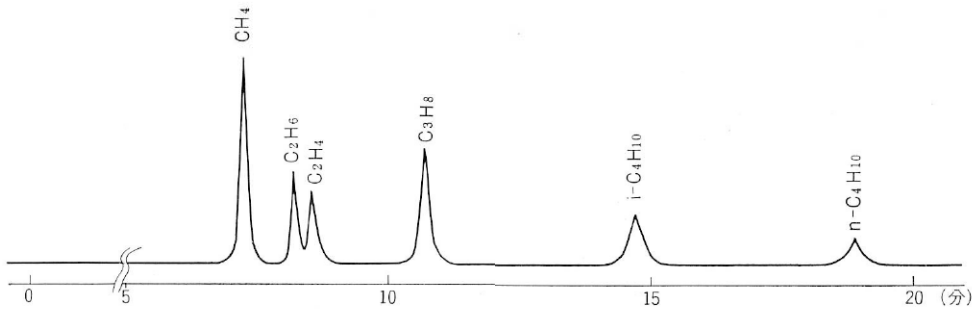
カラム長 2 m, キャリヤーガス He, キャリヤーガス流速 40 ml/min, カラム温度 35°C

第 VI-28 図 モレキュラーシーブ 5A のクロマトグラム

一般には天然ガス中の微量低級炭化水素類の分析は、水素炎、イオン化検出器(2.2 参照)を用い、気-液法によってその目的が達せられる。この検出器の検出範囲は 0.00001~1000 ppm である。天然ガス中に含まれる炭化水素類のクロマトグラムの一例を第 VI-29 図に示す。

2.6.3 天然ガスの分析例

以上のような分析方法を用いて地質調査所で行われた各種の天然ガスの分析例を参考までに第 VI-9 表に示した。



第 VI-29 図 水素炎イオン化検出器による炭化水素のクロマトグラム

第 VI-9 表 天然ガス分析表

地域名	ガスの種類	地質時代	ガスの組成 (vol. %)								備考
			He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	
佐賀地区 ¹⁾	水溶性	第四紀	0.042	0.001	0.02	44.11	54.20	0.00	0.00	1.07	
山形 " ¹⁾	"	"	—	—	0.01	34.30	64.51	0.00	0.00	0.63	Ar 0.55%
新潟 " ¹⁾	"	第三紀	0.000	0.000	0.07	0.73	93.51	tr	0.00	5.73	
" " ¹⁾	"	"	0.000	0.001	tr	3.63	85.17	0.00	0.00	11.15	
千葉 " ¹⁾	"	"	0.000	0.051	tr	0.14	99.21	0.01	0.00	0.59	
" " ¹⁾	"	"	0.000	0.003	0.01	0.42	98.08	0.02	0.00	1.44	
北海道釧路坑 ²⁾	炭田ガス	"	—	—	0.52	4.01	95.26	—	—	0.21	
常磐勿来坑 ²⁾	"	"	0.000	0.002	0.39	3.78	95.40	0.02	—	0.35	
筑豊山野坑 ²⁾	"	"	0.002	0.003	0.16	3.07	96.37	—	—	0.40	
北海道釧路坑 ²⁾	"	白亜紀	0.030	0.000	0.55	8.80	90.23	—	—	0.42	
長野県 ⁴⁾ 松代地区	温泉ガス	第三紀	0.002	0.000	0.14	5.82	tr	—	—	94.08	
石川県 ³⁾ 和倉地区	"	"	0.493	0.035	0.20	98.44	0.68	—	—	0.16	
" 山代地区 ³⁾	"	"	0.086	—	0.08	98.08	0.19	—	—	0.08	Ar 1.48%
" 立山 ⁵⁾ 地獄谷	火山ガス	"	0.001	0.001	0.0	3.49	tr	—	—	68.3	H ₂ S 21.5% SO ₂ 6.7%

引用文献 1) 米谷 宏 (1963) 本邦水溶性天然ガスの微量成分. 地調月報, vol. 14, no. 11

" 2) 永田 他 1 名 炭田ガスの組成 未発表

" 3) 比留川 他 3 名 北陸地区ヘリウム調査 未発表

" 4) 永田 他 1 名 (1967) 松代地震地域地化学探査. 防災研速報, no. 5

" 5) 安藤(直) 他 2 名 立山地獄谷墳気孔ガスの化学的性質. 地調月報, vol. 19, no. 12

参 考 文 献

- 日本化学会編 (1965) 実験化学講座「ガスクロマトグラフィー」続. vol. 9, 丸善, 538 p.
日本化学会編 (1960) 新分析化学講座「機器ガス分析法」. vol. 1, 共立出版, 281 p.
武内次夫・高山雄二 (1958) 入門ガスクロマトグラフィー. 南江堂, 248 p.
益子洋一郎 (1967) ガスクロマトグラフ分析. 基礎分析化学講座 20, 共立出版, 82 p.
米谷 宏 (1968) 地球化学におけるガス分析. 分化, vol. 17, p. 406~413.
JIS M 8011 (1973) 天然ガスのガスクロマト分析方法.
JIS K 0114 (1974) ガスクロマトグラフ分析法通則.

3. 有機物の分析法

3.1 序 論

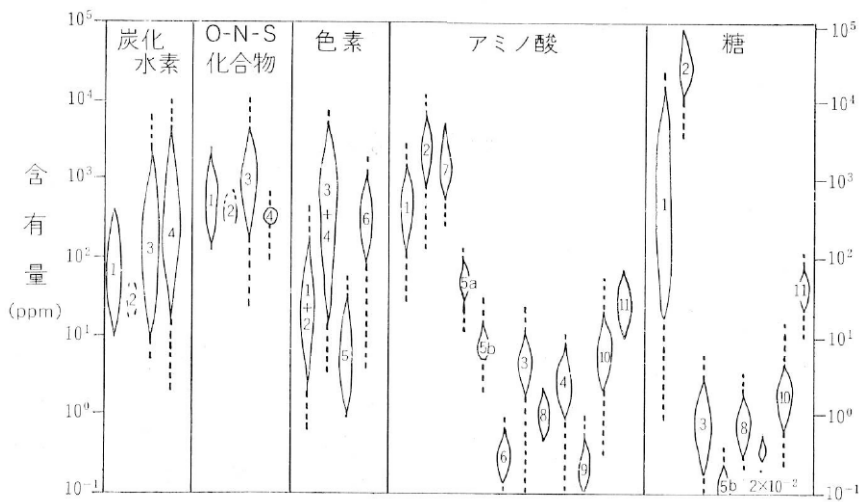
堆積岩中から検出される有機化合物の種類は非常に多く、DEGENS ら¹⁾によると、現在までに、原油からのものを除いて 500 種以上の有機化合物が検出されている。これらの有機化合物の中には、現在、生体を構成している物質もあれば、地質時代からのみ見出される物質もある。秋山²⁾によると、有機化合物は続成作用の見地から、(1) 続成作用を受けていない残存物質、(2) 続成作用による生成物、に分けられる。すなわち、岩石中には続成作用による変化を受けていない物質と、続成変化を受けた新しい物質が混然と入り混じっているのである。したがって、岩石中から検出される有機物（いわゆる化石有機物）の分類には、これらの点を考慮した分類法が適用されるべきである。しかし、実際には、これまで、一般的な有機化学的分類法が適用されてきた。例えば、DEGENS ら¹⁾は次のように分類している。

- (1) 炭化水素
- (2) O-N-S 化合物
- (3) 色 素
- (4) アミノ化合物
- (5) 糖
- (6) プリンとピリミジンの塩基
- (7) フェノール化合物
- (8) インドール
- (9) フミン酸
- (10) 不溶性有機残さ（ケロジェン）

有機化合物の分布に関する知見は非常に少なく、ある特殊な成分を除いて、それらの分布についてすら知られていない化合物が多いのが現状である。

石炭、石油は地質時代の有機物が最も効果的に濃縮したかたちで保存されたものであるが、HUNT⁹⁾ の計算によると、これらは地球上の堆積岩中に含まれる全有機物量のわずか 1/500, 1/16000 に過ぎない。

大部分の有機化合物は、種々の堆積岩（けつ岩、砂岩、石灰岩など）中に細かく分散されたかたちで存在している。各種岩石中の有機物含有量は、けつ岩 2.1%、炭酸塩岩 0.29%⁴⁾、砂岩 0.05% で、けつ岩中に最もよく保存されている。第 VI-30 図に、DEGENS ら¹⁾ による種々の地球科学的試料中の、前述の分類に基づく種々の有機化合物の平均含有量を示す。



1 現世堆積物, 2 土壌, 3 けつ岩, 4 石灰岩, 5 石炭, 5a 第三紀の石炭, 5b 古生代の石炭, 6 石油, 7 泥岩, 8 チャート, 9 地表水 (河, 湖, 大洋), 10 油田塩水, 11 いん石 (コンドライト)

第 VI-30 図 地球科学的試料中の炭化水素, O-N-S 化合物, 色素, アミノ酸, 糖の平均含有量分布図

地球科学的試料中に含まれる有機化合物は、非常に種類が多く、しかも、これらの有機化合物は、互いに化学的性質が類似している。また、一般に、有機化合物は熱的に不安定で、かつ、強酸、強アルカリに弱いために、変質させないで分離することは非常に困難である。これらの種々の問題点が、地球科学的試料中の有機化合物の分析法の発展を妨げる大きな原因となってきた。

このように、前処理法において、まだ数多くの問題点を残しているが、最近の機器分析の目覚ましい発展により、種々の有機化合物の分析が可能になった。しかし、それにもかかわらず無機分析の分野に比べ、地球科学的試料を扱う有機分析の分野は、はるかに立ち遅れている。したがって、有機地球化学の分野においては、まだ、標準方法として認められていない多くの分析法が用いられている現状である。

3.2 分析方法概論

地球科学的試料中の有機物の分析方法は、一般に、抽出操作、分離操作、同定操作から成り立っている。

抽出操作 水又は岩石中に分散している有機物を抽出する方法としては、水又は溶媒により、可溶性成分を取り出す方法と、不溶性の有機物を酸又はアルカリにより加水分解を行って、水又は溶媒に可溶性成分に変えて取り出す方法とがある。前者の手段を用いる有機化合物に、炭化水素、ピチューメンなどがあり、後者の方法を用いる有機化合物に、アミノ酸、単糖類がある。更に、これら2種類の方法を用いても取り出せない有機物を、不溶性有機物（ケロジェン）と言う。

分離操作 抽出された有機混合物の分離には、種々のクロマトグラフィーが用いられる。この方法は、吸着や分配理論に基づいた分離方法で、固定相と移動相の種類により第VI-10表のように分類される。これらのクロマトグラフ分析法には、ある種類の有機化合物をグループごとに分ける分離手段として有効な方法もあれば、純粋な成分に分離する分離分析法として有効な方法もある。また、第VI-10表に示されるように、ペーパークロマトグラフ法や薄層クロマトグラフ法は、簡便ではあるが、むしろ定性分析に適した方法である。クロマトグラフ法と感度のよい検出方式と組合わせて自動化した装置、例えばガスクロマトグラフ、アミノ酸自動

第VI-10表 クロマトグラフの特徴と検出法⁵⁾

クロマトグラフ	固定相	移動相	検出法	特徴	
ガスクロマトグラフ	(充てん剤)	キャリアーガス			
ガス-固体クロマトグラフ		(H ₂ , N ₂ , He)	{熱伝導度法 イオン化法	{自動的 非調製的	
ガス-液体クロマトグラフ					
液体クロマトグラフ					
吸着クロマトグラフ	{アルミナ, シリカゲル, 活性炭, ヒドロキシアパタイト}	有機溶媒	光電比色法 けい光光度法 屈折率測定法 放射能測定法 ポーログラフ法 pH測定法 電気伝導度法 自動滴定法	{非調製的 自動的}	
分配クロマトグラフ	{でんぷん, セルロース, ハイフロスーパーセル, セライト}	{塩類溶液 有機溶媒}		"	
イオン交換クロマトグラフ	{イオン交換樹脂, イオン交換セルロース, イオン交換セファデックス}	緩衝液		{調製的 自動的}	
ゲル滲透クロマトグラフ	セファデックス	"		"	
塩析クロマトグラフ	けいそう土	塩類溶液			
逆相クロマトグラフ	有機溶媒, 烱紙	{塩類溶液 アルコール, 水}		{非調製的 自動的}	
電気泳動クロマトグラフ	{ガラス繊維, セルロース, 烱紙, 寒天ゲル}	緩衝液		{調製的 非自動的}	
カラムクロマトグラフ	{マグネシア, アルミナ, シリカゲル, りん酸カルシウム}	有機溶媒		{調製知 非自動的}	
ペーパークロマトグラフ	烱紙	"		光電濃度法	{定性的 非自動的}

分析計，オートアナライザーなどは，有機化合物を高感度で分離定量する装置である。

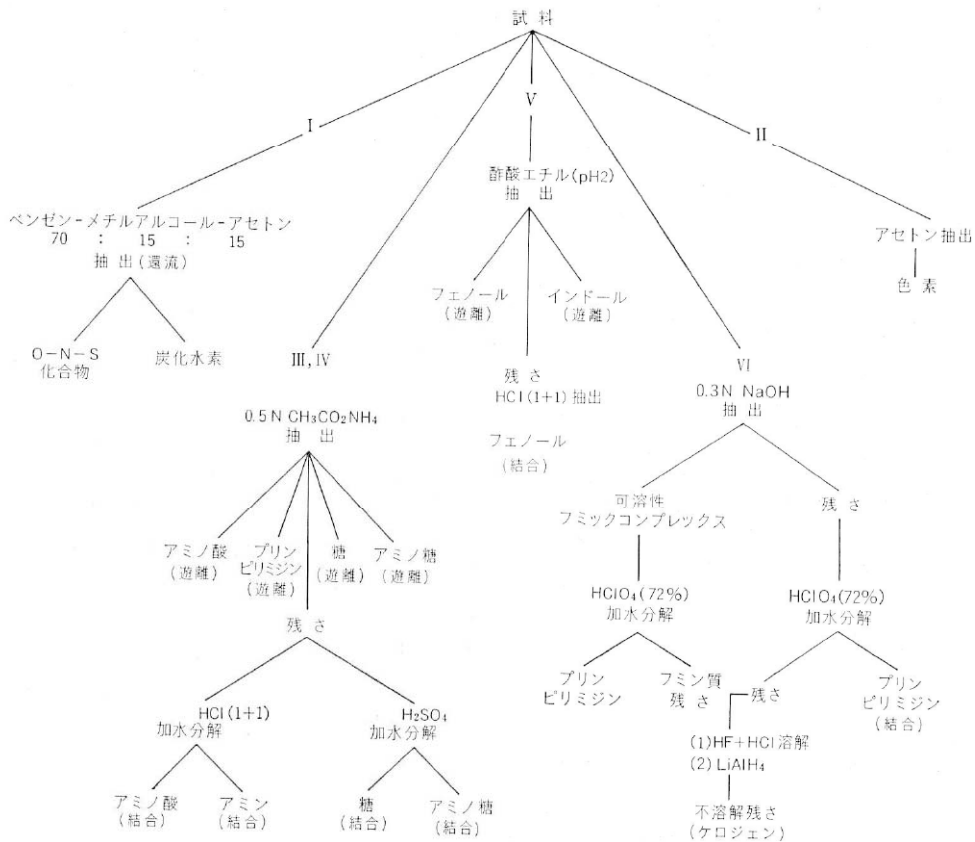
同定操作 分離された個々の有機化合物の同定に用いられる方法には，紫外，可視，赤外，けい光分光分析，核磁気共鳴スペクトロスコピー，マスマスペクトロメトリーなどがある。

ペーパークロマトグラフィー，薄層クロマトグラフィーの大部分や，液体クロマトグラフィーの一部における検出法には，発色試薬により発色した物質を，比色する方法が用いられる。発色しない物質で紫外部に吸収を示す物質の同定には紫外線検出器が，けい光を発する物質にはけい光検出器が用いられる。

赤外分析は，官能基をもたない炭化水素に対してあまり有効ではないが，官能基の同定に用いられる。

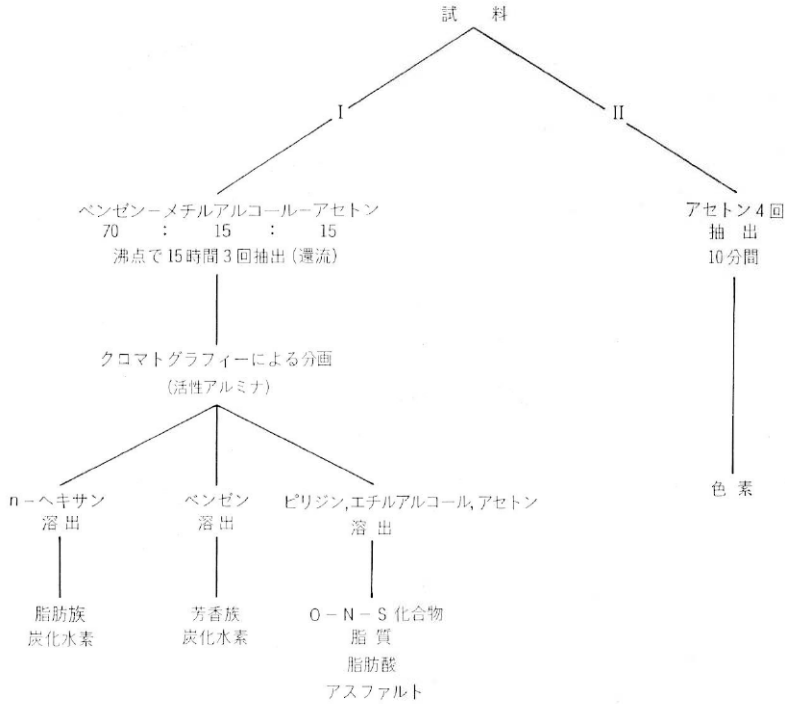
ガスクロマトグラフの検出方法には，一般に，熱伝導方式か，又は，水素炎検出方式のいずれかが用いられる。

最近，有機地球化学の分野では，ガスクロマトグラフと，マスマスペクトロメトリーを連結した，GC-MAS が盛んに用いられるようになったが，この機器は分子量や構造の決定に強力な手段となっており，微量の有機混合物を異性体の単位で分離分析が可能である。



第 VI-31 図 生物地球化学的化合物の分析化学的分類のフローダイアグラム

有機化合物の変化や移動について地球化学的研究を行うには、その存在量及び存在状態を明らかにすることが重要である。この点を考慮に入れて、DEGENS ら¹⁾は、地球科学的試料中の有機分析法の総括を行った。第 VI-31~35 図に、彼らによる有機物の系統的分離法のフローダイアグラムを示す。



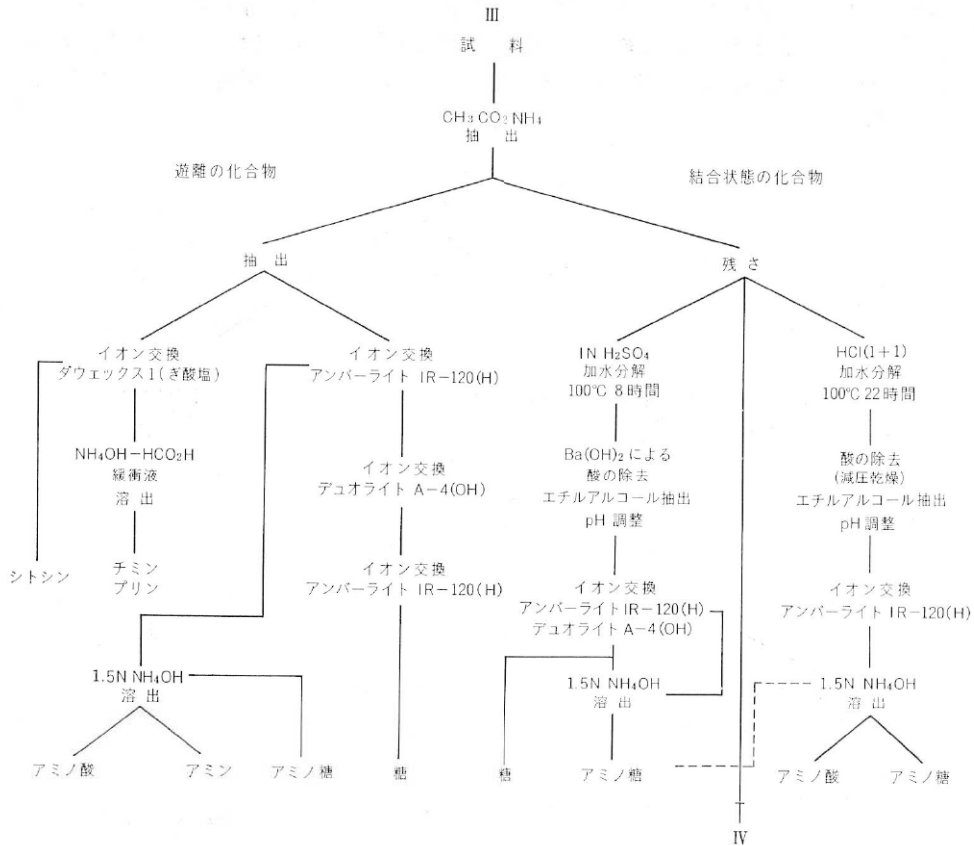
第 VI-32 図 炭化水素、O-N-S 化合物の分離のフローダイアグラム

3.3 試料の採取と調製方法

有機物の分析にあたって、注意しなければならない大きな問題は汚染である。したがって、試料の採取と調製に際しては、細心の注意を払わなければならない。具体的手段は、汚染のない新鮮な試料を採取すること、表面に付着したこけ(苔)、植物破片、手あか(垢)、ごみなどの汚染物質を取り除くこと、細菌の発生を防ぐことなどである。

採水器及び採泥器の構造や原理、採水法及び採泥法については、観測規模や観測地域の環境の違いなどにより、いろいろな形や方法があるので、それぞれの専門書を参照されたい。海洋調査のような大がかりな研究調査の場合には、調査船に数種の採水器や採泥器の設備があり、目的に応じたサンプリングができるようになっている。

水試料や現世堆積物の採取時には、直ちに、水温、pH、Eh、溶存酸素含有量と、できれば、 Cl^- 、 NH_3 、 NO_2^- 、 NO_3^- などの含有量を、船上において測定することが望ましい。これらの測定値は、後に、有機物の挙動を考察する時に必要である。試水及び底質試料は、採取後、直ち

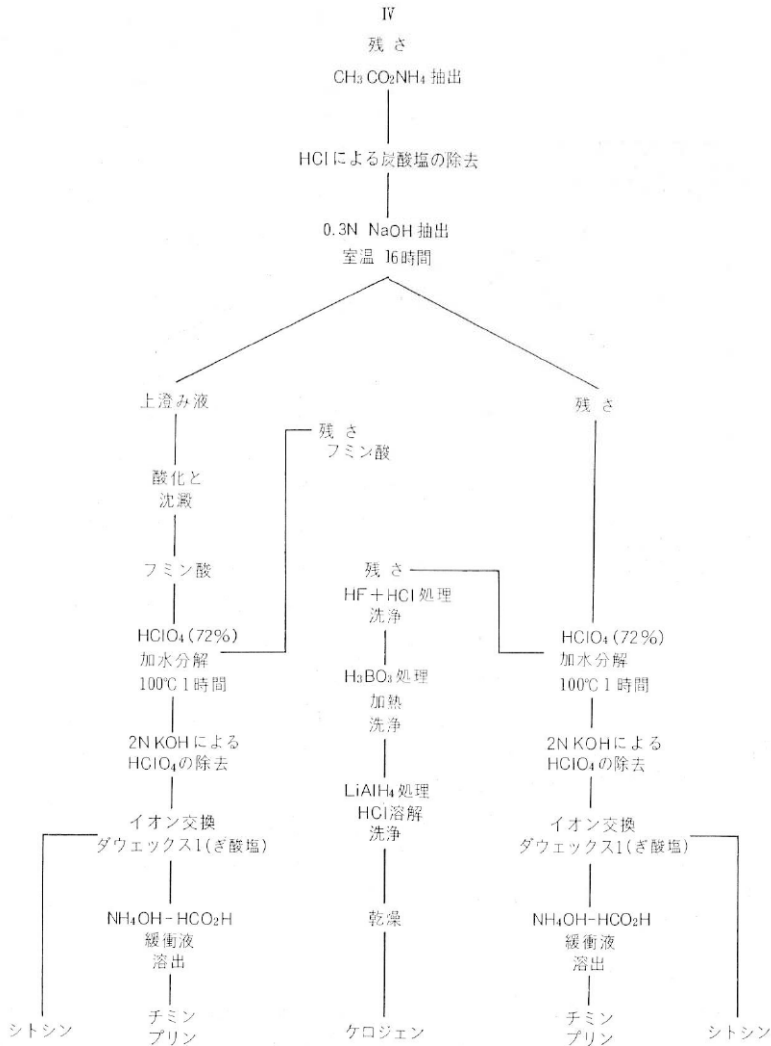


第 VI-33 図 アミノ酸と糖の分離のフローダイアグラム

に、ドライアイスで凍結する。間隙水の分析を行わない場合、塩分が問題とならない場合には、底質試料を現地で直ちに風乾してもよい。凍結状態で実験室に持ち帰った試料を直ちに分析するのが理想的であるが、有機物の分析には、設備と時間がかかるので、分析するまでディープフリーザーに保存する。

含水堆積物 (wet sediments) の試料の調製法に関しては、研究者の考え方の相違や、求める有機化合物の物理化学的な性質の違い、堆積物の種類などによって、様々な方法が取られている。特に、有機物の変質に関して神経質な研究者は、加熱や摩擦熱による有機物の変質を避けるために、すべて生の含水堆積物から分析を開始している（このような場合には、水分含有量を求めておく）。

一般に、有機物は、極めて不安定であるので、試料調製はなるべく低温で行い、摩擦熱（すりつぶしによる）による変質を避けるべきである。天然試料の中には、高濃度の塩分が含まれることがあり、堆積物は、粘土、シルト、砂、微細な貝殻片などの混合物からなっているのが普通である。塩分が後の分析で妨害となるような場合には、試料を水洗しなければならない。微細な貝殻片が、無機の炭素分混入の原因となるので、うすい酸処理を行って除く必要がある。

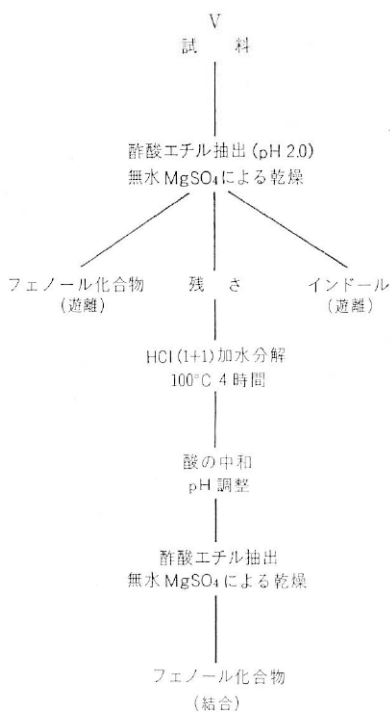


第 VI-34 図 腐植化合物，プリン，ピリミジンとケロゲンの分離のフローダイアグラム

特に分解しやすい有機成分を求める場合には，試料を風乾する．それ以外の場合でも，できるだけ低温（60°～110°C 位）で乾燥するのが望ましいが，有機炭素，炭化水素，ピチューメン含有量を求める場合に湿分含有量が大きいと測定値の誤差を招くことがある．

粘土や細かいシルトは，乾燥すると凝固するので，粉末にした方が，後の分析操作がやりやすい．粗いシルトや砂は，必要に応じて粉砕する．

露頭の岩石試料は，風化されているので，内部の新鮮な部分を採取する．試料表面や割れ目に沿って付いた二次的汚染物質を除くために，まず，表面を削り取り，次に後で行う分析に影響を及ぼさない酸（塩酸，ふっ化水素酸，硝酸など）で洗浄し，最後に水洗する．石灰岩の場合は，塩酸（1+1）で洗浄後，水洗いする．洗った岩石試料は，風乾後粉砕し，粒径 0.154 mm



第 VI-35 図 フェノールとインドールの分離のフローダイアグラム

(100 メッシュ) 以下の試料とする。

ボーリングコアは、有機物の分析には、泥水調整剤を使用していないコアが望ましい。特に、未固結の堆積物の場合には、中心部まで泥水調整剤で汚染されている恐れがあるので注意を要する。コアの外殻は汚染されているので中心部に近い部分を採取する。以下、現世堆積物及び露頭の岩石試料と同様の処理を行う。

3.4 ビチューメン (可溶性有機物)

ビチューメンは古くは天然有機鉱物を意味していたが、現在では石炭、油母けつ岩、堆積岩から有機溶媒(ベンゼン又はベンゼン・アルコール混液)で抽出される有機物の総称である。

1952, 54 年に SMITH, Jr.⁹⁾ が現世堆積物中から抽出した有機物を液体クロマトグラフィーで分離を行い、赤外、紫外吸収スペクトルその他の手段で分析し、初めて液状の炭化水素を検出した。わが国においては、柳下⁷⁾が SMITH の方法を導入し、アルカン・シクロアルカン+芳香族炭化水素/有機炭素量を石油化度と定義して、この方法を石油の地化学探査や地球化学的研究に適用した。

最近では、有機分析機器や各種クロマトグラフィーの目覚ましい発展により、上記の方法で分離を行った炭化水素混合物は更に細かいフラクションに分けられ、数多くの炭化水素類が分離定量されている。

3.4.1 ビチューメンの抽出

ビチューメンの系統的分離を行う場合、抽出溶媒には混合溶媒が用いられる。SMITH⁹⁾ はベンゼン・メチルアルコール・アセトン (70:15:15) を、柳下⁷⁾は同じ溶媒を 50:25:25 の割合で用いている。市販の有機溶媒は水分や不純物を含むので、特級試薬を蒸留精製して用いる。

抽出器は、フラスコに還流冷却器をつけたものやソックスレー抽出器などを用いる。抽出器が大きいと目詰まりや偏流が起る危険性があり、抽出の規模は小さいほど効果的である。やむを得ず 500 g~数 1000 g 抽出する場合は、ときどき抽出をやめ、かき混ぜるか、有機物を含まない砂のような粒度の粗いものを加えるかし、抽出の途中でときどき新鮮な溶媒と取り変える。

抽出時間は、抽出する岩質にもよるが、加温抽出の場合、9 時間で十分とする意見から、15 時間で 3 回 (合計 45 時間)、72 時間など種々あるが、一般に抽出時間の目安は抽出液が着色しなくなるか、けい光がなくなる時点である。しかし、あまり長時間の抽出は溶媒と抽出物の間に縮合が起こる危険性がある。SMITH⁹⁾ や最近では McIVER⁹⁾ が超音波を用いた抽出の迅速化を提案している。

抽出が終わった後、遠心分離又は汙過によって抽出物と残さを分離する。ロータリーエバポレーター又は真空乾燥器によって抽出物を濃縮する。これに二硫化炭素とベンゼン・アセトン・エチルアルコール混合溶媒を加えて抽出物を溶かし、重量既知のはかりびんAに汙紙(5種A)を用いて汙過する。次に真空乾燥器に抽出物が入ったはかりびんAを入れて70°Cで乾燥し、デシケーター中で放冷後、その重量をはかる。この操作を恒量になるまで繰り返す。この重量差からピチューメン量を求める。

3.4.2 ピチューメンのクロマトグラフィーによる分離

直径1~1.5 cm、長さ25~30 cmのクロマトカラムを用意し、ガラスフィルターがついていない場合は、先端に溶媒で洗浄した脱脂綿を詰める。110°Cで活性化させた活性アルミナ(粒径0.074 mm, 200メッシュ)を*n*-ヘキサンに懸濁させ、カラムに流し入れる^{註1)}。

はかりびんA中の抽出試料に*n*-ヘキサンを加え約40°Cに加温して溶かし、クロマトカラムに流す。約5回*n*-ヘキサンではかりびんAを洗浄し、同様にクロマトカラムに流す。*n*-ヘキサンにより抽出物中のアルカン及びシクロアルカンフラクションが溶出されるので、重量既知のはかりびんBに集める。

次にはかりびんA中の*n*-ヘキサン不溶の残さにベンゼンを加え、同様に溶かしてクロマトカラムに流す。約5回ベンゼンではかりびんAを洗浄し、同様にクロマトカラムに流す。ベンゼンによりカラム上で芳香族炭化水素が分離する。この溶出液を別の重量既知のはかりびんCに集める。ベンゼンフラクションは黄かっ色である。

ベンゼンにも溶けなかったはかりびんA中の残さをピリジンを加えて溶かし、更にピリジンではかりびんAを洗浄してクロマトカラムに流す。次にアセトンを加えて同様の操作を行い、最後にエチルアルコールを加えて溶かし、洗浄を行う。重量既知のはかりびんDにこれらの溶出液を集める。ピリジン、アセトン、エチルアルコールフラクションはO-N-S化合物であり、あめ色から黒かっ色を呈する。

n-ヘキサン、ベンゼン、ピリジン・エチルアルコール・アセトンの3フラクションを集めたはかりびんを真空乾燥器に入れて70°Cで乾燥し、デシケーター中で放冷後その重量をはかる。この操作を恒量になるまで繰り返す、各はかりびんの増量を求める。はかりびんBの増量は脂肪族炭化水素、Cの増量は芳香族炭化水素、Dの増量はO-N-S化合物である。

使用した混合溶媒を蒸発乾燥し、試料と同様にクロマトグラフィーにより分離を行ってブランク値を求める。

ROBINSON⁹⁾はピチューメンを更に細かいフラクションに分けている。すなわち、抽出試料を*n*-ペンタンで溶かし(*n*-ペンタン:試料40:1)、一週間放置し、汙過する。*n*-ペンタン可溶性物質を活性アルミナカラム^{註2)}(粒径0.149~0.074 mm, 100~200メッシュ, 400°Cで2時間活性化したもの)に流す(流出液をフラクションAとする)。次にベンゼン(フラクションB)、最後にメチルアルコール・ベンゼン(10:90)を流して溶離させる(フラクションC)。各フラクションを、真空乾燥させ、その重量をはかる。フラクションAは炭化水素、フラクションBはレジニン-I、フラクションCはレジニン-IIである。

炭化水素(フラクションA)を*n*-ペンタンに溶かし、シリカゲル(粒径0.074 mm, 200メッシュ, *n*-ペンタンで抽出し、100°Cで2時間活性化させたもの)カラムに吸着させ、最初に*i*-オクタン、次にベンゼン、最後に2-プロピルアルコールで溶出する。*i*-オクタンフラク

ジョンは、主にアルカン、ベンゼンフラクションは芳香族炭化水素、2-プロピルアルコールフラクションは極性化合物からなっている。

アルカンはモレキュラーシーブ 5A (*n*-ペンタンで抽出し、240°C において真空で一週間活性化したもの)を用いて、*n*-アルカンと *i*-アルカン、シクロアルカンに分離する。すなわち、加温した *i*-オクタンに溶かしたアルカンをモレキュラーシーブに通し、次に吸着した *n*-アルカンを *n*-ペンタンで溶出させる。

注 1) 抽出試料と活性アルミナの割合は、NAGY ら¹⁰⁾によると 1:25、SMITH⁶⁾によると 1:60 である。

2) 試料と吸着剤の割合は 1:25。

3.4.3 遊離硫黄の補正⁷⁾

柳下の方法などにより分離を行った場合には、ヘキサンフラクションに遊離硫黄が含まれているので、補正を行わなければならない。

ヘキサンフラクションに少量の二硫化炭素を加え、次にアセトン 50~100 ml を加えて溶解する。これをエルレンマイヤーフラスコに移し、1/5 量の水を加える。プロムクレゾールパープル指示薬 2, 3 滴を加え、N/20 シアン化ナトリウム標準溶液 (1 ml が硫黄 1.60 mg に相当) で滴定を行う。最初黄色であるが黄緑色から青紫色に変わり、加温しても消えない点を終点 (*v* ml) とする。硫黄の重量 (S mg) は次式によって求められる。

$$\text{硫黄 (mg)} = 1.60 \times v$$

3.5 アミノ酸

アミノ酸は主に動物の支持組織であるたんぱく質の構成成分である。たんぱく質構成アミノ酸は約 20 種類ある。岩石試料からは、これらのアミノ酸のほか微生物の代謝作用や続成作用により生成した非たんぱく質構成アミノ酸が検出されている (第 VI-11 表)。

アミノ酸は ABELSON¹¹⁾ が初めて古生代の化石中に存在していることを発見したが、現在では先カンブリア紀のガンフリントチャート (19 億年前) や現世堆積物、海水に至るまで広く分布していることが明らかになっている。

DEGENS¹²⁾ によると現世堆積物において、貝殻や石灰岩中の有機物の 90% 以上はアミノ酸であるが、泥質堆積物においてはアミノ酸の占める割合は 10% 以下である。泥質堆積物中の有機物の大部分は不溶性のフムスやいわゆるケロジェンであり、アミノ酸の大部分はこれらの不溶性有機物に由来する。

続成作用において、アミノ酸は炭酸塩中と泥質堆積物中では異なった分解経路をたどるものと考えられる。炭酸塩中では微生物による作用が弱いので、アミノ酸は主に熱的経年変化をたどる。すなわち、長い地質時代の間に、たんぱく質は加水分解されペプチドを経て遊離のアミノ酸となる。一方、泥質堆積物中においては、たんぱく質は微生物の働きによって直ちにアミノ酸に分解され、一部は栄養分として利用されて消滅し、一部は他の分解生成物や無機元素と縮合してフムスの生成にあずかっているものと考えられる。また、アミノ酸の他の一部は粘土

第 VI-11 表 地質試料中より検出されるアミノ酸, アミノ糖

1) たんぱく質構成アミノ酸

グループ	L-アミノ酸	分子量	グループ	L-アミノ酸	分子量	
中性	グリシン	75.1	酸性	グルタミン酸	147.1	
	アラニン	89.1		硫黄	シスチン	240.3
	バリン	117.2			メチオニン	149.2
	イミノ基	イソロイシン	131.2	環状	チロシン	181.2
		ロイシン	131.2		フェニールアラニン	165.2
		セリン	105.1	塩基性	ヒドロキシリジン	162.2
	スレオニン	119.1	リジン		146.2	
イミノ基	ヒドロキシプロリン	131.1		ヒスチジン	155.2	
	プロリン	115.1		トリプトファン	204.2	
酸性	アスパラギン酸	133.1		アルギニン	174.2	

2) 地質試料中より検出される主な非たんぱく質構成アミノ酸

アミノ酸名	分子量	先駆物質	アミノ酸名	分子量	先駆物質
β -アラニン	89.1	アスパラギン酸 パントテラ酸	オルニチン	132.3	アルギニン
α -アミノ酪酸	103.1	グルタミン酸 バクテリア	D-アロイソロロシン	131.2	L-イソロイシン
γ -アミノ酪酸	103.1	バクテリア グルタミン酸 植物	アミノ糖		
			グルコサミン	179.2	キバチン バクテリア
			ガラクトサミン	179.2	

鉱物に強く吸着されて保存される。

アミノ酸の保存は堆積環境に強く影響される。RITTENBERG¹³⁾、市原¹⁴⁾、寺島¹⁵⁾らは、アミノ酸含有量は埋没深度が増加すると、指数関数的に減少する傾向を示すことを指摘している。この傾向は還元環境よりも酸化環境において顕著である (DEGENS)^{16,17,18)}。

3.5.1 アミノ酸の抽出

アミノ酸の抽出法は堆積物中におけるアミノ酸の存在状態によって異なってくる。DEGENS¹⁸⁾は遊離のアミノ酸と結合アミノ酸に分けて抽出している。AKIYAMA and JOHNS¹⁹⁾は①遊離のアミノ酸、②ケロジェン由来のアミノ酸(たんぱく質由来のアミノ酸も含む)、③粘土鉱物の層間に入っているアミノ酸の三つに分けて抽出している。いずれの場合も抽出法はある種の溶媒に対する溶解度の差を利用している。

1) 遊離アミノ酸と粘土吸着アミノ酸 DEGENS ら¹⁾は PAUL ら²⁰⁾が用いた酢酸アンモニウムによる抽出を推奨している。酢酸アンモニウムは緩衝作用があり、容易に溶媒を除くことができるので、遊離のアミノ酸の抽出に適している。次に PAUL らの方法を述べる。

まず、分液漏斗に試料と酢酸アンモニウム溶液 (0.5 N, pH 6.8) を 1 : 5 の割合で入れて振り混ぜる。抽出後、遠心分離又は汜過により抽出溶液と残さを分離し水洗する。ロータリーエバポレーター又は凍結乾燥により抽出溶媒を蒸発した後、蒸発残さを水に溶かし電気透析又はイオン交換樹脂により脱塩を行う (3.5.2 参照)。

AKIYAMA and JOHNS¹⁹⁾ は塩酸 (1+11) で抽出されるアミノ化合物を遊離アミノ酸としている。粉末試料 25 g に対して塩酸 (1+11) 500 ml を加えて、室温で1時間振り混ぜて抽出を行う。抽出物を毎分 2000 回転で 10 分間遠心分離を行って上澄み液と残りに分離する。上澄み液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させる。乾固した残さを水に溶かしイオン交換樹脂により脱塩を行う。塩酸 (1+11) による抽出残さに酢酸アンモニウム溶液 (0.5 N, pH 6.8) 70 ml を加えて、室温で振り混ぜて抽出を行う。前述のように遠心分離を行った後、上澄み液を蒸発乾固し、脱塩する。この処理によって得られたアミノ化合物を AKIYAMA and JOHNS¹⁹⁾ は粘土吸着アミノ酸としている。

天然水中の遊離アミノ酸は、試料水 (500~2000 ml) を減圧濃縮して乾固する。蒸発残さ中にはかなりの量の無機塩類が含まれるので脱塩を行う。蒸発残さにエチルアルコール (80 vol %, 塩酸を加えて pH 1 にする) を加えてアミノ酸を抽出し、次にエチルアルコールを蒸発して、蒸発残さを水に溶解し、イオン交換樹脂により最終的な脱塩を行う。

2) 結合アミノ酸又は全アミノ酸 岩石試料中の結合アミノ酸 (たんぱく質、フムスやケロジェン中のアミノ酸) は、強酸による加水分解を行った後、抽出する。

試料が少量 (数 mg~数 g) の場合は、アンプル又は硬質ガラス管に試料を入れ、試料の約 5 倍量の定沸点塩酸 (全ガラス製蒸留装置で 2, 3 回蒸留, 沸点: 108.6°C) を加える。試料中に炭酸塩を多く含む場合は塩酸量を増やす。管内の空気を真空ポンプで排気しながら密封する。アンプルを加水分解炉に入れ 108°C で 20~24 時間加水分解を行う。加水分解炉がない場合は沸騰水浴中で加水分解を行ってもよい。

試料が多量 (数 10 g 以上) の場合は還流冷却器を付けた蒸留装置に試料と塩酸を入れ、窒素を流しながら加水分解を行う。

加水分解後、遠心分離を行うか、又は汙過して沈殿を除く。上澄み液又は汙液中の塩酸を、ロータリーエバポレーター又は凍結乾燥により除く。塩酸がよく除ききれない場合は蒸発を 2, 3 度繰り返す。蒸発残さを水に溶かし、pH を 2~5 の間に調節する。

STEVENSON ら²¹⁾, HARE²²⁾ は粘土鉱物の結晶格子間中のアミノ酸を抽出するために、あらかじめ水素酸で粘土鉱物を分解した後、塩酸による加水分解を行っている。試料 50~125 mg をポリプロピレン製遠心沈殿管 (50 ml) にはかり取り、混酸 [ポリエチレン製メスフラスコ (500 ml) にふっ化水素酸 86 ml と塩酸 4.2 ml を入れ、水で定容とする] 2.5 ml を加え、倒立型の振とう器で 24 時間振り混ぜる。試料に炭酸塩を含む場合はあらかじめ塩酸 (1+1) で分解しておく。水 5 ml を加え凍結乾燥によりふっ化水素酸及び塩酸を除く。蒸発残さに塩酸 (1+1) 10 ml を加え、小形冷却器を付けた容器に移す。110°C の油浴で 16 時間加水分解を行う。加水分解液を汙紙で汙過し、水 10~15 ml で洗浄する。汙・洗液をポリプロピレン製遠心沈殿管 (50 ml) に移し、凍結乾燥して塩酸を除く。

3.5.2 脱塩とアミノ酸の溶出^{23,24)}

加水分解物中の無機塩類は透析法又はイオン交換法によって除く。

脱塩に必要なイオン交換樹脂の量は熱塩酸 (1+1) に溶ける塩の量とイオン交換容量によって決まる。市原²³⁾は「泥岩試料 1 g を加水分解した液の脱塩には 15~20 ml の樹脂を必要とする」と述べている。

脱塩に用いられるイオン交換樹脂は、強酸性陽イオン交換樹脂ダウエックス 50 WX 8 又は

アンバーライト IR 120 などである。

脱塩の規模に応じたカラムを用意し、イオン交換樹脂のコンディショニングを行ってH形として充てんする。特に粗い樹脂を用いる場合には、操作中に気ほうが入らないよう注意する。このカラム上にアミノ酸の加水分解液 (pH 2~5) を流し、塩化物イオンが消失するまで水洗する。イオン交換樹脂に吸着されたアミノ酸は樹脂量の 4, 5 倍量のアンモニア水 (1+14~2+13) で溶離する。ロータリーエバポレーター又は凍結乾燥により溶離液中のアンモニアを除く。濃縮の過程でアンモニア水 (1+14, 2+13) により溶離されたアルミニウムの水酸化物が沈殿するが、これを遠心分離又は汙過して除き、再び上澄み液又は汉液の蒸発乾固を行う。このようにしてアミノ酸の混合物が得られる。直ちにアミノ酸の分析を行わない場合は、微生物の活動を防ぐために、 -16°C の冷凍庫内に保存する。

3.5.3 アミノ酸の分離定量

1) ペーパークロマトグラフィー^{23,24)} 分析の精度 ($\pm 10\%$ 程度の誤差) は良くないが、極めて微量の検出が可能なこと、設備が簡便なので、定性や半定量に良く用いられる。個々のアミノ酸に固有な R_f 値²⁵⁾ やペーパークロマトグラム上の色調によって未知のアミノ酸の確認ができるので、特に定性に適している。

分析に用いられる汉紙は東洋汉紙 No. 50, 51, 52 (40×40 cm, 60×60 cm) などである。数種の展開溶媒が用いられているが、ここでは、1次展開溶媒フェノール・水 (4:1), 2次展開溶媒 *n*-ブチルアルコール・酢酸・水 (4:1:2) を用いた場合の分析手順を述べる。

3.5.2 で得られたアミノ酸混合試料を塩酸 (1+1200) 適量に溶かす。マイクロピペットで一部 (約 0.05 ml) を分取し、東洋汉紙 No. 50 (40×40 cm) の一端 (端から 5×5 cm の位置) にドライヤーで乾燥しながらプロットする。

展開する少し前に展開そう中を展開溶媒の蒸気で満たす。下降法で17時間一次展開を行う。展開後 70°C のクロマトオープンで7時間乾燥する。次に汉紙を1次展開と直角の方向に置き、2次展開溶媒で展開を行う。15時間後汉紙を展開そうから取り出し、 70°C のクロマトオープンで5時間乾燥する。定性分析のみを行う場合は、市販のガラスシリンダーを用いて上昇法により展開を行い、ドラフト中で自然乾燥するか空気浴で乾燥してもよい。

ペーパークロマトグラム上のアミノ酸の呈色指示薬としてはニンヒドリンが一番良く用いられる。汉紙にニンヒドリン-ブチルアルコール溶液 (水で飽和したブチルアルコール溶液 100 ml にニンヒドリン 2 g を溶かす) 又はニンヒドリン-アセトン溶液 (2%) を噴霧するか、あるいはこの溶液に汉紙を浸して呈色させる。これを 100°C の空気浴に入れて 10 分間加熱する。アミノ酸に固有な R_f 値又は呈色の色調によりアミノ酸の種類を同定する。

半定量法としては、呈色反応を行わせたペーパークロマトグラムをデントメーターで濃度を測定する方法と、呈色したスポットを切り取って溶媒で抽出し、抽出液の吸光度を測定する方法とがある。いずれの場合も、 R_f 値は温度、湿度、pH、汉紙などの種々の条件により異なるので、大形の展開そうを用いて、アミノ酸の標準混合物をプロットした汉紙と実際の試料をプロットした汉紙を同一条件で同時に展開し、呈色反応を行うとよい。

吸光光度法はクロマトグラム上のスポットを切り取り試験管に入れ、水飽和 *n*-ブチルアルコール溶液 5~10 ml を正しく加えて抽出する。波長 570 nm 付近で水を対照液として抽出液の吸光度を測定する。また抽出液に銅試薬 [硝酸銅飽和溶液 1 ml と硝酸 (1+9) 0.2 ml にエ

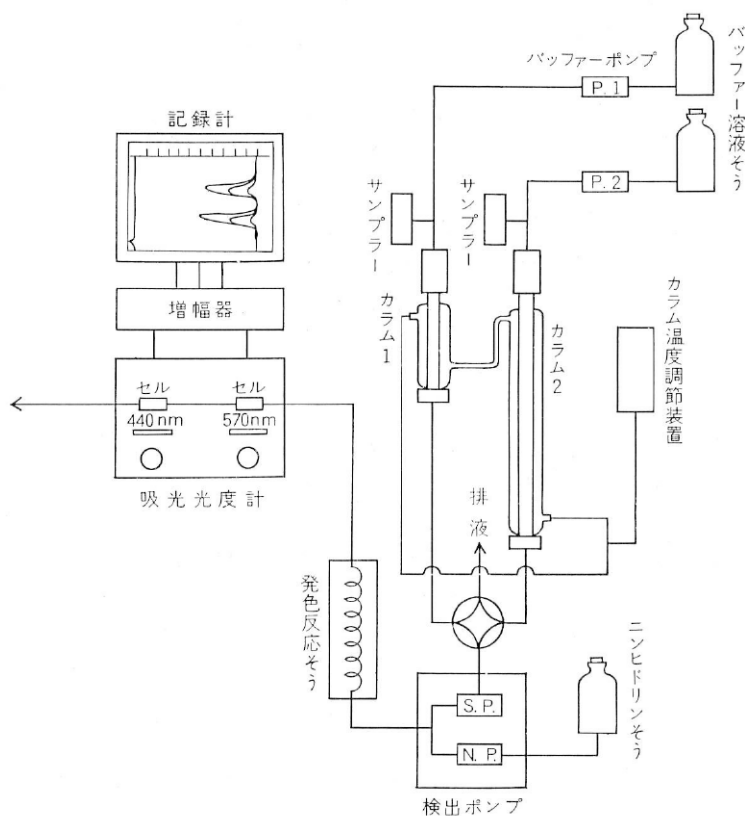
チルアルコールを加えて 100 ml としたものに 0.3 ml を加え波長 510 nm 付近で吸光度を測定してもよい。前述のように同時に展開，呈色させたアミノ酸の標準混合物系列のクロマトグラムより検量線を作成し，これから試料中のアミノ酸の濃度を求める。

2) アミノ酸自動分析計^{26, 27)} アミノ酸自動分析計は，アミノ酸の混合物をイオン交換クロマトグラフィーにより単成分に分離し，吸光度を測定する操作を全自動で行う装置である。また吸光度測定方式の液体クロマトグラフをアミノ酸分析のために用いることもできる。

この種の機器による分析の欠点は，移動相に液体を用いるために，ガスクロマトグラフィーに比べ分析時間が長いことと，試料を多く必要とすることである。しかし，ガスクロマトグラフで分析を行う場合のような揮発性の誘導体に変えるための煩雑な前処理を必要としない。また，揮発による試料の損失もない。この種の機器の検出感度は 10^{-9} モル以上である。

3.5.2 で得られたアミノ酸抽出物を，塩酸 (1+1200) 又はくえん酸緩衝溶液 (pH 2.2) 適量に溶かし，試料溶液とする。

アミノ酸自動分析計のフローダイアグラムを第 VI-36 図に示す。カラムサイズはメーカーによって違うが，標準分析法の場合，塩基性のアミノ酸の分析にショートカラムを，中性・酸性のアミノ酸の分析にロングカラムを用いている。そのほか，特に長いカラムを用いて多成分を



第 VI-36 図 アミノ酸自動分析計のフローダイアグラム

分離する方法や、一回の試料の注入により、塩基性と中性・酸性アミノ酸を分離するワンカラム法などがある。カラムの充てん剤は強酸性陽イオン交換樹脂を各メーカーで更に精製したものが用いられている。

フローダイアグラム（第 VI-36 図）に従って、分析の手順を述べる。分析条件は第 VI-12 表に示す。

第 VI-12 表 アミノ酸自動分析計の分析条件

固 定 相:	強酸性陽イオン交換樹脂
溶 離 液:	くえん酸ナトリウム緩衝溶液
①	pH 5.28 (0.35 N Na) 塩基性アミノ酸
①	pH 3.28 (0.2 N Na) 中性・酸性アミノ酸
②	pH 4.25 (") "
③	pH 4.80 (") アミノ糖
緩衝溶液切換時間	
	①→120分→②→40分→③
カラム寸法:	ショートカラム $\phi 0.8 \times 15$ cm ロングカラム $\phi 0.8 \times 70$ cm
カラム温度:	ショートカラム 60°C ロングカラム 40°→60°C (切換時間 50分)
反応さう温度:	95°C
光 路 長:	2 mm
波 長:	570 nm, 440 nm
記 録 速 度:	12 cm/時間

一定温度に保たれたカラム上端に導入された試料は、定流量ポンプで送られたくえん酸緩衝溶液 (pH 3.25, 4.25, 5.28 など) を切り換えることによって、それぞれの単成分に分離し溶出する。分離成分に検出ポンプから一定量のニンヒドリン試薬が加えられ、発色反応さう (95°C) 中の長いコイルを通る間に発色する。発色物質は検出器内のフローセル (2 mm) を通る間に吸光度が測定され、記録される。

記録方式は3色の打点方式が採られている。1色は波長 440 nm、あと2色は波長 570 nm における吸光度のためのもので、 $\times 1$ 、 $\times 3$ 、 $\times 10$ の感度を前者は1つ、後者は2つ選択できるようになっている。チャート上には、個々のアミノ酸の溶出順序に従って吸光度の波形が記録され、アミノ酸の濃度はこの波形の面積に比例する。面積はピークの高さと半値幅を乗じて計算するが、ピークの高さの2分の1の高さより上の打点の間隔数を半値幅の代りに使って計算する。

注 3) 原点から各物質の斑点までの距離/原点から溶媒の移動先端までの距離

3.6 糖

たんぱく質が主に動物の支持組織であるのに対して、炭水化物は植物の支持組織である。炭水化物は重合の割合によって、単糖類、少糖類及び多糖類に大別される。単糖類及び少糖類は天然に遊離状態で産するものは比較的少なく、主として多糖類又は配糖体の構成成分として存在する。天然に最も多く存在する単糖類はヘキソースで、ペントース、ヘプトースがこれに次ぐ

第 VI-13 表 地球科学的試料中に検出される炭水化物

ヘキソース
D-グルコース
D-ガラクトース
D-マンノース
β-D-フルクトース
α-L-サルボース
ペントース
D-リボース
D-キシロース
D-アラビノース
L-ラムノース
ウロン酸
D-グルクロン酸
D-ガラクワロン酸
ポリヒドロキシアルコール
マニトール
D-サルビトール
アミノ糖
D-グルコサミン
D-ガラクトサミン

(第 VI-13 表).

化石炭水化物は 1922 年に GOTHAN らによって第三紀と白亜紀の試料から分離された。最も古い炭水化物は先カンブリア紀の地層から検出されている²⁸⁾。化石炭水化物は前述の形で存在しているほかに、フムス、又はケロジェン中に存在している。水で抽出される単糖類は総炭水化物量のわずかに 10~15% であり、残りの大部分は岩石中で重合物として存在するか、フムスやケロジェンと化合物を作って存在している²⁹⁾。

炭水化物は現世堆積物中ではたんぱく質ほど多くはない。糖構成炭素は総有機炭素量の 5% 以下である。RITTENBERG ら¹⁸⁾によって示されたメキシコ湾の堆積物(エクスペリメンタル・モホール)においては、炭水化物の含有率は表面の 4% から 40 m の深さで 0.1% に急激に減少し、それ以下の深さではあまり変化を示さない。続成作用の最初の段階で、炭水化物は他の有機成分よりも早く分解されるものと思われる。この減少の傾向は酸化環境ほど著しい。還元環境においては、遊離の糖が他の有機成分や無機成分と長い間反応する機会があるため、安定な縮合物の生成が促進される。したがって還元環境における糖の垂直分布はそれほど著しい変化を示さない。一方酸化環境では、遊離の糖は速やかに微生物によって分解される^{12,17)}。

遊離の単糖類と多糖類が石質いん石から検出されている³⁰⁾。

これらの糖は光学的特性を欠いているので、無機的に合成されたものであると推定されている。

3.6.1 糖の抽出^{1,31)}

1) 遊離の糖 SWAIN³¹⁾ は水又はアルコールにより岩石試料から抽出される単糖類を、遊離の単糖類としている。試料(現世堆積物は 1~5 g, 岩石試料は 500~1000 g)をフラスコにはかり取り、水又はエチルアルコールを加え、還流冷却器を連結して、沸点で 8~10 時間抽出を行う。次に遠心分離を行って抽出溶液と残さを分離し、水で抽出した場合は、最初にエチルアルコールを加えて無機塩類を沈殿させる。電気透析法又はイオン交換法によって無機塩類を除く。

糖類の脱塩に用いられるイオン交換樹脂は、強酸性陽イオン交換樹脂(例えばダウエックス 50 WX 8, 又はアンバーライト IR-120)と弱塩基性陰イオン交換樹脂(例えばデュオライト A-4)である。カラムを 3 本用意し、アミノ酸の場合と同じように、コンディショニングを行って H 形にした強酸性陽イオン交換樹脂を 2 本のカラムに充てんし、コンディショニングを行って OH 形にした弱塩基性陰イオン交換樹脂を、他のカラムに充てんする。カラムサイズは脱塩する塩の量とイオン交換容量によって決まる。抽出溶液を最初に陽イオン交換樹脂、次に陰イオン交換樹脂、最後にもう一度陽イオン交換樹脂に流す。流出液をロータリーエバポレーター又は凍結乾燥により蒸発乾燥する。

2) 結合糖 試料中の結合糖は硫酸(1+35)で加水分解する。試料中には硫酸と反応する

無機塩類が含まれているので、加水分解に必要な硫酸の量にこの量を追加しなければならない。

試料（結合糖として数 10 μg を含む）をはかり取りフラスコに移し入れ、硫酸（希釈した場合 1 N になる量）を加え 2~4 時間放置する。フラスコをドライアイス-アセトンで冷却しながら水で希釈して 1 N の硫酸の濃度にする。還流冷却器を付け沸点で 8~10 時間加水分解を行う（24 時間加水分解を行っている例もある³²⁾）。

含有量が多い場合は、少量の試料をはかり取り、アンプル又は硬質ガラス管に移し入れ、硫酸を加え、封管して加水分解を行う。開封後、溶液に水酸化バリウム溶液を加えて中和し、pH を 5~7 に調節する。遠心分離を行って硫酸バリウムを除去し、3.6.1 1) の操作と同様に脱塩を行い、流出液を乾燥する。この中には遊離の糖も含まれる。

3.6.2 全糖の定量

各単糖類含有量の合計を全糖量とする方法が最も正確な方法である。しかし、全糖量を知る簡便な方法としては、最も一般的な単糖（例えばグルコース）を標準物質に選び、吸光光度法によって、グルコース当量として求める方法がある。吸光光度法としてはアントロン法とフェノール硫酸法が広く採用されている。これらの方法を用いた場合、単糖類により色調や発色率が違うので、フェノール硫酸法の場合は過大評価となり、アントロン法を用いた場合はやや過少評価となる³³⁾。3.6.1 で抽出した糖試料を水に溶かして一定量とし試料溶液とする。

1) アントロン法²³⁾ アントロン試薬 (0.2 g のアントロンを硫酸 100 ml に溶解したもの) 10 ml を入れた試験管を水中で冷却しながら、20~40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の糖を含む試料溶液 5 ml を正しく注意しながら加え、よく振り混ぜる。次に、90°C の水浴で 15 分間加熱し、再び室温まで冷却し、空試験液を対照液として波長 625 nm の吸光度を測定する。別に標準とする糖（例えばグルコース）の標準系列を用いて作成した検量線から試料中の糖量を求める。

2) フェノール硫酸法²³⁾ この方法は試薬が入手しやすく、また比較的安定であり、操作も簡単なのでアントロン法よりも便利な方法として広く用いられている。10~70 μg の糖を含む試料溶液 2 ml を、試験管（径約 15 mm）に取り、精製フェノール溶液（80%）0.05 ml を加え、更に硫酸 5 ml を速やかに加えて振り混ぜ 10 分間放置後、再び振り混ぜる。冷水で 10~20 分間冷却した後、波長 480~490 nm における吸光度を水に対照液として測定する。単糖類、少糖類、多糖類及びそのメチル化物などはすべてこの反応によって 480~490 nm に吸収極大を示すので、水を用いて空試験を行う。標準とする糖（例えばグルコース）の標準系列を用いて検量線を作成し、これから全糖量を求める。誤差は $\pm 2\%$ である。

3.6.3 糖の分離定量

1) ペーパークロマトグラフィー（半定量法）^{1,23,31)} 糖のペーパークロマトグラフィーによる分離には、一般に一次元法が用いられている。一次元法の場合、幅広の沓紙を用意し、沓紙の一端に試料溶液と標準試料溶液を並べてプロットすることによって、同時に同一条件で展開、発色させることができるので便利である。

展開溶媒としては、(1) *n*-ブチルアルコール・酢酸・水 (4 : 1 : 5)、(2) ピリジン・酢酸エチル・水 (1 : 1 : 3、又は 2 : 5 : 7、あるいは 11 : 40 : 6)、(3) 酢酸エチル・酢酸・水 (3 : 1 : 3)、などが用いられる。

呈色指示薬には、(1) アニリン・フタル酸・水飽和ブチルアルコール溶液 (0.9 g : 1.6 g : 100

m \bar{l}), (2) 硝酸銀溶液 (2 N) とアンモニア水の等量混合溶液, (3) 塩化トリフェニルテトラゾリウムメチルアルコール溶液 (4%) と水酸化ナトリウムメチルアルコール溶液 (1 N) との等量混合溶液などがある。

展開溶媒にピリジン・酢酸エチル・水 (11 : 40 : 6), 呈色指示薬に塩化トリフェニルテトラゾリウム溶液を用いた場合について, 分析手順を述べる。

沓紙 (例えば東洋沓紙, No. 50, 51, 52, 40×40 cm) の一端に試料溶液をプロットして乾燥した後, 展開する前に展開そう中につるし溶媒の蒸気と平衡させる (約 2 時間), 室温で 16~18 時間下降法で展開を行う。展開後, 沓紙をドラフト又はクロマトオープン中で 30 分間乾燥させる。

塩化トリフェニルテトラゾリウムメチルアルコール溶液 (4%) と水酸化ナトリウムメチルアルコール溶液 (1 N) の等量混合溶液に沓紙を素早く浸す。呈色指示薬は使用直前に混合する。沓紙を取り出しドラフト中で 5~8 分間乾燥し, メチルアルコールを蒸発させた後, 沓紙を水蒸気で飽和させた 65°C の乾燥器に 60 分間 (70°C の場合は 30 分間, 室温で一週間) つるすと, テトラゾリウム塩基と還元糖の反応によって赤色のトリフェニルホルマザンが生成する。

定量法はアミノ酸の場合と同様デンストメーターによって濃度を測定する方法のほかに, 呈色したスポットを切り取り, メチルアルコール・酢酸 (10 : 1) 混合液 5 ml で抽出を行い, 溶媒を対照液としてこの溶液の波長 482 nm 付近の吸光度を測定する方法が用いられる。

2) 液体クロマトグラフィー 糖類も, アミノ酸や核酸の分析に用いられている吸光度測定方式の自動液体クロマトグラフによって, 分析することができる。

カラムの充てん剤, 溶出法, 検出法の違いにより, 種々の方法があるが, 吸着剤に強塩基性陰イオン交換樹脂, 溶離液にほう酸緩衝溶液, 発色剤にオルシン硫酸を用いた場合について述べる。

岩石試料から抽出した糖試料に, ほう酸緩衝溶液 (0.15 M, pH 8.0) を加えて錯体とする。この糖試料を液体クロマトグラフに導入し, Cl⁻ 形強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させ, ほう酸緩衝溶液 (溶離液) を pH 7.5, 9.0, 9.6 (0.13, 0.25, 0.35 M) と, 3 段階に切り換えて分離を行う。

第 VI-14 表 自動液体クロマトグラフによる糖の分析条件

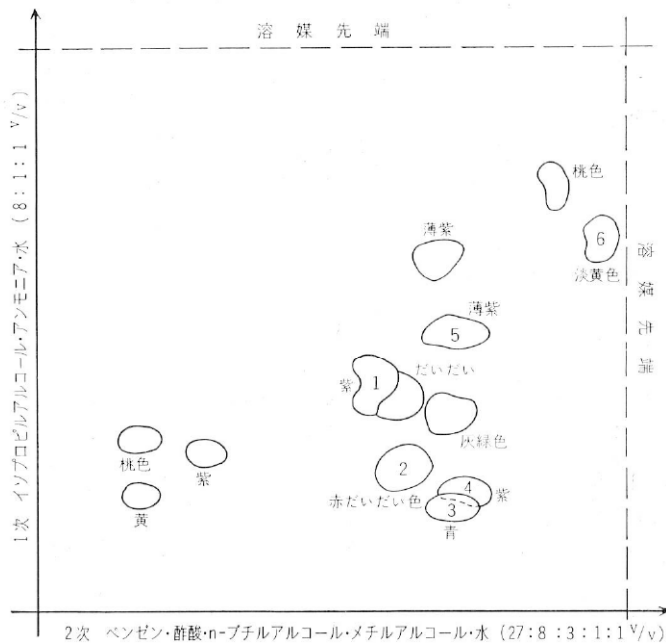
固 定 相:	強塩基性陰イオン交換樹脂 (Cl ⁻ 型)
溶 離 相:	ほう酸緩衝溶液
①	pH 7.5 (0.13 モル)
②	pH 9.0 (0.25 モル)
③	pH 9.6 (0.35 モル)
緩衝溶液切換時間	
① → ②	100 分 → ② → ③
流 速:	緩衝溶液 0.51 ml/分
	反応溶液 0.92 ml/分
	(オルシン/90% 硫酸)
カラム寸法:	φ 0.8 × 15 cm
カラム温度:	55°C
反応槽温度:	95°C
光 路 長:	2.0 mm
波 長:	440 nm
記 録 速 度:	6.0 cm/時間

各成分に単離した溶液にオルシン硫酸 (0.15%) を加えて発色させ、波長 440 nm における吸光度を連続的に測定し、記録する。第 VI-14 表に分析条件を示す。アミノ酸の場合と同様に、個々の糖の溶出順序に従って吸光度の波形が記録され、糖の濃度は、波形の面積に比例する。打点方式で記録されるので、面積は、ピークの高さにピークの高さの 2 分の 1 の高さより上の打点の間隔数を乗じて計算する。

3.7 フェノール化合物とインドール類

フェノールはベンゼン核に 1 つ以上の水酸基をもった化合物である。植物界において、リグニンやタンニンなどの多くの有機化合物の骨格を構成している。DEGENS ら³⁴⁾はカリフォルニア沖の海水と現世堆積物から 13 種のフェノール化合物 (第 VI-37 図) を検出したが、これらの量は埋没深度が増すに従って増加している。またフミン酸からかなりの量 (50~100 $\mu\text{g/g}$) のフェノール化合物が検出されている。したがって、リグニンとフミン酸がフェノール化合物の主な起源物質であるとみなされる。海水や堆積物中のフェノール化合物は主として微生物の代謝生成物であるが、一部は凝成作用により無機的に生成したものである。インドールも微生物の代謝生成物であるが、アミノ酸の一つであるトリプトファンがこれらの主な根源物質と考えられている。

フミン酸の加水分解により、フェノール、キノン、アミノ酸が検出されることから、これら



- 1 *p*-ヒドロキシフェニル塩酸, 2 *p*-ヒドロキシ安息香酸, 3 シリンガ酸,
4 バニリン酸, 5 *m*-ヒドロキシ安息香酸, 6 サリチル酸

第 VI-37 図 現世堆積物中のフェノール化合物

の化合物がフミン酸の生成に関与していることは明らかである。特にフミン酸の芳香環構造は、フェノールやキノン化合物の縮合によるものと考えられている。

3.7.1 フェノール化合物の抽出¹⁾

1) 遊離フェノールとインドール 試料と水を 3:1 の割合に混ぜスラリー状にする。塩酸を加え pH を 1~2 に調節し、塩化ナトリウムで飽和させる。次に等容量の酢酸エチルを加えて 3 回抽出する。抽出液を合わせて、これを脱水するために、無水硫酸マグネシウムを加える。沝過して硫酸マグネシウムを除き、酢酸エチルを窒素気流中で乾燥させて除く。残さを酢酸エチル 1.0 ml に溶かす。

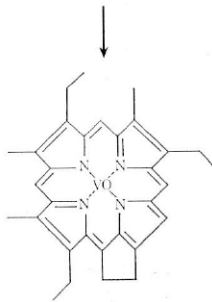
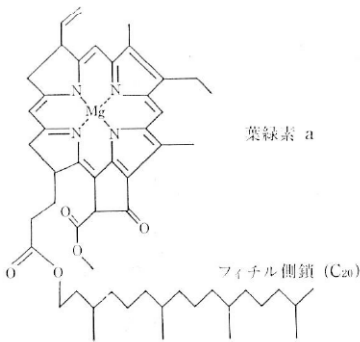
2) 結合フェノール 試料に塩酸 (1+1) を加え、還流冷却器を付け、100°C で 4 時間加水分解を行う。沝過して残さを除き、水酸化ナトリウム溶液で沝液の pH を 1~2 に調節し、塩化ナトリウムで飽和させる。酢酸エチルによる抽出を行い、以下 3.7.1 1) の場合と同様に操作する。

3.7.2 ペーパークロマトグラフィーによる同定 (半定量法)¹⁾

二次元ペーパークロマトグラフィーの上昇法で、フェノール化合物とインドールの分離を行う。沝紙は例えば東洋沝紙 No. 50 又は 51 (40×40 cm) を用いる。3.7.1 1) 又は 2) で作製した溶液試料の一定容を原点 (3.5.3 1) 参照) にプロットしながら乾燥する。一次元展開溶媒、*i*-プロピルアルコール・アンモニア・水 (8:

1:1) で 15 時間展開を行う。沝紙を取り出し、1 時間ドラフト中又はクロマトオープン中で、乾燥させる。次にベンゼン・*n*-ブチルアルコール・酢酸・水・メチルアルコール (18:9:9:3:1) で 4~5 時間、2 次展開を行う。

フェノール化合物はジアゾ化した *p*-ニトロアニリン、インドールはジアゾ化した *p*-ジメチルアミノシンナムアルデヒドで呈色する。



オキシバシウムデオキシフィロエリトロエチオホルフィン
第 VI-38 図 葉緑素と石油ポルフィリンの関係
(M. カルビン化学進化³⁵⁾より)

3.8 色 素

色素化合物の主なものは、複素環化合物と脂環化合物とである。クロロフィル (葉緑素)、ヘミン、ポルフィリン類は前者に属し、カロチノイドは後者に属する。ポルフィリンは 4 個のピロールが 4 個のメチン鎖によって連結された化合物で、石油、油母けつ岩、ビチューメン中に広く存在している。

現世の動植物界におけるピロール化合物は、ピロール核の中心にマグネシウムをもったクロロフィルと、鉄をもったヘミンなどである。しかし、クロロフィルが検出されるのは、現世堆積物のご

く上部であって、化石ポルフィリンの主なものはニッケル及びバナジウムポルフィリンである。続成作用によって、クロロフィルからマグネシウムが追い出されてフェオフィチンになり、他の金属元素と錯塩を作るものと考えられている(第 VI-38 図)。

ポルフィリン環はアミノ酸より安定であるが炭化水素よりも不安定である。

クロロフィル a はアルコール部分としてフィトール ($C_{20}H_{39}OH$) をもっている。これは加水分解してプリスタン (C_{19} のイソプレノイド) やフィタン (C_{20} のイソプレノイド) のような炭化水素を生じる。これらの炭化水素は 6 千万年前のグリーン・リバーけつ岩や、更に古い 19 億年前のガンフリントけつ岩中から検出され、十数億年前に既に生物が存在していた重要な化学的証拠とみなされている。

ニッケル及びバナジウムポルフィリンはいわゆる石油ポルフィリンと呼ばれ、Ni/V 比が石油と石油母岩との対比を可能にするものの一つとして、石油の移動に関する重要な情報を提供するものとして重要視されている。

ニッケル及びバナジウムポルフィリンの分離定量^{36,37)} 分液漏斗に試料とベンゼン・メチルアルコール (90:10) を入れ、室温で 16 時間振とう器により抽出を行う。3 回抽出し抽出液を合わせ、静置後、沓紙で沓過する。抽出液を水浴上で窒素を通じながら乾燥する。

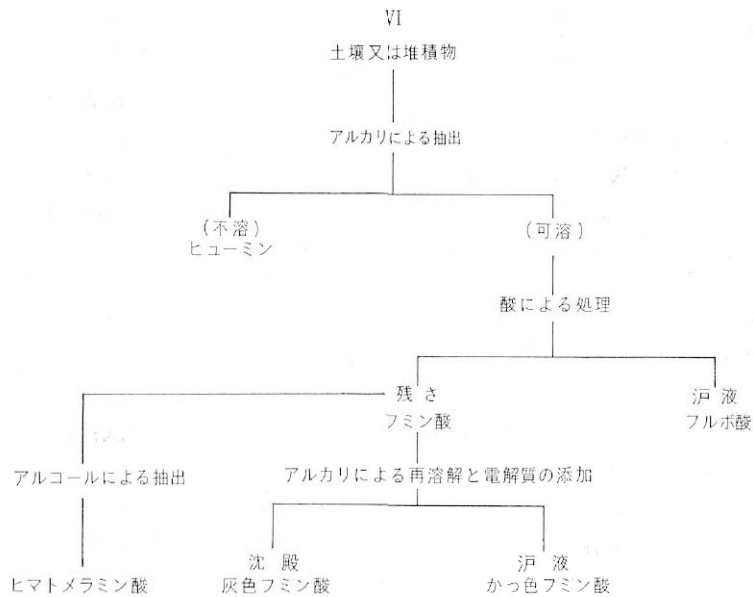
抽出物を *n*-ヘキサンで溶解する。シリカゲルを 130°C で数時間活性化させ、カラムに詰め、溶液を流す。次に *n*-ヘキサンを流し、多環芳香族化合物 (ニッケルポルフィリンを含む) を溶離させる。ニッケルポルフィリンは波長 395, 515, 550 nm 付近で吸収を示す。この色素の含有量は波長 395 と 550 nm の吸光度について、 2×10^5 と $2 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の分子吸光係数を用いて計算する。引き続きベンゼンを流し、バナジウムポルフィリンを溶離する。バナジウムポルフィリンの分子吸光係数は波長 405, 575 nm 付近で、それぞれ 2×10^5 と $2 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の分子吸光係数を用いて、含有量を計算する。

3.9 フ ム ス

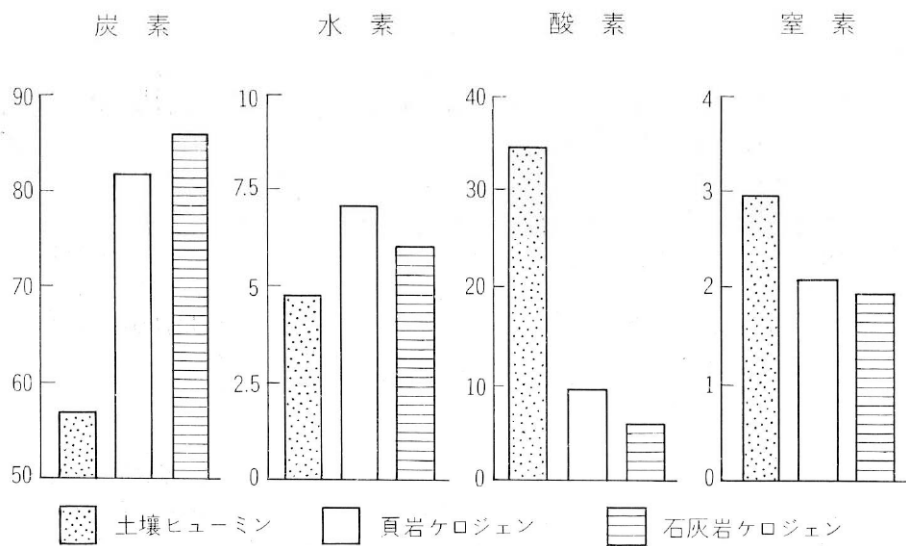
フムスは土壌、天然水、現世堆積物、泥炭、泥質岩などに広く存在しており、特に現世堆積物においては、有機物の 50% 近くを占めている。しかし、現在の動植物中にはほとんど含まれていない。動植物の遺がい(骸)から長い時間かかって、初期には主に微生物の代謝により、続いて続成作用によって生成したものと考えられている。

フムスは第 VI-39 図に示したように分類されている。しかし、この分類は分析操作によって分けられたものであり、化学的本質を異にするものではない。すなわち、フミン酸、フルボ酸、ヒマトメラミン酸から、多くの同じ化学種が分離されており、これらは類似の構造単位を持っていると考えられる。ただ、核の部分(芳香環)の発達程度や、側鎖の数が異なる。フミン酸、フルボ酸、ヒマトメラミン酸などは漸移的に変化し、これらのグループは一連のものと推定される。

フムスは現世堆積物中の有機物の大部分を占めることから、地質時代の堆積岩中の有機物の 95% 以上を占めるケロジェンに対比される。これら両者の加水分解物から同種の化学種が分離されているが、フミン酸からケロジェンに移行するに従って、炭素と水素が増加し、窒素、酸素、官能基が減少する(第 VI-40 図)。また、アルカリに対する溶解度が異なる。フムスは存在状態、構造や化学的性質などから、ケロジェンの先駆物質と考えられている。



第VI-39図 フムスの分離



第VI-40図 土壌ヒューミンとケロジェンの元素組成

フムスの組成分析法にはシモン法改良法とチューリン法がある。チューリン法はフムスを土壌中の存在状態に従って分別定量するという点で優れているが、非常に煩雑で時間がかかる。したがって、シモン法の改良法が簡便なので広く用いられている。

1) 抽出 三角フラスコ (100 ml) に炭素含有量約 200 mg (C mg) に相当する試料を正しくはかり取り、水酸化ナトリウム溶液 (0.5%) 60 ml を加え、ときどき振り混ぜながら沸騰水浴中で 30 分間加熱する。冷却後、毎分 7000 回転で 20 分間遠心分離を行って上澄み液と残さにと分離する。透明な黒かっ色の上澄み液^(註3)がフムス抽出液である。

2) フミン酸とフルボ酸の分離^(註2) フムス抽出液のうち 20~40 ml をビーカー (50 ml) に取り、100 ml に対して 1 ml の割合で硫酸を加え、ガラス棒で激しくかき混ぜ放置する。小形漏斗と乾いた濾紙を用いて濾過し、濾液 (フルボ酸) を三角フラスコ (50 ml) に受ける。沈殿 (フミン酸) は受器を変えて 5 ml 程度の水で 4, 5 回洗浄する。濾紙上の沈殿をビーカー (100 ml) に水酸化ナトリウム溶液 (0.1%) で洗い落とし、水酸化ナトリウム溶液 (0.1%) で定容とする。この場合、フミン酸の量により、波長 600 nm の吸光度が 0.1~0.2 になるようにする。

3) 吸光度の測定 2) で定容にしたフミン酸溶液を、必要があれば 600 nm における吸光度が 0.1~0.2 程度になるように水酸化ナトリウム溶液 (0.1%) を用いて更に正しく希釈する。このフミン酸溶液について、分光光度計を用いて波長 600 nm, 400 nm の吸光度を測定し、両波長の吸光係数を求める。更にフミン酸の吸収スペクトルが必要な場合は波長 230~700 nm の範囲で測定を行う。

次式により相対色度を計算する。

$$\text{相対色度} = (a / v_3) \times 2247$$

ただし、 a はこの溶液の 600 nm における吸光係数、 v_3 はこの溶液 30 ml あたりの N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液消費量 (4) で求める) を示す。

k を吸光係数とし、フミン酸の吸光曲線を $\log k-\lambda$ 曲線として図示すると、長波長から短波長に向かってほぼ直線状に上昇するものが多いから、この曲線の波長軸に対する傾きを近似的に示すものとして色調係数 $\Delta \log k$ の値を用いる。

$$\Delta \log k = \log k_{400} - \log k_{600}$$

4) 酸化滴定 1) のフムス抽出液、2) のフルボ酸、及び 3) のフミン酸溶液のそれぞれの適当量 (N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液消費量が 1.5~3.5 ml 相当) を三角フラスコ (100 ml) に正しく取る。N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液 12.5 ml を正確に加え、硫酸 (1+8) 5 ml を加え、水を加えて液量を 50 ml とした後、沸騰水浴中に正確に 15 分間浸漬する。三角フラスコを取り出した後、直ちに N/10 標準しゅう酸溶液 12.5 ml を正しく加え 1~2 分間水浴上で加熱して脱色させた後、N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定する。滴定値からフムス抽出液 1 ml, フルボ酸 1 ml, フミン酸比色液 30 ml あたりの N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液消費量 (v_1, v_2, v_3 ml) を算出する。使用する水及び硫酸溶液について上と全く同じ条件で空試験を行っておく。

これらの値から次式によって、フムス抽出割合 (試料中の炭素量に対し抽出されたフルボ酸

とフミン酸の炭素量の百分率)と、沈殿部割合(抽出されたフラス中のフミン酸の占める割合)を計算する。

$$\text{フラス抽出割合 (\%)} = \frac{(v_1 - v_2) \times 0.40 + v_2 \times 0.45}{\text{試料中の C mg}} \times 100$$

$$\text{沈殿部割合 (\%)} = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \times 100$$

ただし、フラス抽出割合の 0.40, 0.45 は実験値で試料により多少異なる。

注 3) 土壌の粘土含量が多く、遠心分離によって透明な溶液を得ることが困難なときは、抽出液に対して 5% になるように無水硫酸ナトリウムを加えてから遠心分離する。

3.10 ケロジェン (不溶性有機物)

ケロジェン (Kerogen) という言葉は、最初は油母けつ岩中に存在するピロビチューメンで、乾留によって石油と同性質の油類を留出する有機物に対して用いられた。しかし、最近では油母けつ岩のみではなく、非貯留堆積岩中に存在する不溶性の有機物に対して広く用いられるようになった。一般に、堆積岩中の有機物のうち可溶性有機物はごくわずかで、平均 95% 以上は不溶性有機物である。

ケロジェンの構造についてはまだほとんど解明されておらず、物理化学的方法で研究が行われている。あらゆる溶媒に不溶であることから、フラス中のヒューミンに対比される。元素分析を行うと第 VI-40 図のような結果が得られる。ケロジェンを熱分解すると、種々の炭化水素を放出し、酸加水分解を行うとアミノ酸、フェノール、糖などが検出され、その他に、ポルフィリンも検出される。

ケロジェンの分離法にはクオッス法、浮選法、酸処理法などがある。岩石の鉱物含有量と組成が非常に多様であること、有機物が鉱物、特に黄鉄鉱と強く結びついていること、有機物に耐薬品性がないことなどから、以上の方法にはいずれも一長一短がある。

1) クオッスの改良法⁹⁾ この方法の原理は油と水に対するケロジェンと鉱物のぬれの違いを利用したものである。

分離を行う前に、粒径 0.149 mm (100 メッシュ) 以下の粉末試料をベンゼンで抽出して可溶性の有機物を除く。残さを乾燥後、再び粉末にして希酸で処理して炭酸カルシウムを除く。

前処理を行った試料と鉱物油又は *n*-ヘキサデカンを磁製大型乳鉢に入れ、混合してペーストを作る。これを磁製のボールミルに入れて水を加え、混合と粉碎を行う。無機物は水相に、有機物は油相に集まる。これをビーカーに移し入れ、水相は吸引によって除く。無機物の量が少なくなるまで水で洗浄する。次に油相中のケロジェンを分離するためにアセトンを加え、アセトンと油を吸引して除いた後、沝過する。分離したケロジェンを風乾し、ベンゼンで残っている油を抽出して除き、60°C で減圧乾燥する。乾燥後、初めに温水でデカントし、次にソックスレー抽出器で更に 24 時間水で抽出を行う。最後にケロジェン試料を窒素気流中で 60°C

で減圧乾燥する。

この方法の長所はケロジェンを化学的に変化させないことである。しかし、時間がかかることと、鉍物含有量が多い試料の場合、完全に鉍物を分離できない欠点がある。

2) 浮選法⁹⁾ この方法は鉍物 (比重 2~4) とケロジェン (比重約 1.07) の比重の差を利用している。

クオックス法の場合と同様に前処理を行った試料を比重 1.40 の四塩化炭素-ベンゼン混液に懸濁し、遠心分離を行う。浮遊物と溶液を吸引により分離し、これを汙過して浮遊物を分離し、アセトンで洗浄した後、風乾する (Float-1)。沈殿はアセトンで洗い風乾する (Sink-1)。浮遊物と沈殿の一部を分析のために保存する。次に浮遊物を比重 1.20 の四塩化炭素-ベンゼン混液に懸濁させ遠心分離を行って浮遊物 (Float-2) と沈殿 (Sink-2) の分離を行う。浮遊物 (Float-2) を比重 1.15 の四塩化炭素-ベンゼン混液に懸濁させて遠心分離を行い同様に分離する (Float-3, Sink-3)。この方法によって、3つの浮遊物と沈殿が得られる。

この方法の利点はケロジェンを化学的に変化させないで得ることができることと、種々の分離段階においてケロジェンの元素組成を知ることができる点である。欠点は回収率が低いことである。

3) 酸処理法⁹⁾ あらかじめベンゼンで抽出して可溶性有機物を除いた試料をテフロン又はポリプロピレン容器に入れ、メチルアルコールを加えてペースト状にする。塩酸 (1+9) を二酸化炭素が発生しなくなるまで加えて、汙過し、残さを水洗する。残さに塩酸 (1+1) 適量を加え1時間放置した後、汙過し、水洗して炭酸カルシウムを完全に除く。残さに混酸 (塩酸 1+ふっ化水素酸 1) を加え、約 100°C に加熱して二酸化けい素を揮散させる (不溶性ふっ化物の生成を防ぐために、乾固してはならない)。この操作を二酸化けい素がなくなるまで繰り返す。湿った残さをほう酸溶液 (飽和) に懸濁し、汙過する。残さを再びほう酸溶液中に懸濁し、汙過し、水で洗浄する。残さを塩酸 (1+1) 中に懸濁させて汙過し、水で洗浄する。残さを熱水に懸濁させ、2, 3 回デカントし、次に汙過して塩化物イオンがなくなるまで温水で洗浄する。このようにして分離したケロジェンを 80°C で減圧乾燥する。

この乾燥物には黄鉄鉍が含まれるので、黄鉄鉍を除く場合は、後記の方法のいずれかによる。

① フラスコにケロジェンと水素化アルミニウムリチウム LiAlH_4 を 5:1 の割合で入れ、試料 1g につきテトラヒドロフラン 7.5 ml を徐々に加える。還流冷却器を付け 30 分間加熱した後、室温に冷却する。減圧汙過し、湿った残さをできるだけ手早く水を入れたビーカーに移し、過剰の水素化アルミニウムリチウムを分解させる。塩酸 (1+11) を加えて煮沸した後、汙過し、温塩酸 (1+19) で十分に洗浄する。黄鉄鉍中の硫黄は硫化水素となり、鉄は鉄 (II) イオンとして溶解する。沈殿を温水でデカントし、次にガラスフィルターで汙過した後、熱水で十分に洗う。分離した沈殿を 60°C で減圧乾燥する。

② ケロジェンを水 200 ml に懸濁させて 2~2.5 g の水素化ほう素ナトリウム NaBH_4 を加えて、2~3 時間水浴上に置く。塩酸 (1+2) をゆっくり加えて過剰の水素化ほう素ナトリウムを分解する。これをデカントし、遠心分離し上澄み液を除く。更に塩酸 (1+2) を加え、この過程で生成した硫化鉄を溶解する。残った黄鉄鉍を比重 2.2 の臭化亜鉛溶液を用い、浮遊分離を行って除く。この水素化ほう素ナトリウム処理は塩酸を加えてももはや硫化水素が出てこなくなるまで繰り返す。

文 献

- 1) DEGENS, E. and REUTER, J. H. (1963) *Analytical techniques in the field of organic geochemistry, in Advances in Organic Geochemistry.* p. 377~402, Pergamon Press.
- 2) 秋山雅彦 (1972) 堆積岩中のアミノ酸と有機地球科学. 地球科学, vol. 26, p. 120~131.
- 3) HUNT, J. M. (1962) *Some observations on organic matter in sediments.* Paper presented at the oil scientific session, "25 Years Hungarian Oil", October 8-13, Budapest.
- 4) GEHMAN, Jr., H. M. (1962) Organic matter in limestone. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 26, p. 885~897.
- 5) 波多野博行 (1967) 液体クロマトグラフィー 1. 化学の領域 増刊 63 号, 南江堂, p. 341.
- 6) SMITH, P. V. Jr. (1952) (1954) Preliminary note on origin of petroleum, Occurrence of in recent sediments. *Bull. Amer. Assoc. Pet. Geol.*, vol. 36, p. 411~413, vol. 38, p. 377~404.
- 7) 柳下秀晴 (1954) 岩石中の有機物の分析による石油の地化学探査法. 技研報告, 58-23, p. 64~92.
- 8) McIVER, R. D. (1962) Ultrasonics—A rapid method for removing soluble organic matter from sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 26, p. 343~346.
- 9) ROBINSON, W. E. (1969) *Isolation procedures for kerogens and associated soluble organic materials, in Organic Geochemistry, Method and Results.* Edited by EGLITON, G. and MURPHY, M. T. J., Springer-Verlag, p. 181~195.
- 10) NAGY, B. and GAGNON, G. C. (1961) The geochemistry of Athabasca petroleum deposit. I, etc.. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 23, p. 155~185.
- 11) ABELSON, P. H. (1954a) Organic constituent of fossils. *Carneg. Instn. Yearbook*, vol. 53, p. 91~101.
——— (1954b) Amino acids in fossils. *Science*, vol. 30, p. 576.
- 12) DEGENS, E. T. (1967) *Diagenesis of organic matter, in Diagenesis in sediments.* Edited by LARSEN, G. and CHILINGER, G. V., Elsevier, Amsterdam, p. 343~390.
- 13) RITTENBERG, S. C., *et al.* (1963) Biochemistry of sediments in Experimental Mohole. *J. Sed. Petr.*, vol. 33, p. 140~172.
- 14) 市原優子 (1972) 日本の新生代層に含まれるアミノ酸. 地球科学, vol. 26, p. 69~78.
- 15) 寺島美南子・大嶋一雄 (1972) 宍道湖, 中海の第四紀堆積物中のアミノ酸, アミノ糖について. 地質雑, vol. 78, p. 289~300.
- 16) DEGENS, E. T., *et al.* (1961) Organic materials in recent and ancient sediments.

- Pt. 2. Amino acids in marine sediments of Santa Barbara Basin, California. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, vol. 8, p. 413~426.
- 17) DEGENS, E. T., *et al.* (1963) Organic materials in recent and ancient. Pt. 3. Biochemical compounds in San Diego Trough, California. *N. Jb., Geol. Paläont. Mh.*, vol. 10. p. 231~248.
 - 18) DEGENS, E. T. (1964) Amino acids in San Diego Basin sediments and in extractable humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 45~66.
 - 19) AKIYAMA, M. and JOHNS, W. D. (1972) Amino acids in the Cretaceous Pierre shale of Eastern Wyoming. *North America, Pacific Geology*, vol. 4, p. 79~89.
 - 20) PAUL, E. A. and SCHMIDT, E. L. (1960) Extraction of free amino acids from soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 24, p. 195~198.
 - 21) STEVENSON, F. J. and CHENG, C. N. (1970) Amino acids in sediments: Recovery by acid hydrolysis and quantitative estimation by a colorimetric procedure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 34, p. 77~88.
 - 22) HERE, P. E. (1969) *Geochemistry of protein, peptides, and amino acids.*, in *Organic Geochemistry, Method and Results*. Edited by EGLINTON, G. and MURPHY, M. T. J., Springer-Verlag, p. 438~462.
 - 23) 日本化学会編 (1957) 実験化学講座 23. 生物化学 I, 丸善, p. 590.
 - 24) 化石研究会編 (1971) 化石の研究法. 共立出版, p. 710.
 - 25) 市原優子 (1969) 堆積岩に含まれているアミノ酸の分析法. 地球科学, vol. 23, no. 2, p. 53~62.
 - 26) 波多野博行 (1964) アミノ酸自動分析法. p. 153, 化学同人.
 - 27) 波多野博行 編 (1969) 新しい液体クロマトグラフィー. 化学の領域増刊, 88 号, 南江堂, p. 295.
 - 28) PALACAS, J. G. (1959) *Geochemistry of carbohydrate*. Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., p. 103.
 - 29) SWAIN, F. M., *et al.* (1967) Distribution of carbohydrate residues in some fossil specimens and associated sedimentary matrix and other geologic samples. *J. Sediment. Petrol.*, vol. 37, p. 12~24.
 - 30) KAPLAN, I. R., *et al.* (1963) Organic compounds in stony meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 27, p. 805~834.
 - 31) SWAIN, F. M. (1969) *Fossil carbohydrates*, in *Organic Geochemistry, Method and Results*. Edited by EGLINTON, G. and MURPHY, M. T. J., Springer-Verlag, p. 374~400.
 - 32) 小山忠四郎・他 (1972) 湖水・海水の分析, フィールドワークシリーズ 水編. p. 294, 講談社サイエンティフィク.
 - 33) 半田暢彦 (1972) 地球化学討論会講演要旨集. 13A 12 共 8.
 - 34) DEGENS, E. T., REUTER, J. H. and SHAW, N. F. (1964) Biochemical compounds in offshore California sediments and sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*,

- vol. 28, p. 45~66.
- 35) 江上不二夫・他訳 (1970) M. カルビン著 化学進化. 東京化学同人, p. 323.
 - 36) HODSON, G. W., *et al.* (1968) Geochemistry of porphyrine, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediment and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 32, p. 737~772.
 - 37) 田口一雄 (1968) 本邦産堆積岩中に含まれる *n*-アルカン, メタルポルフィリン, 多環芳香族化合物の堆積学的並びに石油地化学的研究—堆積岩の有機物の研究 2. 地質雑, vol. 74, p. 385~398.
 - 38) 熊田恭一 (1957) 土壤及び肥料分析. 分析化学講座 9-C, 共立出版, p. 1~22.

第Ⅶ部 機器分析法

1. 原子吸光分析法

1.1 序 論

1953年オーストラリアの A. WALSH は、原子吸光スペクトルを利用した分析法を提唱し、続いて 1955 年に原子吸光分析の理論と幾つかの有用性を発表した。その後、各国の研究者にこの方法の有用性が認められると共に、優れた装置が製作され、現在では約 70 元素の定量が可能となっている。

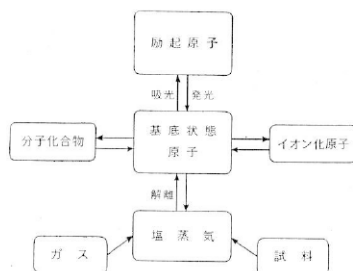
原子吸光分析は、一部の元素を除いて感度が良く、特殊な原子化法を用いれば、 10^{-10} g 程度まで検出できる成分もある。共存成分の影響が少ないため、河川水、温泉水、海水などはそのまま、岩石、鉱物などの固体試料も分解して溶液にすれば直接定量できる成分が多い。1 成分の測定に用いる溶液量が 0.5~2 ml であるため、少量の試料から多数の成分が定量できる。

原子吸光分析の定量操作は、迅速かつ簡単で、装置も比較的安価で入手しやすい。維持費も少なく、排気装置さえ備えれば、特別な実験室を必要としないなどの利点があり、従来の炎光分析、発光分光分析、吸光光度分析、容量分析、重量分析などのかんりの部分が原子吸光分析に置き替えられつつある。原子吸光分析の全般に関しては、多くの成書、総説がある¹⁻¹⁰⁾。

1.2 原理及び装置

1.2.1 原 理

試料を適当な方法で解離して原子蒸気にした場合の状態変化の概念図を第Ⅶ-1図に示した。



第Ⅶ-1図 試料の原子化概念図

このように実際には、基底状態原子のほかに分子化合物、イオン化原子などの生成が考えられているが、ここでは原子吸光分析の原理を説明する都合で、基底状態及び励起状態の原子に注目する。

最も安定な電子配列をもつ基底状態の原子は、熱又は光のエネルギーを吸収して励起状態と言われる高いエネルギー準位になる。励起状態の原子は、不安定であるため短時間で基底状態にもどるが、このときエネルギーを光として発する。この光エネルギーを測定するのが発光

分光分析、炎光分析などである。これに対して、基底状態の原子によって吸収される光エネルギーを測定するのが原子吸光分析である。

基底状態の原子蒸気密度が低い場合は、原子密度と光の吸収量との間に比例関係がある。したがって、光の吸収量を測定すれば、原子蒸気密度、すなわち目的元素の濃度が分かる。

熱的平衡状態において、基底状態と励起状態の原子蒸気の割合は、元素、温度によって異なる。一般に用いられるフレイムの温度では、ほとんどの元素について励起状態の原子は少なく、大部分が基底状態の原子である。このため、原子吸光分析法は発光分析法、炎光分析法に比べて温度変化に伴う測定誤差が少なく、各種の化学干渉及びバックグラウンドの影響が小さいなどの利点をもつ。

1.2.2 装 置

原子吸光分析装置は、多くのメーカーが製作しており、同一装置で原子吸光分析と炎光分析ができるものや、2成分の同時定量が可能なものなどがある。原子吸光分析装置は大別して、光源、試料原子化、分光、測光、記録の5つの部分からなる。

1) 光源部 光源として最も多く使用されるのは中空陰極ランプである。これは分析しようとする元素又はこの元素を含む合金を材料として作られた中空管を陰極とし、低圧の希ガス(ネオン、アルゴンなど)を封入したものである。中空陰極ランプには、単元素用と多元素用がある。その他の光源として、ナトリウム、カリウムなど低沸点の元素には、金属蒸気放電ランプが用いられ、特殊なものとしてキセノン放電ランプ、水素又は重水素放電ランプなども用いられている。

2) 試料原子化部 一般には試料溶液をフレイム中に噴霧して原子化する。噴霧はバーナーを用いて行うが、バーナーには、試料溶液を直接フレイム中に噴霧する全噴霧バーナーと、試料溶液を噴霧室に吹き込み、細かい粒子だけをフレイム中に送り込むスロットバーナーがある。前者は酸素-水素フレイム、空気-水素フレイムなどに用いられ、後者は空気-アセチレンフレイム、亜酸化窒素-アセチレンフレイムなどに用いられる。

全噴霧バーナーは噴出口が摩耗しやすく、長時間使用するとフレイムが不安定となり感度が低下する。スロットバーナーは、長時間安定した測定ができ、全噴霧バーナーに比べて噴霧音が小さく、干渉も少ない。

無炎原子吸光法では、固体又は液体試料を黒鉛炉、黒鉛管などに入れ、電気的に1000~3000°Cに加熱する。測定元素は、沸点で急激に原子蒸気になるため、多くの成分について極めて低濃度の検出が可能である⁷⁾。このほかにも微量水銀分析装置、微量ひ素分析装置など特殊な原子化法を用いた感度の高い装置が市販されている。

3) 分光部 一般に回折格子やプリズムを用いた分光器が使用されている。分光器は、光源から放射される輝線スペクトルのうち必要な分析線だけを他の近接線やバックグラウンドから分離できる分解能を有し、これによって良好なS(シグナル)/N(ノイズ)比で光電測定できることが望ましい。測定元素の分析波長が短波長か長波長かによって分光器の交換可能な装置もある。光源スペクトルの分布が単純なものでは、干渉フィルターも使用されている。

4) 測光部 光源からの光は、原子化された試料によって吸収されるが、この吸収強度を測定する検出器、増幅器、指示計器から構成される。検出器として遠紫外域から近赤外域にかけて光電子増倍管が最も広く用いられる。紫外部、赤外部で特に高感度を要するときは、分析

波長に適した光電子増倍管を選定する。増幅器は、検出器からの出力信号を増幅して指示計器に送る。指示計器は、増幅器からの信号を吸光度、透過率などとして読み取るためのものである。

5) 記録装置 記録装置は、指示計器と連動するようになっており、卓上記録計、デジタル表示計などが用いられる。ほとんどの記録計には、目盛拡大装置がついており、必要に応じて使用する。デジタル表示方式では、光電子増倍管からの出力電流を高容量のコンデンサーに充電して一定時間積分し、積分された出力を測定する。このため、光源又はフレームのバックグラウンドが不安定でもかなりの精度を得ることができる。

1.3 感度及び測定条件

1.3.1 感 度

原子吸光分析の感度は、各種の因子に依存するが、光源ランプの作動条件、溶液の噴霧効率、燃料及び助燃ガスの選択とその混合比、フレーム中の光路の長さとその位置、分光器の分散能、検出器の選択と光学系の配置などが重要であり、それぞれの装置、分析成分に応じて最適条件を選定する。

各種元素の感度測定例を第 VII-1 表に示した。これは、空気-アセチレン、空気-水素、亜酸化窒素-アセチレンなどのフレームを用いて得られた感度であり、無炎原子吸光法など特殊な原子化法を用いれば更に高い感度が得られる。

1.3.2 測定条件

1) 光源ランプの電流値 ランプ電流値が小さすぎると光強度が弱くなり、スリット幅を広くするか受光部の感度を高くしなければならない。前者はバックグラウンドに、後者は電気的要素からくる測定値の変動に関係する。ランプ電流値が大き過ぎるとランプの寿命を短くする。市販ランプには、最大電流値が示してあるので、その範囲内で適当な条件を選ぶ。長期間使用すると光強度が弱くなるので、最大電流値よりも大きい電流値で使用する場合もある。

2) 分析線 測定しようとする元素の濃度、スペクトル線の吸収強度、検量線の直線性、ノイズの大きさ、近接線やランプの封入ガスによるバックグラウンドなどを考慮して選定する。感度も良く、一般に用いられている分析線を第 VII-1 表に示してある。研究例のない分析線を用いる場合には、近接線やバックグラウンドについての検討が必要である。

3) スリット幅 スリット幅は、適当な強さの吸収強度を得るに必要な最小の幅を使用すべきである。測定に用いる分析線以外の近接線が含まれるような場合、検量線は著しく湾曲する。一般にスリット幅が狭い場合に高い感度が得られるが、ノイズも大きくなる。このため、感度を犠牲にしてスリット幅を広くし、S/N 比を増大させることもある。

4) フレーム 原子吸光分析におけるフレームの選定は重要で、感度、精度に大きく影響する。一般に用いられるフレームとその最高温度を第 VII-2 表に示した。最も多く用いられるのは、空気-アセチレンフレームで、亜酸化窒素-アセチレンフレームを必要とする元素以外はほとんどが定量可能である。亜酸化窒素-アセチレンフレームは、他のフレームでは原子化が困難なアルミニウム、バリウム、けい素、チタン、モリブデン、バナジウムなどの定量に使用される。空気-水素フレームは、短波長領域でフレームによる見掛けの吸収が少ないため、ひ

第 VII-1 表 原子吸光分析の感度¹⁾

元 素	波長 (nm)	フ レーム*	感 度**	元 素	波長 (nm)	フ レーム*	感 度**
Ag	328.1	A	0.02	Mn	279.5	A	0.02
Al	309.3	N	0.8	Mo	313.3	N	0.4
As	193.8	H	0.8	Na	589.0	A	0.003
Au	242.8	A	0.1	Nb	358.0	N	25
B	249.8	N	8	Ni	232.0	A	0.05
Ba	553.6	N	0.5	Os	290.9	N	1.3
Be	234.9	N	0.03	Pb	217.0	A	0.2
Bi	223.1	A	0.5	Pd	247.6	A	0.3
Ca	422.7	A	0.1	Pt	265.9	A	3
Cd	228.8	A	0.01	Rb	780.0	A	0.1
Co	240.7	A	0.07	Re	346.1	N	20
Cr	357.9	A	0.06	Rh	343.5	A	0.5
Cs	852.1	A	0.2	Ru	349.9	A	1.1
Cu	324.8	A	0.02	Sb	217.6	A	0.5
Dy	421.2	N	1.5	Se	196.1	A	0.5
Eu	459.4	N	1.8	Si	251.6	N	2
Fe	248.3	A	0.1	Sn	224.6	H	2
Ga	287.4	A	2.3	Sr	460.7	A	0.1
Ge	265.2	N	2.5	Ta	271.4	N	10
Hf	307.3	N	15	Te	214.3	A	0.3
Hg	253.7	A	1	Ti	364.3	N	4
Ho	410.4	N	2.2	Tl	276.8	A	0.3
In	304.0	A	1	V	318.4	N	2
Ir	264.0	N	0.8	Y	410.2	N	5.0
K	766.5	A	0.01	Yb	398.8	N	0.25
Li	670.8	A	0.07	Zn	213.9	A	0.01
Mg	285.2	A	0.03	Zr	360.1	N	9

* A: 空気-アセチレンフレーム
 H: 空気-水素フレーム
 N: 亜酸化窒素-アセチレンフレーム
 ** 感度は $\mu\text{g/ml}/1\%$ 吸収であらわしてある。

第 VII-2 表 原子吸光分析に用いられるフレームとその温度³¹⁾

フ レーム	温度 (°C)
空気-石炭ガス	1840
空気-プロパン	1925
空気-水素	2050
空気-アセチレン	2300
酸素-水素	2660
酸素-アセチレン	3060
亜酸化窒素-アセチレン	2955

素など短波長に分析線をもつ元素に用いられる。

燃料ガス、助燃ガスの混合割合も検出感度、共存成分の干渉などに影響する。最適ガス量は装置、バーナー、測定元素によって異なるため、あらかじめ最適条件を求めておく。

5) フレーム中の光束の位置 装置、バーナー、フレーム、測定元素によって最高感度の得られる位置は異なるため、バーナーを上下させて測定し、最適位置を選定する。反射鏡を用いて、光束を 2~5 回フレーム中を通過させて感度を増加させたり、スロットバーナーの場合はヘッドを回転してフレーム中の光路を短くして感度を減少させることもでき

る。一般に、共存成分による化学干渉は、フレイムの上で少なくなるが、イオン化干渉は増加する。

6) 溶媒 溶媒によって感度が異なるため、標準溶液と試料溶液は同一の溶媒にする。水溶液は、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも差し支えないが、分析元素の濃度が長時間変化しないように酸性溶液にする場合が多い。

共存成分の分離、感度の増大及び濃縮手段として有機溶媒による抽出を行い、これを直接噴霧することもできる。水はイオン交換水か、再蒸留水が用いられる。超微量成分の分析では、溶媒からの汚染に注意する。

1.4 干渉とその抑制

他の分析法に比べて干渉が少ないといわれる原子吸光分析においても、幾つかの干渉がある。干渉は、使用するフレイム、測定条件によって異なる場合もあるので、新しい装置を用いる場合は、標準試料などを用いて良好な定量値が得られるかどうかを検討する必要がある。ここでは、一般に認められる干渉例とその抑制法を述べ、各元素については各論で述べる。

1.4.1 分光的干渉

主として分析に使用するスペクトル線が、他の近接線と完全に分離できない場合に起こる。中空陰極ランプの陰極から放射される近接線や封入ガスのスペクトル線によるものが知られているが、一般に用いられている装置、分析法で測定する場合は特に問題にならない。

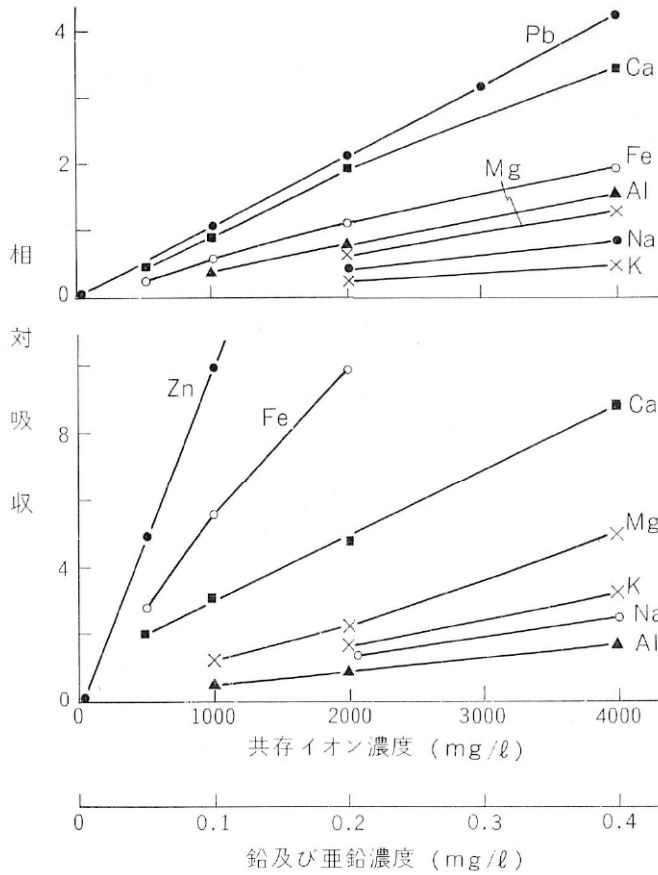
1.4.2 分子吸収及び光散乱

分析に使用する分析線が、目的元素の原子蒸気以外の分子などによって吸収又は散乱されて見掛けの吸収が生ずる現象である。この干渉は、微量成分の分析において共存する塩の濃度が高い場合に、短波長領域で起こりやすく、あたかも分析元素が存在するように見えるので十分注意する必要がある。この干渉の大きさは、装置、フレイム、フレイム中の光路の長さなどによって異なるため、微量分析ではあらかじめ干渉の有無を検討しなければならない。

一例として、空気-アセチレンフレイムで鉛、亜鉛を定量する際のカルシウム、鉄、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどの見掛けの吸収を第 VII-2 図に示した。この干渉を避けるには、標準溶液と試料溶液の組成をほぼ等しくするか、共存塩の分離を行って分析元素のみを含む溶液を噴霧する。最近では、中空陰極ランプにより分析元素の原子吸収と見掛けの吸収の含量を測定し、重水素ランプを用いて見掛けの吸収のみを測定し、前者から後者を自動的に差し引いて補正できる装置もある。

1.4.3 物理的干渉

溶媒の性質、粘度の変化及び高濃度の共存塩などによって噴霧効率が変化する場合、フレイム中の原子蒸気濃度が増減し、吸収の増減が生ずる。溶液を希釈したり、標準溶液と試料溶液の組成を等しくして抑制する。



第 VII-2 図 低濃度の鉛，亜鉛の定量における共存イオンによる見掛けの吸収²⁵⁾

1.4.4 イオン化干渉

フレイム中に噴霧された原子蒸気のうち、一部がイオン化すると吸光にあずかる基底状態の原子が少なくなるため吸収が減少する。またイオン化しやすい他成分が存在すると、イオン化が抑制されるため吸収が増加する。この干渉は、イオン化電位の低い元素に多く高温フレイムで影響が大きい。

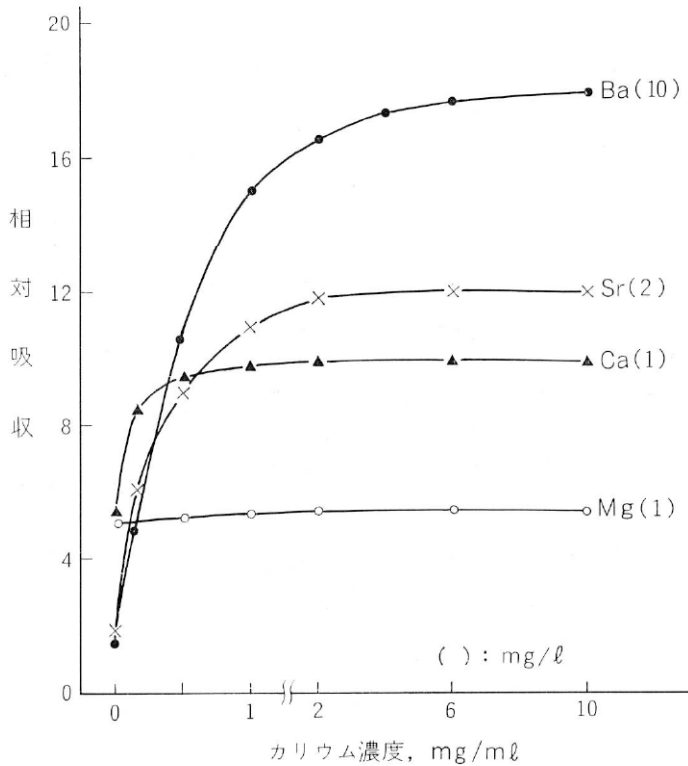
幾つかの元素のイオン化電位とフレイム中におけるイオン化の割合を第 VII-3 表に示した。イオン化干渉は、イオン化電位の低い元素を過剰に添加して抑制する。干渉抑制剤として、最も多く用いられるのはカリウムである。カリウムによるアルカリ土類金属のイオン化抑制例を第 VII-3 図に示した。

第 VII-3 図からわかるように、亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用いてアルカリ土類金属を定量する場合、いずれの元素もイオン化するため低い吸収値を示す。しかし、カリウムの添加により吸収が増加し、一定量以上のカリウムを添加するとイオン化が抑制されてほぼ一定の吸収を示すようになる。

第 VII-3 表 フレーム中におけるイオン化の割合 (%)^{5,34)}

元 素	イオン化電位 (eV)	空 気 } プロパン }	空 気 } アセチレン }	亜酸化窒素 } アセチレン }
Li	5.37	<0.01	a)	
Na	5.12	0.3	a)	
K	4.32	2.5	b)	
Rb	4.16	13.5	b)	
Cs	3.87	28.3	b)	
Mg	7.64	—	0	6
Ca	6.11	<0.01	3	43
Sr	5.69	<0.1	13	84
Ba	5.21	—	—	88

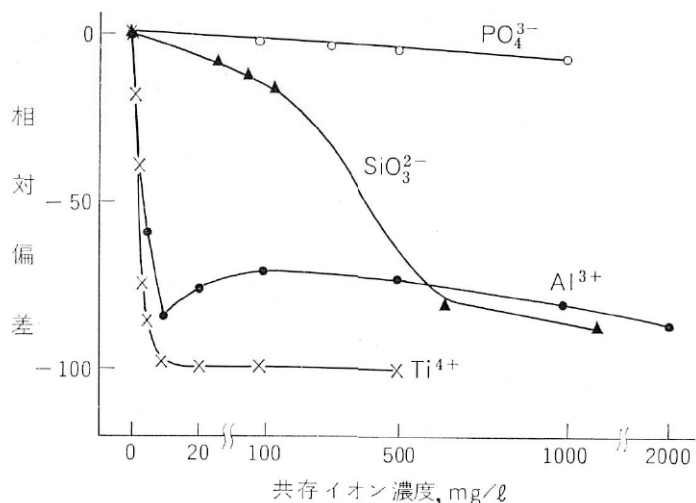
著者注: a) ほとんど影響がない b) かなりイオン化する.



第 VII-3 図 亜酸化窒素-アセチレンフレーム中におけるアルカリ土類金属のイオン化をカリウムを添加して抑制する¹⁰⁾

1.4.5 化学干渉

測定元素が共存成分と作用してフレーム中で解離しにくい化合物が生成し、吸光にあずかる基底状態の原子が減少するため負の誤差が現われる。この干渉の代表例は、アルカリ土類金属に対するけい素、アルミニウム、チタンなどの干渉である。ストロンチウムの定量における干



第 VII-4 図 空気-アセチレンフラームを用いた場合のストロンチウム (4 ppm) に対する共存イオンの干渉

渉例を第 VII-4 図に示した。

この干渉は、低温フラームに比べて高温フラームでは影響が少なく、全噴霧バーナーに比べてスロットバーナーの方が少ない。ほとんどの干渉が干渉抑制剤（ランタン、ストロンチウム、アルカリ金属など）を添加することにより抑制できるが、干渉成分との分離や標準添加法も行われている。

1.4.6 その他の干渉

フラーム中で酸化物を生成しやすい成分（アルミニウム、チタン、バナジウムなど）は相互に干渉し合って正の誤差を生ずる場合が多い。この干渉は、特定の干渉成分が過剰に存在すると他の成分の影響がほとんど消失する現象を利用したり、標準溶液にも干渉成分を加えたりして補正する。

溶媒、共存成分などがフラーム中で著しく発光する場合はバックグラウンドが変動し、誤差を生ずることもある。

1.5 元素各論

1.5.1 アルカリ元素

1) リチウム フラーム：空気-アセチレン ほとんどの成分が低濃度では干渉しない。けい酸塩の微量リチウムの定量では、共存成分により吸収の減少が認められるため、試料溶液と標準溶液の組成をほぼ等しくして補正することが望ましい。

2) ナトリウム フラーム：空気-アセチレン 低濃度のナトリウムは、589.0 nmで、高濃度のナトリウムは 330.2 nm で測定するとよい。けい酸塩中のナトリウムの定量では、共存成分の影響は無視できる。ナトリウムは、他の試薬中に不純物として含まれやすく、操作中に

も混入する危険性があるので微量分析では注意する。

3) カリウム フレーム：空気-アセチレン 低濃度のカリウムは 766.5 nm，高濃度のカリウムは 404.4 nm の波長で測定するとよい。フレーム中でイオン化するため，他のアルカリ金属などが吸収を増大させる。試料溶液と標準溶液に大過剰のナトリウム，ストロンチウムなどを添加して抑制する。高濃度のアルミニウム，りん酸，ほう酸は吸収を減少させる。

4) ルビジウム フレーム：空気-アセチレン フレーム中でイオン化するため，ナトリウム，カリウム，セシウムなどが吸収を増大させる。この干渉は，カリウムを 3~5 mg/ml になるように添加して抑制する。高濃度のアルミニウム，鉄，マグネシウムは，吸収を減少させる。けい酸塩中 10 ppm 以上のルビジウムは，カリウムを添加して測定できる。

5) セシウム フレーム：空気-アセチレン フレーム中でイオン化するので，高濃度のカリウム，ルビジウムなどを添加して測定する。セシウムの検出感度は，他のアルカリ元素に比べて低い。けい酸塩中のセシウムは，試料を酸で分解し，りんモリブデン酸アンモニウムを加えてセシウムを沈殿させ，分離した後，水酸化カリウム溶液で溶解して定量できる⁹⁾。

1.5.2 アルカリ土類元素

1) ベリリウム フレーム：亜酸化窒素-アセチレン 高濃度のアルミニウムは，吸収を減少させるが，その他の成分はほとんど干渉しない。アルミニウムの干渉もパーナー上の光束の位置を高くすると抑制できる。けい酸塩中のベリリウムは微量であるため，共存成分による見掛けの吸収が生ずる。これは，試料溶液と標準溶液の組成をほぼ等しくすることによって補正できる。緑柱石や鈹石中のベリリウムは，炭酸ナトリウムとほう酸で融解し，希塩酸に溶解して定量できる³²⁾。

2) マグネシウム フレーム：空気-アセチレン又は亜酸化窒素-アセチレン 空気-アセチレンフレームでは，けい素，アルミニウム，チタンが吸収を減少させる。この干渉は，カルシウム，ストロンチウム，ランタンなどを添加すると抑制できる。亜酸化窒素-アセチレンフレームを使用すると感度は空気-アセチレンフレームに比べて約半分になるが，けい素その他の干渉は消失する。しかし，フレーム中でイオン化するため，他のアルカリ，アルカリ土類金属がわずかに吸収を増大させる。この干渉は，標準溶液にアルカリ元素を添加すると補正できる。

マグネシウムは感度が良く，50 mg/l 以上の測定は困難な装置が多い。202.6 nm の波長を使用すると 1000 mg/l 程度まで測定できると言う報告がある⁹⁾。

3) カルシウム フレーム：空気-アセチレン又は亜酸化窒素-アセチレン 空気-アセチレンフレームでは，アルミニウム，チタン，けい素，りん酸などが吸収を減少させる。この干渉は，ランタン，ストロンチウムなどを添加して抑制する。亜酸化窒素-アセチレンフレームでは，アルミニウムなどの干渉はほとんど無視できるが，カルシウムがフレーム中でイオン化するためカリウムを 2~5 mg/ml になるように添加して測定する。

4) ストロンチウム フレーム：空気-アセチレン又は亜酸化窒素-アセチレン 空気-アセチレンフレームでは，アルミニウム，チタン，けい素などが吸収を減少させる。この干渉は，ランタン，カルシウムなどを添加して抑制する。亜酸化窒素-アセチレンフレームを使用すると，アルミニウムなどの干渉はほとんど無視できるが，フレーム中でストロンチウムがイオン化するため，カリウムを 2~5 mg/ml になるように添加して測定する。

5) バリウム フレーム：亜酸化窒素-アセチレン バリウムがフレーム中でイオン化す

るため、カリウムを 3~5 mg/ml になるように添加して測定する。装置によっては、高濃度のカルシウム、チタンが共存すると見掛けの吸収を生ずる場合がある¹⁰⁾。

1.5.3 銅族元素

1) 銅 フレーム：空気-アセチレン イオン化干渉，化学干渉ともほとんど認められない。微量分析では、高濃度の共存成分によって見掛けの吸収が生ずる場合がある。この干渉は、試料溶液と標準溶液の組成をほぼ等しくして抑制できる。銅 327.4 nm の波長における感度は、324.8 nm に比べて約半分である。

2) 銀 フレーム：空気-アセチレン イオン化干渉，化学干渉ともほとんど認められない。微量分析では、高濃度の共存成分により見掛けの吸収が生ずる。

銀含有量の多い鉱石試料などは、酸で処理して直接定量できる¹¹⁾。けい酸塩中の微量の銀は、溶媒抽出法によって共存成分との分離を行った後、炭素管アトマイザーを用いて定量する¹²⁾。

3) 金 フレーム：空気-アセチレン イオン化干渉，化学干渉はほとんど認められない。微量分析では共存成分による見掛けの吸収が生ずる。

鉱石中の金は、試料を王水で分解した後、テルルを加えて捕集し、汙別後王水に溶かして定量する方法¹³⁾や王水で分解後、塩酸溶液とし、これから MIBK で抽出分離して定量する方法¹⁴⁾で定量されている。

1.5.4 亜鉛族元素

1) 亜鉛 フレーム：空気-アセチレン 微量分析では共存成分による見掛けの吸収が生ずるが、他の干渉はほとんど認められない。

2) カドミウム フレーム：空気-アセチレン イオン化干渉，化学干渉はほとんど認められない。微量分析では、共存成分による見掛けの吸収が生ずる。一部の鉱石を除く一般試料中のカドミウム含有量は少ないので、主要共存成分を標準溶液に添加するか、カドミウムを他成分から分離した後、測定する。

3) 水銀 空気-アセチレンフレームを用いても定量できるが、検出感度が低く、試料中の水銀含有量が微量であるため一般に無炎原子吸光法で定量される(II.17.5.2 参照)。無炎原子吸光法では、水分、有機物、硫黄などが干渉するが、水銀を金線で捕集することにより分離できる¹⁵⁾。

1.5.5 アルミニウム、チタン及びけい素

1) アルミニウム フレーム：亜酸化窒素-アセチレン 共存成分の干渉は少ないが、アルカリ金属、チタンなどは数 % 程度吸収を増加させる。この干渉は、標準溶液にもアルカリ金属、チタンなどを添加すると補正できる。

2) チタン フレーム：亜酸化窒素-アセチレン 多燃料フレームで良好な感度が得られる。多くの成分がチタンの吸収を増加させる。この干渉はアルミニウムを 1~3 mg/ml になるように添加すると抑制できる場合が多い。

3) けい素 フレーム：亜酸化窒素-アセチレン 多燃料フレームで良好な感度が得られる。けい酸塩中のけい素の定量では、ほとんどの成分が干渉しない。けい酸塩試料をテフロン製のふた付容器でふっ化水素酸のみで分解し、ほう酸を加えてふっ化水素酸の干渉を抑制すると

共に、生じたふっ化物を溶解して定量する方法¹⁶⁾や試料をほう酸リチウムで融解し、硝酸で溶解した後、酒石酸を加えて定量する方法¹⁷⁾がある。しかし、いずれも精度は重量法に劣る。精度よく定量するには、重量法と原子吸光法を組合せて定量する¹⁸⁾。

1.5.6 すず、鉛及びバナジウム

1) すず フレーム：亜酸化窒素-アセチレン すず 200 mg/l に対して、亜鉛、銅、ひ素、マンガン、鉛、クロム、アルミニウム、鉄、マグネシウムなどのそれぞれ 200 mg/l は影響しない¹⁹⁾。空気-水素フレームを用いると干渉は多いが、感度は高い¹⁹⁾。

2) 鉛 フレーム：空気-アセチレン ほとんどの成分が干渉しないが、微量分析では、高濃度の共存成分による見掛けの吸収が生ずる。この干渉は、標準溶液と試料溶液の組成をほぼ等しくすると補正できる。鉛 283.3 nm の波長もよく使用される。

3) バナジウム フレーム：亜酸化窒素-アセチレン 多くの成分が干渉するが、アルミニウムを 1~2 mg/ml になるように添加すると抑制できる。ピロ硫酸カリウムも干渉抑制効果を示す²⁰⁾。

1.5.7 クロム族元素

1) クロム フレーム：空気-アセチレン又は亜酸化窒素-アセチレン いずれも多燃料フレームで高い感度が得られる。空気-アセチレンフレームで測定すると、多くの成分が干渉する。この干渉は、多くの成分が共存すると個々の成分の影響は消失するため、けい酸塩中 5~20 ppm のクロムは、試料を過塩素酸とふっ化水素酸で分解し、塩酸に溶解して定量できる。更にクロム含有量が多い試料は、炭酸アルカリで融解した後、塩酸に溶かして定量する。亜酸化窒素-アセチレンフレームを使用すると、高濃度のチタン、バナジウム、マンガン、鉄などが吸収を増加させる²¹⁾。

2) モリブデン フレーム：亜酸化窒素-アセチレン 多くの成分が吸収を増加させるが、タングステンは吸収を減少させる。ほとんどの干渉が、ピロ硫酸カリウムを添加すると抑制できる²²⁾。けい酸塩中のモリブデンは、試料を水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムで融解し、塩酸で溶解し、オキシンを加えた後、*n*-アミルメチルケトンで抽出して定量できる²³⁾。

1.5.8 鉄族元素及びマンガン

1) 鉄 フレーム：空気-アセチレン ほとんどの成分が干渉しない。微量分析では、高濃度の共存成分による見掛けの吸収が生ずる。鉄 344.1 nm の波長を使用すると、248.3 nm の波長に比べて約 1/10 の感度になる。

2) コバルト フレーム：空気-アセチレン ほとんどの成分が干渉しないが、微量分析では、高濃度の共存成分による見掛けの吸収が生ずる。ランプ電流値を大きくすると、コバルト 240.7 nm の波長に比べ 252.1 nm、242.5 nm の波長で高い感度が得られるという報告²⁴⁾もある。

3) ニッケル フレーム：空気-アセチレン ほとんどの成分が干渉しない。微量分析では、高濃度の共存成分による見掛けの吸収が生ずる。亜酸化窒素-アセチレンフレームでは、多くの成分が吸収を増加させる²¹⁾。

4) マンガン フレーム：空気-アセチレン ほとんどの成分が干渉しない。高濃度のけ

い素が吸収を減少させるが、この干渉は、他の成分が共存したりフレームの上部に光束を通過させると消失する。

1.6 分析操作の概要

1.6.1 標準溶液の調整法

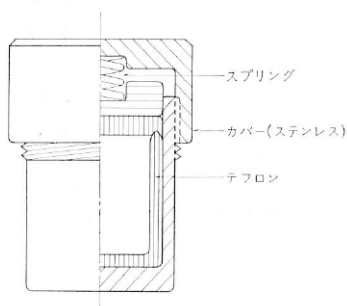
測定溶液の濃度が高過ぎると検量線の直線性が悪く、共存成分の干渉も大きい場合が多い。必要以上の低濃度で測定すると、試薬からの汚染や希釈操作による誤差が大きくなる。試料中の目的元素の含有量や検出感度などを考慮して測定濃度範囲を決定する。

各種の標準原液を、目的元素の濃度に応じて段階的に希釈して標準溶液系列を作る。標準溶液系列は、測定の都度使用するので長期間保存できる状態にしてポリエチレン容器に保存する。多数の元素を含む標準混合溶液系列を用いることもできる。標準溶液系列は組成が試料溶液とほぼ等しくなるようにし、試料処理に用いる試薬や干渉抑制剤、その他の共存成分の存在量も等しくすることが望ましい。

1.6.2 試料溶液の調製法

原子吸光分析では、試料溶液と標準溶液の調製過程で分析誤差を生ずることが多い。試料溶液の調製方法を、以下各種の試料について述べる。

1) けい酸塩 酸分解法には、硝酸とふっ化水素酸、硫酸とふっ化水素酸、過塩素酸とふっ化水素酸、塩酸と硝酸及びふっ化水素酸、塩酸と硝酸などが用いられる。



第 VII-5 図 試料分解容器

試料に酸を加えて蒸発乾固した後、希塩酸、希硝酸などで溶解して試料溶液にする場合と、試料分解容器（第 VII-5 図）を用いて分解し、ほう酸などを加えてふっ化物の沈殿を溶解して試料溶液にする場合がある。蒸発乾固を行うと、干渉物質となりやすいふっ化水素酸、けい素などが揮散する利点があるが、硝酸とふっ化水素酸の分解では、鉄、マンガン、亜鉛などが一部揮散する場合がある。過塩素酸とふっ化水素酸の分解でも、ひ素、アンチモン、クロムなどの揮散が知られている²⁰⁾。硫酸を使用すると生成する硫酸塩が溶解しにくく、また、多量の硫酸が残留すると誤差の原因になる。分解容器分解法

では、けい素をはじめ多くの成分が定量できる¹⁹⁾が、ふっ化水素酸、けい素などの干渉及び難溶性ふっ化物の生成に十分注意しなければならない。

融解法には、水酸化ナトリウム、水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウム²³⁾、無水炭酸ナトリウムと無水炭酸カルシウム、無水炭酸ナトリウムとほう酸、炭酸リチウムとほう酸²⁷⁾などが用いられる。融解法の利点は、分解操作において失われる成分が少ないこと、酸では十分に分解しない試料が処理できることなどである。欠点は、多量の試料処理が困難であるため微量成分の定量では十分な必要量が得られないこと、融解、抽出の操作が繁雑であることなどである。

2) 石灰石及びびりん鉱石 いずれもけい酸塩の項で述べた各種の酸分解法が適用できるが、石灰石は塩酸、硝酸又は過塩素酸で分解した後、希塩酸に溶解して試料溶液にする場合が

多い。りん鉱石は、ふっ化水素酸と過塩素酸に少量の硝酸を加えて分解した後、希塩酸に溶解する。りん鉱石中のクロムなど酸分解法では揮散するおそれのある成分や、残さ中に含まれるおそれのある成分の定量では、アルカリ融解した後、希塩酸に溶解して試料溶液にする。

3) 鉄鉱石 一般には試料を王水で分解した後、希塩酸に溶解する。残さをピロ硫酸カリウムで融解して希塩酸に溶解し、主液に加えて試料溶液にする。ナトリウム、カリウムの定量などでは、試料をふっ化水素酸と塩酸で分解した後、過塩素酸で溶解する場合もある。

1.6.3 定量操作

1) 使用する装置、測定元素について、ランプ電流、燃料及び助燃ガスの種類と使用量、フレーム中の光束の位置、スリット幅などの条件を決める。

2) いずれかの方法で調製した試料溶液について、必要があれば溶媒抽出、イオン交換、その他の方法で共存成分の分離や濃縮などを行う。

3) 試料溶液と標準溶液系列に含まれる干渉抑制剤、酸の濃度などが等しくなるようにして定容とする。

4) あらかじめ定めてある測定条件で標準溶液系列と共に試料溶液の吸光度を測定する。標準溶液系列から検量線を作製し、これによって含有量を求める。

5) 原則としてすべての操作について空試験を行い、得られた値を補正する。

1.7 けい酸塩の分析方法

けい酸塩の主成分である全鉄、酸化マンガン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化アルミニウム、酸化チタンの定量方法を 1.7.1~1.7.3 に、微量成分であるコバルト、ニッケル、銅、鉛、亜鉛、リチウム、ストロンチウム、ルビジウム、バリウム、ベリリウム、バナジウム、クロム、カドミウム、すず、ひ素の定量方法を 1.7.4~1.7.11 に述べる。また、二酸化けい素も定量できる加圧分解容器を用いる多成分の定量方法を 1.7.12 に述べる。

1.7.1 全鉄、酸化マンガン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム

試料を過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸で分解し、希塩酸に溶解して試料溶液とする。酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カリウムの定量における他成分の干渉を抑制するためストロンチウムを添加し、同一試料溶液から全鉄、酸化マンガン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムを定量する。

試料 0.1 g (Wg) を正しくはかり取り、白金ざらに移し入れる。過塩素酸 5 ml、硝酸 2 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え、白金線でかき混ぜた後、砂浴上で加熱する。過塩素酸の白煙が発生し始めても分解しない試料がある場合は、加熱をやめて冷却後、ふっ化水素酸 5 ml を加え、再び加熱して蒸発乾固する。

塩酸 (1+1) 5 ml と水約 20 ml を加え、加温して溶解する。冷却後メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、ストロンチウム溶液 (塩化ストロンチウム・6 水塩 122 g を水に溶かして 1000 ml にする。約 40 mg Sr/ml) 10 ml を加えた後、水で定容とし、試料溶液とする。

後述の標準混合溶液系列と共に各元素の吸光度を測定し、それぞれの検量線より試料溶液中の鉄 (a_1 mg)、マンガン (a_2 mg)、カルシウム (a_3 mg)、マグネシウム (a_4 mg)、ナトリウム (a_5 mg)、カリウム (a_6 mg) の含有量を求め、次式によって各成分の含有率を求める。

$$\text{全鉄 (Fe}_2\text{O}_3 \text{ \%)} = \frac{a_1 \times 1.4297}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{酸化マンガン (\%)} = \frac{a_2 \times 1.2912}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{a_3 \times 1.3992}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{a_4 \times 1.6583}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{酸化ナトリウム (\%)} = \frac{a_5 \times 1.3480}{W \times 1000} \times 100$$

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \frac{a_6 \times 1.2046}{W \times 1000} \times 100$$

標準混合溶液系列は、次のようにして調製する。各元素の標準原液 (1.0 mg Fe/ml, 1.0 mg Mn/ml, 1.0 mg Ca/ml, 1.0 mg Mg/ml, 1.0 mg Na/ml, 1.0 mg K/ml) の 0~10 ml を段階的に正しくメスフラスコ (100 ml) に分取し、それぞれにストロンチウム溶液 (約 40 mg Sr/ml) 10 ml, アルミニウム溶液 (塩化アルミニウム・6 水塩 45 g を水に溶かして 1000 ml とする。約 5 mg Al/ml) 5 ml を加える。各種標準原液に含まれる塩酸量を考慮して、最終的な塩酸濃度が約 0.3 N となるように一定量の塩酸を加えた後、水で定容とする。

測定条件の一例として、日立 207 型原子吸光分析装置を用いた場合の条件を第 VII-4 表に示した。フレームは、いずれの元素についても空気-アセチレンフレームを用いる。測定波長は、原則として鉄 248.3 nm, マンガン 279.5 nm, カルシウム 422.7 nm, マグネシウム 285.2 nm, ナトリウム 589.0 nm, カリウム 766.5 nm を使用するが、高濃度のマグネシウムは 202.6 nm, ナトリウムは 330.2 nm, カリウムは 404.4 nm を用いて測定する。

第 VII-4 表 測定条件

	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
分析線 (Å)	5890 3302	7665 4044	2852 2026	4227	2795	2483
光東高さ (mm)	5	5	15	15	15	15
アセチレン		0.5 kg/cm ² , 3 l/min		全成分		
空気		1.8 kg/cm ² , 13 l/min				

なお、けい酸塩の原子吸光分析に関する JIS 規格としては、けい石³⁵⁾、長石³⁶⁾中のナトリウム、カリウム及び耐火粘土³⁷⁾、ろう石³⁸⁾中のカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムの分析方法が制定されている。

1.7.2 酸化アルミニウム

試料を無水炭酸ナトリウムとほう酸で融解した後、希塩酸で溶解して試料溶液とする。

試料 0.1 g (W g) を正しくはかり取って白金ざらに移し入れ、無水炭酸ナトリウム 2 g とほう酸 0.3 g を加え、よくかき混ぜる。初めは低温で加熱し、次第に温度を上げ強熱して融解する。放冷後、時計ざらで覆い、塩酸 (1+1) 27 ml を加えて溶解し、メスフラスコ (200 ml) に洗い移し水で定容とする。後述の標準溶液系列と共に吸光度を測定し、検量線によってアルミニウム含有量 (a mg) を求め、次式より酸化アルミニウム含有率 (Al_2O_3 %) を求める。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{a \times 1.8895 \times 2}{W \times 1000} \times 100$$

標準溶液系列は次のようにして調製する。無水炭酸ナトリウム 1 g とほう酸 0.15 g を数個のメスフラスコ (100 ml) にはかり取り、水約 20 ml を加えた後、塩酸 (1+1) を滴加して中和する。これに標準アルミニウム原液 (1.0 mg Al/ml) 0~10 ml を段階的に正しく分取して加える。標準アルミニウム原液に含まれる塩酸量を考慮し、最終的な塩酸濃度が約 0.6 N になるように一定量の塩酸を加えた後、水で定容とする。

亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用い、アルミニウム 309.3 nm の吸光度を測定する。

1.7.3 酸化チタン

試料は過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸で分解し、希塩酸に溶解する。他成分の干渉を抑制するため、試料溶液にはカリウム溶液、標準溶液系列にはカリウム及びアルミニウム溶液を添加して測定する。

試料 0.2 g (W g) を正しくはかり取って白金ざらに移し入れる。過塩素酸 5 ml, 硝酸 2 ml, ふっ化水素酸 10 ml を加え、白金線でかき混ぜた後加熱し、蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 2.5 ml と水約 10 ml を加え、加温して溶解する。冷却後、メスフラスコ (25 ml) に移し入れ、カリウム溶液 (塩化カリウム 57 g を水に溶かして 1000 ml にする。約 30 mg K/ml) 2.5 ml を加え、水で定容とする。後述の標準溶液系列と共に吸光度を測定し、検量線よりチタン含有量 (a mg) を求め、次式によって酸化チタン含有率 (TiO_2 %) を求める。

$$\text{酸化チタン (\%)} = \frac{a \times 1.6680 \times \frac{25}{100}}{W \times 1000} \times 100$$

標準溶液系列は、次のようにして調製する。チタン標準原液 (1.0 mg Ti/ml) の 0~10 ml を段階的に正しくメスフラスコ (100 ml) に分取する。それぞれにカリウム溶液 (約 30 mg K/ml) 10 ml とアルミニウム溶液 (塩化アルミニウム・6 水塩 45 g を水に溶かして 1000 ml とする。約 5 mg Al/ml) 10 ml を加える。チタン標準原液に含まれる塩酸の量を考慮し、最終的な塩酸濃度が約 0.6 N になるようにした後、水で定容とする。

亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用い、チタン 364.3 nm の吸光度を測定する。

1.7.4 コバルト, ニッケル, 銅, 鉛, 亜鉛, リチウム, ストロネチウム

試料を過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸で分解し、希塩酸に溶解して試料溶液とする。この溶

液からストロンチウムを除く各元素を定量し、この溶液の一定量を分取した後、ランタンを添加してストロンチウムを定量する。コバルト、ニッケルなどの定量における共存成分による見掛けの吸収は、標準溶液系列に一定量のアルミニウム、鉄、カルシウム、カリウムを添加して補正する。

試料 0.5 g を正しくはかり取って白金ざらに移し入れる。過塩素酸 8 ml、硝酸 3 ml、ふっ化水素酸 15 ml を加え、よくかき混ぜた後、常温で約 30 分間静置する。砂浴上に移して加熱し、蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 5 ml と水約 20 ml を加え、加温溶解する。冷却後、メスフラスコ (50 ml) に洗い移し、水で定容とし、試料溶液 A とする。試料溶液 A に含まれるコバルト、ニッケル、銅、鉛、亜鉛、リチウムの吸光度を、後述の標準混合溶液系列と共に測定し、検量線より各元素の含有量を求める。

標準混合溶液系列は次のようにして調製する。各元素の標準原液 (1.0 mg Co/ml, 1.0 mg Ni/ml, 1.0 mg Cu/ml, 1.0 mg Pb/ml, 1.0 mg Zn/ml, 1.0 mg Li/ml) 10 ml を正しくメスフラスコ (100 ml) に分取し、水で希釈して定容とし、各元素について 0.1 mg/ml の標準混合溶液を作る。この標準混合溶液の 0~50 ml を段階的に正しくメスフラスコ (100 ml) に分取する。それぞれに干渉補正混合溶液 (純度の良い試薬を用いてアルミニウム 10 mg Al/ml, 鉄 5 mg Fe/ml, カルシウム 5 mg Ca/ml, カリウム 5 mg K/ml を含む塩酸約 0.3 N の溶液を作る) 10 ml と塩酸 (1+1) 10 ml を加えた後水で定容とし、標準混合溶液系列とする。

ストロンチウムを定量するための試料溶液は次のようにして調製する。試料溶液 A の 10 ml を正しく分取してメスフラスコ (25 ml) に入れる。ランタン溶液 [酸化ランタン 50 g を塩酸 (1+1) 100 ml に溶解し、水で希釈して 1000 ml にする。約 42.6 mg La/ml] 5 ml を加えた後水で定容とする。後述の標準溶液系列と共に吸光度を測定し、検量線よりストロンチウム含有量を求める。

標準溶液系列は次のようにして調製する。標準ストロンチウム原液 (1.0 mg Sr/ml) を正しく 10 倍に希釈してストロンチウム標準溶液 (0.1 mg Sr/ml) を作る。この 0~20 ml を段階的に正しくメスフラスコ (100 ml) に分取する。それぞれに塩酸 (1+1) 4 ml、ランタン溶液 (約 42.6 mg La/ml) 20 ml を加えた後水で定容とする。

いずれの元素の定量においても空気-アセチレンフレームを使用し、測定波長はコバルト 240.7 nm、ニッケル 232.0 nm、銅 324.8 nm、鉛 217.0 nm、亜鉛 213.9 nm、リチウム 670.8 nm、ストロンチウム 460.7 nm を用いる。

1.7.5 コバルト、ニッケル、鉛、銅

試料を硝酸とふっ化水素酸で分解し、溶媒抽出を行って主成分と分離した後に定量する名倉ら²⁸⁾の方法である。

試料 0.5 g を正しくはかり取って白金のつぼ (30 ml) に移し入れる。硝酸 (1+1) 6 ml とふっ化水素酸 5 ml を加えてよくかき混ぜ、赤外線ランプの下で蒸発乾固する。この操作を 2, 3 回繰り返した後、硝酸 6 ml を加え、蒸発乾固する。水を加えて溶解した後、ビーカー (100 ml) に洗い移し、塩酸 5 ml を加え、乾固直前まで蒸発する。次に塩酸 (2+1) 20 ml を加えて分液漏斗 (100 ml) に洗い移し、イソプロピルエーテル 20 ml を加えて振り混ぜ、鉄を抽出除去する。この操作を 2~5 回繰り返す。有機相に鉄の黄色が認められなくなったら、水相をビーカー (100 ml) に移して蒸発乾固する。水 20 ml を加えて溶解し、分液漏斗 (100 ml) に

洗い移し、APDC 溶液 (0.3%) 10 ml, MIBK 10~20 ml を正しく加えて約 10 分間振とうし、しばらく放置して 2 層に分離後、MIBK 相を測定に用いる。

分析元素の含有量が少ない試料は、試料 1.0 g を分解し、各種の試薬も 2 倍用いる。

各種標準原液 (Ni, Pb, Co, Cu, 各 1.0 mg/ml) は、ニッケル、鉛は酸化物、コバルト、銅は金属を少量の塩酸と硝酸で溶解し、蒸発乾固して過剰の酸を除いた後、蒸留水に溶かして作る。この原液のそれぞれ 10 ml を正しく分取してメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、標準混合溶液 (0.1 mg Co/ml, 0.1 mg Ni/ml, 0.1 mg Cu/ml, 0.1 mg Pb/ml) を作る。標準混合溶液 0~10 ml を段階的に正しくビーカー (100 ml) に分取し、硝酸 6 ml を加えて蒸発乾固する。塩酸 5 ml を加えて溶解し、以下試料と同様に操作して MIBK 相を標準混合溶液系列とする。

空気-水素フレイムを長吸収管に導入する方法で測定しているが、通常の空気-アセチレンフレイムでも測定可能である。測定波長は、コバルト 242.5 nm, ニッケル 232.0 nm, 鉛 217.0 nm, 銅 324.8 nm を用いる。

なお、MIBK で抽出した後、長時間放置すると見掛けの濃度が減少する元素 (コバルト、ニッケル) があるので、抽出後 12 時間以内に測定する。

1.7.6 ルビジウム, バリウム

試料を過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸で分解し、希塩酸に溶解する。干渉抑制のためカリウムを添加して測定する。

試料 0.2 g を正しくはかり取って白金ざらに移し入れる。過塩素酸 5 ml, 硝酸 3 ml, ふっ化水素酸 10 ml を加えてよく混合する。加熱して蒸発乾固した後、塩酸 (1+1) 5 ml と水約 10 ml を加え、加温して溶解する。冷却後、メスフラスコ (50 ml) に洗い移し、カリウム溶液 (塩化カリウム 57 g を水に溶かして 1000 ml にする。約 30 mg K/ml) 5 ml を加えた後、水で定容とし、後述の標準混合溶液系列と共に吸光度を測定し、検量線よりルビジウム、バリウム含有量を求める。

標準混合溶液系列は次のようにして調製する。ルビジウム標準原液 (1.0 mg Rb/ml) 及びバリウム標準原液 (1.0 mg Ba/ml) のそれぞれ 10 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、水で定容とし、標準混合溶液 (0.1 mg Rb/ml, 0.1 mg Ba/ml) を作る。この 0~20 ml を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、それぞれにカリウム溶液 (約 30 mg K/ml) 10 ml, 塩酸 (1+1) 10 ml を加えた後、水で定容とし、標準混合溶液系列とする。

ルビジウムの定量には空気-アセチレンフレイム、バリウムの定量には亜酸化窒素-アセチレンフレイムを使用する。測定波長は、ルビジウム 780.0 nm, バリウム 553.6 nm を用いる。

1.7.7 ベリリウム, バナジウム

試料を過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸で分解し、希塩酸に溶解する。共存成分による見掛けの吸収を補正するため、標準溶液系列に一定量のアルミニウム、カルシウム、カリウムを添加して定量する。

試料 0.5 g を 1.7.4 で述べた方法で分解し、蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 2.5 ml と水約 10 ml を加え、沸とう点近くまで加温して溶解する。冷却後、メスフラスコ (25 ml) に洗い移し、

水で定容とし、試料溶液とする。後述の標準溶液系列と共に測定し、検量線よりベリリウム及びバナジウムの含有量を求める。

標準混合溶液系列は、次のようにして調製する。ベリリウム (1.0 mg Be/ml) 及びバナジウム (1.0 mg V/ml) の標準原液 10 ml をそれぞれ正しく分取し、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、標準混合溶液 (0.1 mg Be/ml, 0.1 mg V/ml) を作る。この溶液の 0~10 ml を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、それぞれに干渉補正混合溶液 (純度の良い試薬を用いて、アルミニウム 15 mg Al/ml, カルシウム 8 mg Ca/ml, カリウム 8 mg/ml を含む塩酸約 0.3 N の溶液を作る) 10 ml, 塩酸 (1+1) 10 ml を加えた後、水で定容とする。

亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用い、測定波長はベリリウム 234.9 nm, バナジウム 318.4 nm を用いる。

1.7.8 クロム

試料を炭酸アルカリで融解し、温水に溶かした後、希塩酸を添加して試料溶液とする。

試料 0.5 g を正しく白金るつぼ (30 ml) にはかりとり、炭酸アルカリ合剤 (無水炭酸ナトリウム 1+無水炭酸カリウム 1) 3 g を加え、かき混ぜた後、加熱して融解し、900~1000°C で 20~30 分間強熱する。放冷後、融成物を温水でビーカー (100 ml) に移し、塩酸 (1+1) で中和し、過剰に 5 ml を加える。加熱して二酸化炭素を除去した後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。沈殿が生じた場合は、上澄み液を測定に用いる。後述の標準溶液系列と共に吸光度を測定し、検量線よりクロム含有量を求める。

標準溶液系列は、次のようにして調製する。標準クロム(III)原液 (1.0 mg Cr/ml) を正しく 10 倍にうすめて標準クロム溶液 (0.1 mg Cr/ml) を作る。この溶液の 0~50 ml を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、それぞれに炭酸アルカリ合剤 (無水炭酸ナトリウム 1+無水炭酸カリウム 1) 3 g を加え、塩酸 (1+1) を滴加して中和した後、過剰に 5 ml を加え、水で定容とし、標準溶液系列とする。

フレイムは空気-アセチレン、測定波長は 357.9 nm を用いる。

1.7.9 カドミウム

試料を硝酸とふっ化水素酸で分解し、液状陰イオン交換体を用いて共存成分を分離した後定量する山田ら²⁹⁾の方法である。

試料 1 g を正しくはかり取って白金るつぼ (30 ml) に移し入れる。硝酸 10 ml とふっ化水素酸 10 ml を加え、よくかき混ぜた後、赤外線ランプの下で蒸発乾固する。この操作を 3 回繰り返す。硝酸 (1+1) 20 ml を加え、蒸発乾固する。水及び臭化水素酸 (47%) 10 ml でビーカー (50 ml) に洗い移し、蒸発乾固する。臭化水素酸 (0.2 N) 20 ml に溶解して分液漏斗 (100 ml) に洗い移し、液状陰イオン交換体 Amberlite LA-1 キシレン溶液 (5%) 20 ml を加えて 5 分間振り混ぜ、しばらく静置して 2 層に分離し、水相を捨てる。有機相を臭化水素酸 (0.2 N) 20 ml で 2 回洗浄する。次に有機相に過塩素酸 (0.6 N) 20 ml を正しく加え、5 分間振り混ぜてカドミウムを逆抽出し、試料溶液とする。後述の標準溶液系列と共に吸光度を測定し、検量線よりカドミウム含有量を求める。

標準溶液系列は、次のようにして調製する。金属カドミウムを臭化水素酸で溶解し、水を加えて標準カドミウム原液 (1.0 mg Cd/ml) を作り、これを希釈してカドミウム 0.1~0.5 µg を

段階的に含む臭化水素酸溶液 (0.2 N) 20 ml を調製し、以下試料と同様な抽出操作 (臭化水素酸による洗浄は行わなくても良い) を行って作る。

測定波長は 228.8 nm, 空気-水素フレイム, 特殊なリングバーナーを使用しているが, 空気-アセチレンフレイムを用いても定量できる。

1.7.10 す す

試料を過塩素酸, 硝酸, ふっ化水素酸で分解し, 希塩酸に溶解する。溶媒抽出を行って共存成分を分離し, アルゴン-水素フレイムを用いて定量する方法³³⁾である。

試料 0.5 g を 1.7.4 で述べた方法で分解し, 蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 5 ml を加え, 加温して溶解する。冷却後, 分液漏斗 (100 ml) に移し入れ, 過塩素酸 10 ml, 次亜リン酸ナトリウム溶液 (50 w/v %) 0.5 ml, ベンゼン 10 ml, よう化ナトリウム溶液 (5 M) 5 ml を加え, 約 3 分間激しく振り混ぜる。静置して分離し, 水相を捨てる。有機相に過塩素酸 10 ml, 水 5 ml, よう化ナトリウム溶液 (5 M) 1 ml を加え, 約 1 分間振り混ぜて洗浄する。静置して分離し, 水相を捨てる。次に逆抽出溶液 [酸化マグネシウム 0.33 g を塩酸 (1+1) 200 ml に溶解し, 水で希釈して 2 l とする] 10 ml を加え, 約 3 分間激しく振り混ぜ, すずを逆抽出する。水相をビーカー (50 ml) に移し, 時計ざらでふたをし, 沸騰水中に約 15 分間静置して水相に含まれるベンゼンを揮散させる。メスフラスコ (10 ml) に移し入れ, 水で定容とし, 試料溶液とする。後述の標準溶液系列と共に吸光度を測定し, 検量線よりすず含有量を求める。

標準溶液系列は, 次のようにして調製する。標準すず原液 (1.0 mg Sn/ml) を正しく 100 倍に希釈して標準すず溶液 (0.01 mg Sn/ml) を作り, この 0~10 ml を段階的に分液漏斗 (100 ml) に正しく分取し, 以下試料と同様に抽出, 逆抽出操作を行って作製する。試料の分解に用いる酸については, 空試験を行って補正する。

フレイムはアルゴン-水素フレイム, 測定波長は 224.6 nm を用いる。

1.7.11 ひ 素

試料を酸分解した後, 希塩酸に溶解する。よう化カリウム溶液, 塩化第一すず溶液, 亜鉛粉末を加え, ひ素をアルシンとして分離, 捕集し, これをアルゴン-水素フレイムに導入して定量する方法³⁴⁾を述べる。通常の原子吸光分析装置の他に, 微量ひ素定量用の付属装置が必要である。

試料 0.5 g を正しくテフロンビーカー (100 ml) にはかり取り, 過塩素酸 4 ml, 硝酸 3 ml, ふっ化水素酸 8 ml, 過マンガン酸カリウム溶液 (2%) 2 ml を加え, 水浴上で 10~20 分間加温する。この操作で過マンガン酸の紅色が消失している場合は更に追加し, 約 220°C の熱板上に移して乾固近くまで蒸発する。時計ざらでふたをし, 水 6 ml と塩酸 3 ml を加え, 水浴上で 10~20 分間加温して溶解する。この溶液中のひ素量が 10 µg 以下の場合は全部の溶液を, 10 µg 以上の場合は溶液を希釈してその一部を反応容器 (ポリエチレン製, 約 70 ml) に移し入れる。鉄溶液 (塩化第二鉄・6 水塩 24.2 g を塩酸 10 ml を含む水に溶解して 500 ml とする。約 10 mg Fe/ml) 1 ml を加えた後, 25 ml にした場合の塩酸濃度が約 2.4 N になるように塩酸濃度を調節する。よう化カリウム溶液 (40%, 毎週調製) 1 ml, 塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 40 g を塩酸に溶解して 200 ml とする) 2 ml を加え, 水で希釈して全量を約 25 ml にする。約 10 分間静置した後, 亜鉛粉末 [粒径 0.076 mm (200 メッシュ)]

以下] 1.0 g を小型の薬包紙 (10×10 cm の 1/4) に包んで加え、直ちに反応容器とアルシンの捕集装置を連結する。マグネチックスターラーを作動させてかき混ぜ、約 60 秒間反応させてアルシンを捕集する。これを補助アルゴンガスと共にアルゴン-水素フレイムに導入し、ひ素の吸光度を測定し、後述の検量線よりひ素含有量を求める。

検量線は、次のようにして作成する。標準ひ素原液 (1.0 mg As/ml) を正しく 1000 倍に希釈して標準ひ素溶液 (1.0 μg As/ml) を作り、この 0~10 ml を段階的に正しく反応容器に分取して調製する。塩酸 3 ml, 鉄溶液 (約 10 mg Fe/ml) 1 ml を加え、以下試料と同様に操作して吸光度を測定し、検量線を作成する。試料の分解に用いる酸については、空試験を行って値を補正する。

測定波長は 193.7 nm, フレイムはアルゴン-水素フレイムを使用する。ひ素量 0~1.0 μg の場合は 100 mm のフレイムすべてに光束が通過する状態で測定するが、1~10 μg の場合は、バーナーヘッドを回転し (約 30°), 感度を低下させて測定する。測定に用いる反応容器がガラス製の場合は、上記の試料処理法ではふっ素の揮散が十分でないため、アルシンの発生操作において反応容器が侵され、容器からひ素が溶出するおそれがある。ガラス製の反応容器を用いる場合は、試料を硫酸, 硝酸, ふっ化水素酸, 過マンガン酸カリウム溶液で分解し、ふっ素を完全に揮散させた後に測定する³³⁾。

1.7.12 加圧分解容器を用いる多成分の定量方法³⁰⁾

試料を王水とふっ化水素酸で分解し、試料溶液と標準溶液の組成をほぼ等しくして干渉を抑制し、けい素, アルミニウム, チタン, 鉄, カルシウム, マグネシウム, マンガン, カリウム, ナトリウム, コバルト, クロム, 銅, リチウム, ニッケル, 鉛, ストロンチウム, バナジウム, 亜鉛の 18 元素を定量する。一度の試料処理で多成分の定量ができるのが特長である。しかし、すべての成分について、良好な精度を得ることはむずかしい。

試料 0.1 g を正しく分解容器 (第 VII-5 図) にはかり取り、王水 1 ml とふっ化水素酸 6 ml を加え、容器を密封する。良く振り混ぜた後、水浴中に移し、100°C で 30 分間 (一般岩石)

第 VII-5 表 標準溶液の調製方法とフレイム³⁰⁾

主成分	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti
標準物質	金属	CaCO ₃	金属	KCl	金属	金属	NaCl	SiO ₂	TiO ₂
溶媒	HCl	HCl	HCl	H ₂ O	HCl	HCl	H ₂ O	HF	HF
混合標準溶液A	100	100	100	50	50	2	40	350	20
フレイム	N	N	A	A	N	B	A	N	N
微量成分	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Sr	V	Zn
標準物質	金属	金属	金属	LiCl	金属	金属	Sr(NO ₃) ₂	V ₂ O ₅	金属
溶媒	HNO ₃	HCl	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃	HNO ₃	H ₂ O	HCl	HCl
混合標準溶液A	0.2	0.5	0.2	0.1	0.3	0.2	1.0	0.5	0.2
フレイム	B	B	B	B	B	B	N	N	B

混合標準溶液A: μg/ml

フレイム: A; 空気-アセチレン, 標準バーナー

B; 空気-アセチレン, 3 スロットバーナー

N; 亜酸化窒素-アセチレン

ないし 60 分間（分解しにくい岩石）加温して分解する。冷却後、ほう酸 5.6 g と水 20 ml を入れたポリプロピレン容器（125 ml）に移し、よくかき混ぜてふっ化物を溶解する。均質な溶液が得られたら、メスフラスコ（100 ml）に洗い移し、水で定容とした後、ポリプロピレン容器に移す。これを後述の標準混合溶液系列と共に各成分の吸光度を測定し、検量線より各成分の含有量を求める。

標準混合溶液系列は、次のようにして調製する。第 VII-5 表に示した標準物質及び溶媒を用いて各元素の標準原液（1.0 mg/ml）を作る。これらの原液を希釈し、第 VII-5 表に示した標準混合溶液 A を調製する。これを段階的に正しく希釈し、試料溶液と等量の王水、ふっ化水素酸、ほう酸を加え、標準混合溶液系列を作る。

1.8 石灰石の分析方法

1.8.1 鉄、マンガン、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、ストロンチウム

試料を塩酸で分解し、過塩素酸を加えて蒸発乾固した後、希塩酸に溶解して試料溶液にする。石灰石に含まれるカルシウムが、干渉抑制作用を示す。

試料 1.0 g を正しくビーカー（100 ml）にはかり取り、水で湿し、時計ざらで覆って塩酸（1+1）5 ml を徐々に加える。激しい反応が終了したら時計ざらを水洗して取り除き、ビーカー内壁を水洗した後、過塩素酸 5 ml を加えて加熱し、蒸発乾固する。冷後、塩酸（1+1）5 ml 及び水約 20 ml を加えて加温し、可溶性塩を溶解する。濾紙（5 種 B）で濾過し、温水で十分に洗浄する。濾・洗液は、ビーカー（200 ml）に受け、冷却後、メスフラスコ（100 ml）に洗い移し、水で定容とし、試料溶液とする。後述の標準混合溶液系列と共に、各成分の吸光度を測定し、それぞれの検量線から含有量を求める。

標準混合溶液系列は次のようにして調製する。純度の良い（例えば、分光分析用試薬）炭酸カルシウム 1.000 g を数個のビーカー（100 ml）にはかり取り、試料の分解方法と同様に操作して蒸発乾固した後、塩酸（1+1）5 ml を加えて溶解する。これに、鉄、マンガン、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、ストロンチウムの標準原液（各 1.0 mg/ml）の 0~10 ml を段階的に正しく分取して加え、メスフラスコ（100 ml）に洗い移し、水で定容とする。

いずれの元素についてもフレイムは空気-アセチレンを用い、測定波長は、鉄 248.3 nm、マンガン 279.5 nm、マグネシウム 285.2 nm 又は 202.6 nm、ナトリウム 589.0 nm、カリウム 766.5 nm、亜鉛 213.9 nm、ストロンチウム 460.7 nm を用いる。

1.9 リン鉱石の分析方法

1.9.1 アルミニウム、鉄、マグネシウム、ナトリウム、カリウム

試料を過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸で分解し、希塩酸に溶解して試料溶液とする。試料溶液と標準溶液に含まれるカルシウム、リンの濃度をほぼ等しくして干渉を抑制する。

試料 0.5 g を正しく白金ざら（75 ml）にはかり取り、過塩素酸 10 ml、硝酸 2 ml、ふっ化水素酸 5 ml を加え、かき混ぜた後、常温で約 1 時間静置する。これを熱板上に移し、蒸発乾固する。過塩素酸 3 ml を加えて再び蒸発乾固した後、塩酸（1+1）5 ml と水約 20 ml を加え、加温溶解し、放冷後、メスフラスコ（50 ml）に洗い移して水で定容とする。後述の標準混

合溶液系列と共に各成分の吸光度を測定し、検量線より含有量を求める。

標準混合溶液系列は、次のようにして調製する。純度のよい炭酸カルシウム 440 mg とりん酸 (1+9) 1.6 ml を数個のビーカー (50 ml) にはかり取り、過塩素酸 10 ml を加えて蒸発乾固し、塩酸 (1+1) 2 ml と水約 10 ml を加えて溶解し、この溶液にアルミニウム、鉄、マグネシウム、ナトリウム、カリウムの各標準原液 (1.0 mg/ml) の 0~10 ml を段階的に正しく加え、メスフラスコ (50 ml) に洗い移し、標準原液に含まれる塩酸量を考慮し、最終的な塩酸濃度が約 0.6 N となるよう一定量の塩酸を添加した後、水で定容とする。

アルミニウムは亜酸化窒素-アセチレンフレイム、その他の成分は空気-アセチレンフレイムを用い、測定波長は、アルミニウム 309.3 nm、鉄 248.3 nm、マグネシウム 285.2 nm、ナトリウム 589.0 nm 又は 330.2 nm、カリウム 766.5 nm を用いる。

1.10 鉄鉱石の分析方法

JIS M 8204-1971「鉄鉱石の原子吸光分析方法」に基づいた方法を述べる。

1.10.1 アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、コバルト

試料を塩酸と硝酸で分解し、残さをピロ硫酸カリウムで融解して試料溶液とする。各成分の定量範囲は、酸化アルミニウム 0.01~4%、銅、ニッケル、クロム 0.001~0.5%、亜鉛、鉛、ビスマス、コバルト 0.001~0.1% である。

試料 1.0 g をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩酸 20 ml を加えて時計ざらで覆い、ときどき振り混ぜながら水浴上に約 1 時間放置して加温分解する。時計ざらを水洗して除き、硝酸 5 ml を加えてなるべく低温で蒸発乾固する。塩酸 10 ml を加えて同様に乾固した後、塩酸 (1+1) 20 ml を加えて加温し、可溶性塩を溶解する。濾紙 (5 種 B) で濾過し、ビーカーに付着した残さを完全に濾紙上に移し、温塩酸 (1+50) で数回洗浄する。

濾・洗液はビーカー (300 ml) に受け、主液として保存する。残さは濾紙ごと白金るつぼ (30 ml) に移し入れ、乾燥後、低温で灰化する。硫酸 (1+1) で湿し、ふっ化水素酸約 5 ml を加えて加熱し乾固する。これにピロ硫酸カリウム 1.0 g を加え、初めは低温で加熱し、次第に温度を高めて暗赤熱で融解する。

白金るつぼをさきに保存した主液中に浸し、加温して溶解する。白金るつぼを水洗して取り除き、溶液を冷却する。メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とし、これを試料溶液 A とし、後述の標準混合溶液系列と共に各成分の吸光度を測定し、検量線より含有量を求める。

標準混合溶液系列は、次のようにして調製する。純鉄 0.60 g を数個のビーカー (200 ml) にはかり取り、試料と同様に操作して分解し、蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し、これにピロ硫酸カリウム 1.0 g を白金るつぼで溶融し、温水で溶解して加える。更に、アルミニウム標準原液 (1.0 mg Al/ml) の 0~25 ml 及び銅、ニッケル、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、コバルトの標準原液 (各 1.0 mg/ml) の 0~5 ml を段階的に正しく加えた後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。ただし、純鉄中には、亜鉛、銅、ニッケル、クロム、コバルトなどが含まれることがあるので、空試験を行って補正する。

アルミニウムの定量には亜酸化窒素-アセチレンフレイム、その他の成分は空気-アセチレン

フレイムを使用し、測定波長はアルミニウム 309.3 nm 又は 396.2 nm, 銅 324.8 nm, ニッケル 232.0 nm 又は 341.5 nm, クロム 357.9 nm, 亜鉛 213.9 nm, 鉛 283.3 nm 又は 217.0 nm, ビスマス 223.1 nm, コバルト 240.7 nm を用いる.

1.10.2 カルシウム, マグネシウム, マンガン

1.10.1 で調製した試料溶液 A を希釈し, 干渉を抑制するための試薬を添加して試料溶液とする.

1.10.1 で調製した試料溶液 A から 10 ml を正しくメスフラスコ (100 ml) に分取し, 塩酸 (1+1) 10 ml, ストロンチウム溶液^{注1)} (塩化ストロンチウム・6 水塩 61.5 g を水に溶かし, 1000 ml とする. 約 20 mg Sr/ml) 10 ml を加えた後, 水で定容とする. 後述の標準混合溶液系列と共に測定し, 検量線より各成分の含有量を求める.

標準混合溶液系列は, 次のようにして調製する. 純鉄 0.60 g をビーカー (200 ml) にはかり取り, 1.10.1 と同様に操作して分解し, 塩酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し, これにピロ硫酸カリウム 1.0 g を白金るつばで溶融し, 温水で溶解して加える. 冷却後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移し, 水で定容とする. この溶液 10 ml ずつを数個のメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し, 塩酸 (1+1) 10 ml, ストロンチウム溶液 (約 20 mg Sr/ml) 10 ml を加える. これにカルシウム, マグネシウム, マンガンの標準原液 (各 1.0 mg/ml) の 0~5 ml を段階的に正しく分取して加え, 水で定容とする.

空気-アセチレンフレイムを用い, 測定波長はカルシウム 422.7 nm, マグネシウム 285.2 nm, マンガン 279.5 nm を用いる.

注 1) ストロンチウム溶液の代わりにランタン溶液 [酸化ランタン 25 g を塩酸 (1+1) 100 ml に溶解し, 水で希釈して 1000 ml とする] を用いても良い.

1.10.3 チタン, バナジウム

試料は 1.10.1 と同様に分解し, 干渉抑制のためアルミニウム溶液を添加して測定する.

試料 1.0 g をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り, 1.10.1 と同様に操作して分解し, ピロ硫酸カリウムで残さ処理を行って主液に加える. 塩酸 5 ml を加え, 約 40 ml になるまで濃縮する. 冷却後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移し, アルミニウム溶液 [金属アルミニウム 5.0 g を塩酸 (1+1) 100 ml に加温溶解し, 冷却後メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し, 水で定容とする. 5 mg Al/ml] 10 ml を加えた後, 水で定容とする. 後述の標準混合溶液系列と共にチタン, バナジウムの吸光度を測定し, 検量線より含有量を求める.

標準混合溶液系列は, 次のようにして調製する. 純鉄 0.6 g を数個のビーカー (200 ml) にはかり取り, 試料と同様に操作して分解し, これにピロ硫酸カリウム 1.0 g を白金るつばで溶融し, 温水で溶解して加える. 塩酸 5 ml を加えて濃縮し, 冷却後, これにチタン及びバナジウムの標準原液 (各 1.0 mg/ml) の 0~5 ml を段階的に正しく加え, アルミニウム溶液 (5 mg Al/ml) 10 ml を加えた後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移し, 水で定容とする.

亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用い, 測定波長はチタン 364.3 nm 又は 365.3 nm 及びバナジウム 318.4 nm を用いる.

1.10.4 ナトリウム, カリウム

試料は塩酸とふっ化水素酸で分解し, 希過塩素酸に溶解する. 標準混合溶液系列にも一定量の鉄が含まれるようにして測定する.

試料 0.5 g を正しくはかり取って白金ざらに移し入れ, 塩酸 10 ml, ふっ化水素酸 5 ml を加えて加熱分解する. 過塩素酸 10 ml を加えて引き続き加熱蒸発し, 乾固直前まで濃縮する. 冷却後, 過塩素酸 10 ml, 水約 10 ml を加えて加温し, 可溶性塩を溶解する. 冷却後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移し, 水で定容とする. 後述の標準混合溶液系列と共にナトリウム, カリウムの吸光度を測定し, 検量線より含有量を求める.

標準溶液系列は, 次のようにして調製する. 純鉄 0.3 g を数個の白金ざらにはかり取る. 過塩素酸 10 ml を加え, 加温溶解する. 冷却後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移す. ナトリウム及びカリウムの標準原液 (各 1.0 mg/ml) よりそれぞれ 10 ml を正しくメスフラスコ (100 ml) に分取し, 標準混合溶液 (0.1 mg Na, K/ml) を作る. この溶液の 0~40 ml を段階的に正しく分取して上記のメスフラスコ (100 ml) に加えた後, 水で定容とする.

空気-アセチレンフレイムを用い, 測定波長はナトリウム 589.0 nm, カリウム 766.5 nm を用いる.

参 考 文 献

- 1) 武内次夫・鈴木正巳 (1972) 原子吸光分光分析. 南江堂, 315 p.
- 2) SLAVIN, W. (1968) *Atomic Absorption Spectroscopy*. Interscience; 下村 滋・他訳 (1970) 原子吸光分析. 広川書店, 263 p.
- 3) 日本化学会編 (1966) 分析化学の反応と新技術. 実験化学講座続 7, 丸善, p. 421~517.
- 4) 日本分析化学会編 (1967) 炎光・原子吸光分析. 基礎分析化学講座, vol. 18, 共立出版, 73 p.
- 5) 安藤 厚 (1971) フレイム分析・原子吸光分析. 分化, vol. 20, p. 112~123.
- 6) ANGINO, E. E. and BILLINGS, G. K. (1967) *Atomic Absorption Spectrometry in Geology*. Elsevier, 144 p.
- 7) KIRKBRIGHT, G. F. (1971) The application of non-flame atom cells in atomic-absorption and atomic-fluorescence spectroscopy. *Analyst*, vol. 96, p. 609~623.
- 8) MOUNTJOY, W. and WAHLBERG, J. S. (1968) Determination of micro amounts of cesium in geologic materials. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 600-B, B119~122.
- 9) PETERSON, G. (1966) Low-sensitivity analysis for calcium and magnesium. *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 5, p. 117~118.
- 10) 寺島 滋 (1972) 亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用いるけい酸塩の原子吸光分析. 地調月報, vol. 23, p. 287~304.
- 11) RUBESKA, I., SULCEK, Z. and MOLDAN, B. (1967) The determination of silver

- in sulphide minerals by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 37, p. 27~32.
- 12) 寺島 滋 (1976) 炭素管アトマイザー原子吸光法による標準岩石中の微量の銀の定量. 分化, vol. 25, p. 279~281.
 - 13) 豊口徹郎・清水博司 (1967) 原子吸光法による鉱石中の金の定量. 分化, vol. 16, p. 565~569.
 - 14) 一瀬典夫 (1971) 鉱石中の金の原子吸光分析. 分化, vol. 20, p. 660~665.
 - 15) 加藤甲壬・安藤 厚・岸本俊彦 (1972) フレームレス原子吸光分析法による岩石, 土じょう試料中の微量水銀の定量. 分化, vol. 21, p. 1057~1064.
 - 16) LANGMYHR, F. J. and PAUS, P. E. (1968) The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique, Part 1. The analysis of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta*, vol. 43, p. 397~408.
 - 17) BOAR, P. L. and INGRAM, L. K. (1970) The comprehensive analysis of coal ash and silicate rocks by atomic absorption spectrophotometry by a fusion technique. *Analyst*, vol. 95, p. 124~130.
 - 18) 河野隆年 (1971) 原子吸光分析によるスズの定量. 分化, vol. 20, p. 552~557.
 - 19) MOLDAN, B., RUBESKA, I., MIKSOVSKY, M. and HUKA, M. (1970) The determination of tin in geological materials by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 52, p. 91~99.
 - 20) 遠藤芳秀・畑 俊彦・中原悠紀 (1969) 原子吸光分析法による鉄鉱石中の酸化チタン, バナジウム, ニッケル, クロム, 鉛, ビスマスの定量. 分化, vol. 18, p. 833~838.
 - 21) MARKS, J. Y. and WELCHER, G. G. (1970) Interelement interferences in atomic absorption analyses with the nitrous oxide-acetylene flame. *Anal. Chem.*, vol. 42, p. 1033~1040.
 - 22) 遠藤芳秀・畑 俊彦・中原悠紀 (1969) 原子吸光法による鋼中モリブデンの定量. 分化, vol. 18, p. 878~882.
 - 23) BUTLER, L. R. P. and MATHEWS, P. M. (1966) The determination of trace quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, vol. 36, p. 319~327.
 - 24) HARRISON, W. W. (1965) Factors affecting the selection of a cobalt analysis line for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, vol. 37, p. 1168~1169.
 - 25) 寺島 滋 (1971) ケイ酸塩中微量成分の原子吸光分析. 分化, vol. 20, p. 321~326.
 - 26) CHAPMAN, F. W. Jr., MARVIN, G. G. and TYREE, S. Y. Jr. (1949) Volatilization of elements from perchloric and hydrofluoric acid solutions. *Anal. Chem.*, vol. 21, p. 700~701.
 - 27) OMANG, S. H. (1969) A rapid fusion method for decomposition and compre-

- hensive analysis of silicates by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 46, p. 225~230.
- 28) 名倉正人・飯田忠三 (1968) 吸収管法によるケイ酸塩中のコバルト, ニッケル, 鉛および銅の原子吸光分析. 分化, vol. 17, p. 1513~1518.
 - 29) 山田淳郎・飯田忠三・山崎一雄 (1970) リングバーナーを用いる吸収管法と抽出法との併用によるケイ酸塩中のカドミウムの原子吸光分析. 分化, vol. 19, p. 1259~1263.
 - 30) BUCKLEY, D. E. and CRANSTON, R. E. (1971) Atomic absorption analyses of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate. *Chem. Geol.*, vol. 7, p. 273~284.
 - 31) AMOS, M. D. and WILLIS, J. B. (1966) Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, vol. 22, p. 1325~1343.
 - 32) 寺島 滋 (1973) 岩石中のベリリウムおよびバナジウムの原子吸光分析. 分化, vol. 22, p. 1317~1323.
 - 33) 寺島 滋 (1974) 原子吸光法による岩石中のヒ素, アンチモン, スズ, カルシウムの定量. 地調月報, vol. 26, p. 53~70.
 - 34) TERASHIMA, S. (1976) The determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 86, p. 43~51.
 - 35) JIS M 8852 (1972) けい石分析方法.
 - 36) JIS M 8853 (1973) 長石分析方法.
 - 37) JIS M 8854 (1974) 耐火粘土分析方法.
 - 38) JIS M 8855 (1977) ろう石分析方法.

2. けい光 X 線分析法

2.1 序 論

近年, けい光 X 線による分析方法は, 迅速性と再現性の良いことで, 岩石・鉱石などの定性分析・定量分析に利用されることが多くなった。

本章では X 線の性質, けい光 X 線分析装置, 基本操作, 試料の調製法及びけい酸塩岩石の主成分・微量成分の定量方法を述べる。分析装置及び分析操作は分散型装置について述べ, 半導体検出器を用いた非分散型装置などについては割愛した。

なお, 一般的な参考文献及び文献を章末に記載した。

本章の執筆に当っては, 当所地質部 服部 仁技官, 地球化学課 柴田 賢技官, 物理探査部 金谷 弘技官から貴重な助言を頂いた。ここに厚く感謝の意を表する。

2.2 X線の性質

X線は波長が $0.1 \sim 1000 \text{ \AA}$ の電磁波で、次のような性質を示す。① 写真に感光し、② けい光を発生し、③ 気体を電離して電導性とし、④ 可視光線などに不透明な物体を透過する。

また、X線は粒子としての性質を示し、波長 $\lambda (\text{\AA})$ のX線の粒子のエネルギー $E_\lambda (\text{keV}^*)$ は、次式によって示される。

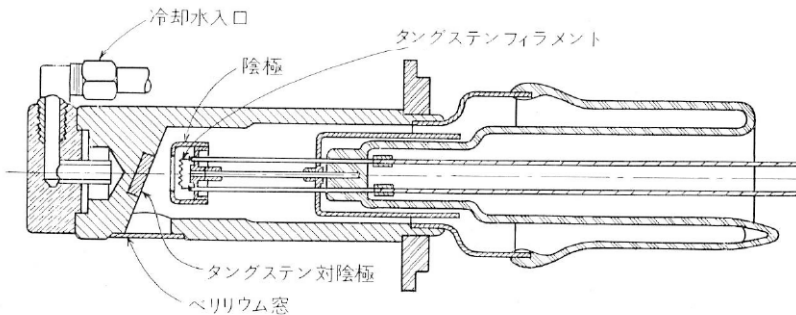
$$E_\lambda (\text{keV}) = \frac{12.40}{\lambda} \dots\dots\dots (2.1)$$

この式から、短波長のX線は長波長のX線より粒子のエネルギーが大きいことが分かる。

けい光X線分析に使用されるX線の波長は通常 $0.2 \sim 15 \text{ \AA}$ で、そのエネルギー範囲は $60 \sim 0.8 \text{ keV}$ である。

2.2.1 X線の発生とX線スペクトル

X線は、電子線、 γ 線などが物質に入射すると発生する。通常はX線管球によって発生したX線を使用する。特にけい光X線分析には高真空の封入型X線管球が用いられている(第VII-6図)。

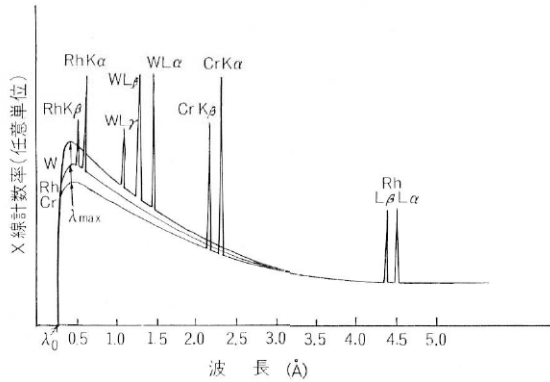


第 VII-6 図 熱陰極X線管球の構造

高真空 ($10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ mmHg}$) のX線管球内で、高電圧を印加した陰極のタングステンフィラメントに電流を流して加熱し、生ずる熱電子流を対陰極(陽極)の金属(タングステン、モリブデンなど)に衝突させてX線を発生させる。このX線を管球の窓(金属ベリリウムの薄い板が用いられる)から外部に放射させて利用する。

このとき発生するX線スペクトルの数例を第VII-7図に示す。これらのスペクトルは、一つの連続スペクトルと、その連続スペクトル内に存在する幾本かの不連続的な線スペクトルから成り立っている。連続スペクトルは、短波長側の λ_0 から長波長側に向かって強度(X線計数率)が次第に増加し、最大強度の波長 λ_{max} になり、以後、強度は次第に減少する。連続スペクトルの短波長側の $\lambda_0 (\text{\AA})$ は短波長端と言われ、対陰極の金属とは関係なく、陰極と陽極(対陰極)間の電圧 $V (\text{kV})$ によって定まり、その値は次式により示される。

* キロエレクトロンボルト、1 kV の電位をもつ電子のエネルギー。



第 VII-7 図 管球からの X 線スペクトル
W, Cr, Rh 管球 50 kV 励起

$$\lambda_0 (\text{\AA}) = \frac{12.40}{V} \dots\dots\dots(2.2)$$

したがって、負荷電圧を上げると波長 λ_0 は短くなる。なお、連続スペクトルの最大強度の波長 λ_{max} は約 $1.5\lambda_0$ である。

線スペクトルは独立したスペクトルで、その波長は対陰極の金属元素によって定まり、元素に固有の線スペクトルであるため、固有 X 線スペクトル又は特性 X 線スペクトルと言われる。

2.2.2 特性 X 線スペクトル

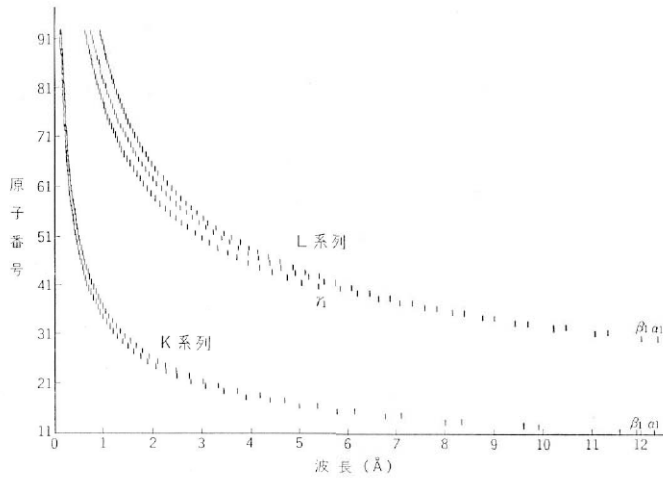
元素が電子線、X 線などで照射されると、元素の原子がこれらの線を吸収して原子殻の内部殻電子 (K 殻, L 殻, M 殻など) を放出して励起される。励起された原子が正常状態にもどるときに生ずるエネルギーを X 線として放射したものが特性 X 線のスペクトルである。原子の励起状態は、内部の殻電子の放出されたものほど、エネルギー準位が高く、それぞれ K, L, M … 準位と言われ、それぞれの励起状態から放射される特性 X 線をそれぞれ K, L, M … 系列特性 X 線と言う。また、K 系列 X 線には K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β_1} , K_{β_2} などが、L 系列線には L_{α_1} , L_{α_2} , L_{β_1} , L_{β_2} , L_{γ_1} などがある。このうち、 K_{α_1} と K_{α_2} は非常に接近しているので、一つのスペクトルと見なして K_{α} で示すことが多い。

なお、 K_{α_1} のように同一系列、同一項で示される特性 X 線の波長については、各元素の原子番号との間に一定の関係があり (モーズリーの法則)、原子番号の小さな元素ほど長波長であり、原子番号の大きい元素ほど短波長である (第 VII-8 図)。

2.2.3 X 線の散乱, 吸収, 透過

X 線が物質に入射すると、その一部は散乱して反射し、一部は物質に吸収され、残りはその物質を透過する。

散乱 X 線には、入射 X 線と同じ波長の X 線と入射 X 線よりわずかに波長の長い X 線がある。前者はレーリー散乱によるもので干渉性があり、後者はコンプトン散乱によるもので散乱方向



第 VII-8 図 波長と原子番号の関係 (モーズリーの法則)

により波長が異なり，干渉を起さない。

X線が物質に吸収されると，物質を構成している元素の特性X線を発生する．この現象を光電吸収，このX線をけい光X線と言う．

X線は物質に入射して透過するとき，散乱及び吸収によって減少する．この減少が広義の吸収によると考えれば，透過するX線は光学上のランベールの吸収法則に従う．すなわち，波長 λ の単色平行X線の強度 I_0 が，厚さ d のある物質を透過して強度 I になったとすれば，次の関係式が成立する．

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \rho d} \dots\dots\dots (2.3)$$

ここに μ はその物質の波長 λ のX線に対する質量吸収係数， ρ はその物質の密度であり， $\mu\rho$ はその物質の厚さ1cmの層の吸収係数でその物質の線吸収係数と言う．もしこの物質が元素 $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ で構成され(化合物又は混合物)，その物質の組成重量比がそれぞれ $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ で，波長 λ のX線に対する質量吸収係数がそれぞれ $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_n$ であるとすれば，この物質の波長 λ のX線に対する質量吸収係数 μ は，

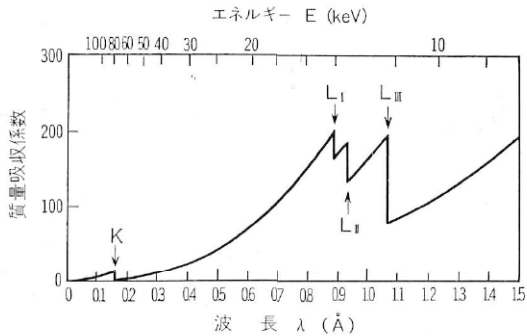
$$\begin{aligned} \mu &= \mu_1 \cdot a_1 + \mu_2 \cdot a_2 + \mu_3 \cdot a_3 + \dots + \mu_n \cdot a_n \\ &= \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot a_i \dots\dots\dots (2.4) \end{aligned}$$

で表わされる．この物質の密度を ρ とすれば，式(2.3)は，

$$\ln(I/I_0) = -d \cdot \rho \cdot \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot a_i \dots\dots\dots (2.5)$$

となる。したがって、構成元素の波長 λ の X 線に対する質量吸収係数が求められていれば、この物質の質量吸収係数を計算で求めることができる。

物質の質量吸収係数は、X 線の波長 λ に伴って変化し、一般に波長が長くなれば増加し、短くなれば減少する。ここに一例として白金の質量吸収係数と X 線の波長 λ との関係を図 VII-9 に示す。この図では X 線の波長が短波長から大きくなるに従い、質量吸収係数も増加



第 VII-9 図 白金の質量吸収係数

するが、数箇所不連続的な点があって大きく減少することが認められる。この不連続点を吸収端と言い、短波長側からそれぞれ K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, … 吸収端と言う。吸収端における質量吸収係数の変化は、元素が吸収端の波長より短い X 線は吸収するが、吸収端より長波長の X 線を急激に吸収しなくなることによるものである。換言すると、吸収端の波長の X 線のエネルギー (式 (2.2) で計算できる) よりも大きいエネルギーの X 線はよく吸収するが、それ以下のエネルギーの X 線は吸収しなくなる。この吸収は、元素の原子が、このエネルギーを吸収して励起されることにより起こり、吸収端の波長は元素によって異なる。この吸収を光电吸収と言い、この吸収を光电吸収係数と言う。

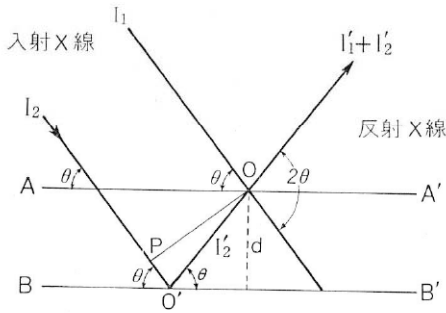
さきに質量吸収係数を μ としたが、これは光电吸収係数 τ と散乱吸収係数 δ の和として示される。

$$\mu = \tau + \delta \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

散乱吸収係数 δ は光电吸収係数 τ に比べて一般に極めて小さく、また、X 線の波長に対して光电吸収係数ほど変化しないので無視できる。しかし、原子番号の小さな元素のとき短波長の X 線に対しては、散乱吸収係数が相対的に大きくなり、無視できない。

2.2.4 X 線の回折・分光

波長 λ の平行 X 線が、結晶の格子面間隔 d の平面結晶に角 θ で入射した時、一定の条件が満たされると角 θ で反射する (第 VII-10 図)。すなわち、結晶格子面の原子でレーリー散乱された X 線の I_1' と、次の結晶格子面のレーリー散乱された X 線の I_2' の位相が同じで重なれば相互に強めあい、反射 X 線を生ずるが、位相が逆だと消滅する。反射 X 線を生ずる現象を X 線の回折と言い、この X 線を回折 X 線と言う。このとき、 I_1' と I_2' の光路の長さの差



第 VII-10 図 回折の原理

$n=1, 2, 3, \dots$ に対応してそれぞれ $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ の角度に回折線を生ずる. $n=1$ の条件にあう角 θ_1 の回折線を 1 次線, $n=2$ のときの回折線を 2 次線, \dots 以下 n のときの回折線を n 次線と言う.

種々の異なった波長からなる平行 X 線が角 θ で入射したときの回折の条件は, n の値の $1, 2, 3, \dots$ に対応して $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ の組合せとなる. すなわち, 一定の入射角 θ のとき, 幾種類かの波長の異なる X 線が回折される. このときの回折線を, $n=1$ のものを 1 次線と言ひ, 以下 2 次線, \dots n 次線と言ふ. このとき, 2 次線の波長は 1 次線の $1/2$ で, n 次線の波長は $1/n$ である. この関係をエネルギー量で表わすと, 同一の回折角 θ では, 2 次線のエネルギーは 1 次線の 2 倍で, n 次線のエネルギーは 1 次線の n 倍である.

回折現象を利用して X 線を分光し, その波長及び強度を測定する装置として X 線分光器 (第 VII-11 図) があり, 結晶の面間隔測定に利用されている. 分光器の構成部分は X 線管球, スリット, 分光結晶及び検出部である. X 線管球から発生した X 線をスリットを通して細い X 線光か平行 X 線として分光結晶に入射する. X 線の入射角 θ に対して反射角 θ の位置に検出器が設置される. 分光結晶は回転できるようになっており, 結晶の角速度の 2 倍の角速度で, 検出器が分光結晶の回転軸を中心として円運動をするように製作されている.

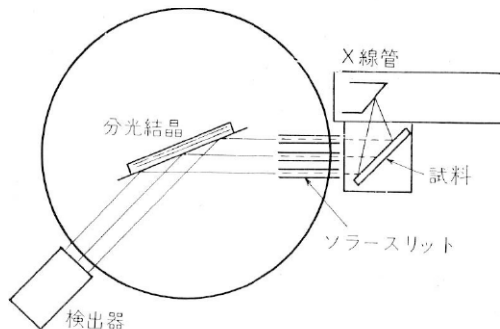
分光結晶は, 通常平面結晶であるが, X 線源が点源であれば湾曲結晶を使用する.

は $2d \sin \theta$ で, この長さが X 線の波長の長さ $\lambda (\text{\AA})$ の整数倍であれば, 2 つの X 線の位相が同じになる. 数式で示すと,

$$n\lambda (\text{\AA}) = 2d (\text{\AA}) \sin \theta \dots\dots\dots (2.7)$$

となる. n は整数で回折の次数と言ひ, この式をブラッグの式と言ふ.

同一波長の X 線と同一平面結晶を用いても, 入射角 θ を変えると回折現象は別の角度で起きる. すなわち, 波長 λ の X 線の回折の次数



第 VII-11 図 平面結晶形分光器

2.2.5 X線の検出・測定

X線の検出は、乾板・フィルムの感光、けい光の発生、気体及び半導体の電離などの現象を利用して行われる。

分光したX線の検出・測定には GM 管、シンチレーション計数管（以下シンチレーション管と言う）とガスフロー比例計数管（以下ガスフロー管と言う）が主として用いられる。

シンチレーション管は、タリウムで活性化したよう化ナトリウム結晶を光電子増倍管に密着させたものである。X線による結晶のけい光を光電子増倍管で微小な脈動電流（以下パルスと言う）とし、これを増幅して計数するものである。主として短波長のX線用に用いられ、不感時間はほぼ 10^{-7} 秒で、発生するパルスの電圧はほぼ入射X線のエネルギーに比例する。

ガスフロー管は、ガスの電離現象を利用してパルスを発生させる比例計数管の一種で、管内には通常 PR ガス（アルゴン9+メタン1）を流して検出・測定を行う。長波長のX線用に用いられ、不感時間はほぼ 10^{-7} 秒で、発生するパルスの電圧はほぼ入射X線のエネルギーに比例し、その分解能はシンチレーション管よりもよい。

これらの計数管からのパルスは適当に増幅された後、パルスの電圧が一定の電圧以上のものを計数する方式（積分方式）、或いはパルスの電圧が下限・上限二つの電圧間に存在するものを計数する方式（微分方式）の何れかの方式によってX線の計数を行い、X線の強度を求める。

なお、最近半導体検出器が非分散型けい光X線装置に用いられている^{1),2)}。

2.3 けい光X線分析の原理と装置

2.3.1 けい光X線分析の原理

試料に短波長のX線を照射すると、試料中の元素は励起されてそれぞれの特性X線を放射する。これらの特性X線を分光結晶により分光して、それぞれの分光角度から特性X線の波長を求める。これらの特性X線の検出により、元素の定性分析を行う。

また特性X線の強度は、試料中の元素の存在率にほぼ比例するので、特性X線強度の測定により定量分析を行う。

2.3.2 けい光X線分析装置の概要

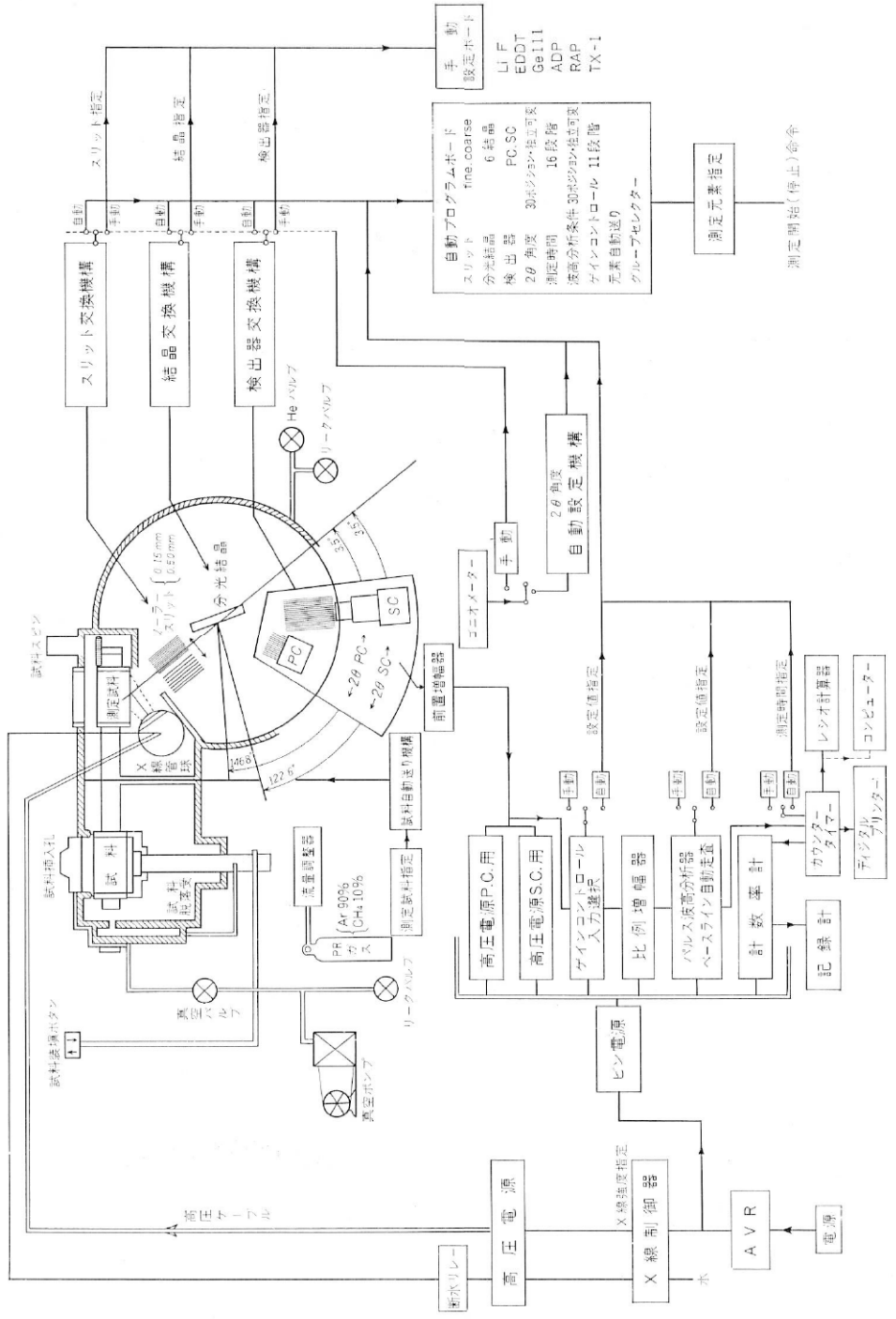
けい光X線分析装置は、① X線発生装置、② 試料室及び分光部、③ 測定・記録部の三つの部分から成っている。このほか、あらかじめ測定条件を調整・設定しておく、自動的に分析を行うプログラム設定装置などが付属するものもある。装置の系統図の一例を第 VII-12 図に示す。

2.3.3 X線発生装置

X線発生装置は、X線を発生するX線管球とその電源部から成っている。X線管球及び電源部は強く発熱するため、冷却する必要がある、特にX線管球は水冷する。

1) X線管球 けい光X線分析用の管球には、高真空の封入管（第 VII-6 図参照）が通常使用されている。X線管球の最高電圧及び最大負荷は定まっており、最高電圧は通常 60 kV で、最大負荷は 1.5~3.0 kW であって、大きい方が望ましい。

X線の射出する窓には、X線吸収の少ないベリリウムの薄い板が用いられている。



第 VII-12 図 自動けい光 X 線分析装置系統図の一例

管球には、タングステン、クロム、ロジウム、金、モリブデンなどを対陰極に使用したものがあり、分析元素によって使い分ける。分析元素を効率よく励起するためには、元素のけい光 X 線に対応する吸収端よりやや短波長 (0.2 \AA ぐらい) の特性 X 線を生ずる金属を対陰極とした管球が最適で、吸収端より長波長の金属は励起が悪い。例えば、クロム対陰極管球 (以下クロム管球と言う) は、クロム K_{α} 線 (2.291 \AA) によってチタン (K 吸収端 2.497 \AA , 原子番号 22) より原子番号の小さな元素の分析に適し、ロジウム対陰極管球 (以下ロジウム管球と言う) は、軽元素をロジウムの L 系列 X 線 (L_{α_1} 4.597 \AA , L_{β_1} 4.374 \AA , L_{γ_1} 3.944 \AA など) によって励起するので、塩素 (K 吸収端 4.397 \AA , 原子番号 17) よりも原子番号の小さな軽元素の分析に適している。なお、対陰極元素の特性 X 線が、分析元素のけい光 X 線と重なるときは、この管球は使用できない。

2) 電源部 電源部は X 線管球のフィラメントの加熱に必要な低電圧と、電子の加速に必要な高電圧を発生する。高電圧電源は直流平滑回路が通常使用されている。

高電圧電源の安定度は、励起 X 線電圧、電流に影響を及ぼし分析精度に直接関係するので、高電圧の変動は 0.01% 程度以下であることが望ましい。電源部の発生高電圧は通常 60 kV 以上であり、励起電流の最大値は最大負荷で定まるが、通常 $60 \sim 80 \text{ mA}$ である。

X 線管球の破損防止のために、過大電圧、過少電圧、過電流、サージ (電流の動揺)、冷却水の供給停止などの場合にはリレーが作動して、自動的に電源が切れるように製作されているものが多い。

2.3.4 試料室及び分光部

1) 試料室 試料室は通常数個の試料を保持するように製作され、試料は回転によって順次測定位置 (励起 X 線の照射を受け、けい光 X 線を発生する位置) に移動するようになっている。測定位置は X 線管球の窓にできるだけ近く位置し、強い X 線で照射されるように製作されている。

X 線の照射方式には、水平に保たれた試料の上方から X 線を照射する上面照射と、下方から照射する底面照射の 2 方式がある。

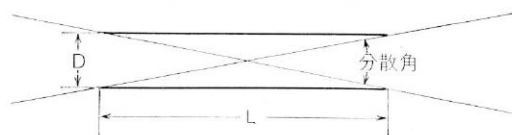
試料室は通常真空に保つ必要があるが、試料を直接出し入れすると真空が破れる。試料室の真空を破らずに試料を交換するために小試料室を設け、小試料室に試料を入れて小試料室を真空とし、ここから試料を試料室に送り込む。

なお、測定位置に置かれた試料の表面に励起 X 線を均一に照射させるため、試料を一定の速度で回転させる装置 (スピン装置) があり、定量分析に用いる。

2) 分光部 分光部はコリメーター (ソーラースリット) 2 個、分光結晶とそれを保持する回転台及び通路部からなる。この部分は、測定試料から放射された X 線が最初のコリメーターを通過して分光結晶で分光され、分光された特定波長の X 線が第 2 のコリメーターを通過して検出器に達するように設計されている (2.2.4 参照)。すなわち、分光結晶の回転に伴って、結晶に角 θ で入射する X 線に対し、角 2θ の線上に回折する X 線を検出するために第 2 のコリメーターと検出器 (二つの検出器のうちの一つ) が来るようになっている。

X 線の通路は長波長の X 線の空気による吸収を減少させるために、真空にしたり、ヘリウムガスを通して空気を置換できるようになっている。

コリメーターは、試料からの X 線をほとんど平行な X 線とするスリットの一種で、薄い金属



第 VII-13 図 コリメーターの分散角

板を等間隔に平行に並べたものである。これを通過する X 線が作る最も大きな角を分散角と言う（第 VII-13 図）。分散角の小さなものほど分解能はよくなるが、X 線強度は減少する。一般にコリメーターは分散角が 2.0° 、 0.15° 程度の 2 種類が使用されているが、短波長の X 線には分散角の小さいもの（精）を、長波長の X 線には分散角の大きいもの（粗）を使用する。

ブラッグの式 (2.7) を用いると、分光結晶の面間隔 $2d$ と検出器の走査角 2θ （シンチレーション管では $5\sim 120^\circ$ 、ガスフロー管では $5\sim 145^\circ$ ）から、一つの結晶の分光できる波長範囲が定まる。けい光 X 線分析に通常使用されている結晶とその面間隔、反射性能などを第 VII-6 表に示す。

2.3.5 測定・記録部

測定・記録部は分光された X 線を検出し、その強度を測定・記録する部分である。検出器、前置増幅器、比例増幅器、波高分析器、計数測定器（スケラー）、計数率計（レートメーター）、タイマーなどから構成される電子回路部を主体とし、記録計、プリンターなどが付属している。

検出器にはガスフロー管とシンチレーション管の 2 種類がある。ガスフロー管は、密閉した分光部内において長波長の X 線を検出・測定するのに利用される。ガスフロー管は入射 X 線が通過しやすいように、入射窓に薄いマイラー膜（厚さ $1\sim 4\ \mu\text{m}$ ）を使用するが、薄い膜ほど長波長の X 線は通りやすく、検出感度はよいが破損しやすい。なお、ガスフロー管には、測定中に PR ガスを一定の流速で流す。

シンチレーション管は、分光部外において試料室から外部に照射する X 線を受け、短波長の X 線を検出・測定するのに使用される。

この二つの検出器のいずれからでも、検出された X 線はパルスを生じる、このパルスの電圧を前置増幅器及び比例増幅器によって適当に増幅し、 $0\sim 100\ \text{V}$ のパルスとして波高分析器に入れる。このパルスは、通常設定された条件の下では入射 X 線のエネルギーに比例する電圧を示す。

波高分析器は、入力パルスをパルス電圧の大きさによって選別して出力とする装置で、下限電圧以下のパルス、上限電圧以上のパルスを切り捨てることができる。下限以下のパルスの切り捨てるにより、低電圧のノイズなどを切り捨てる積分方式と、上限以上のパルスも切り捨てる微分方式の二つの選別方式が行われ、一般に短波長の X 線には積分方式が、長波長の X 線には微分方式が行われる。

波高分析器からの出力パルスは、レートメーター又はタイマーとスケラーにより、X 線強度として測定され、毎秒当りのカウント数 (cps) として示される。

記録部は記録計により X 線強度を記録し、またプリンターによってカウント数などをプリン

第VII-6表 主な分光結晶の特性

結晶名	略称	化学式	反射面	面間隔 (2d, Å)	分光範囲 (Å)*	K系元素	L系元素	分解能	反射強度	備考
トパズ	—	Al ₂ SiO ₄ (F, OH) ₂	303	2.712	0.236~2.59	Yb~V	Ce以上**	特に高	中	
ふっ化リチウム	—	LiF	220	2.848	0.248~2.72	Er~V	La "	特に高	高	
"	—	"	200	4.027	0.351~3.84	Ce~K	In "	高	特に高	一般に使用
塩化ナトリウム	—	NaCl	200	5.641	0.492~5.38	In~S	Ru "	高	特に高	
けい素	—	Si	111	6.271	0.547~5.98	Ag~S	Nb "	高	高	2次回折なし
ゲルマニウム	—	Ge	111	6.532	0.569~6.23	Pd~P	Zr "	高	高	2次回折なし
インジウム-アンチモン	TX-1	In-Sb	111	7.481	0.652~7.13	Mo~Si	Sr "	高	高	2次回折弱 Siに最適
ペンタエリトリトール	PET	C(CH ₂ OH) ₄	002	8.742	0.762~8.34	Zr~Al	Rb "	低	高	熱膨張大
エチレンジアミンD酒石酸	EDDT	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂ ·C ₄ O ₆ H ₄	020	8.808	0.768~8.40	Zr~Al	Br "	中	中	軽元素一般に 使用
りん酸二水素アンモニウム	ADP	NH ₄ H ₂ PO ₄	101	10.642	0.927~10.15	Mg~Br	As~Pa	特に高	低	Mg用
フタル酸水素ルビジウム	RAP	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (COOH)(COORb)	10 $\bar{1}$ 0	26.12	2.32~25.40	V~O	V~Nd	中	中	Na, F用
フタル酸水素カリウム	KAP	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (COOH)(COOK)	10 $\bar{1}$ 0	26.63	2.32~25.40	V~O	V~Nd	高	中	Na, F用

* 結晶の回転範囲 (2θ) は 10~145°

** 原子番号の大きい元素

トする。また、分光結晶の回転と記録計を連動させると、分光結晶の回転により測定X線の波長が次第に変化し、記録紙上に分光角度とそれに対応するX線強度がチャートとして記録され、定性分析、半定量分析に利用される。

2.4 基本操作

2.4.1 試料

けい光X線分析には種々の試料が用いられる。ここでは岩石・鉱石などの固体試料及び水などの液体試料について概略を述べる。

固体試料が塊状の場合、すなわち鉄鋼、合金などのように内部空間がなく、均質である場合は、測定用試料ホルダーに入る大きさに切断し、一次X線照射面を十分に研磨して用いる。しかし、岩石や鉱石のように不均質なものでは、通常微粉碎して粒度をそろえ均質とした粉末試料として用いる。

粉末試料は、定性分析ではそのままか、又は粘着テープに付着させて測定することもあるが、定量分析には加圧・成型してペレットにするか、融解してガラス円板を作製する(2.5, 2.6.1 3), 2.6.2 2), 2.6.3 2) 参照)。湿分の多い粉末試料は 105~110°C で乾燥して用いる^{注1)}。

液体試料はマイラー膜で照射面を形成させ、この膜面を補強した液体試料ホルダーを使用して測定する。

液体試料は均質で、固体試料に比べてマトリックスによる吸収・強調効果も少ない。試料の濃縮・希釈及び標準物質の添加が容易である。ただ、真空中で分析を行う場合には、密閉型の試料ホルダーを用いなければならない。液体試料では主として鉄より原子番号の大きい元素が分析されている。

また、粉末試料を酸分解・アルカリ融解などの操作により溶液として試料とする方法もあり、鉱石中のイットリウム分析など^{2*)}に利用されている。

更に、液体試料を蒸発乾固して粉末としたり、分析元素を有機試薬で沈殿・抽出したり^{6,7)}、分析元素をイオン交換樹脂に吸着させたりして測定試料を作製する方法も行われている。

注 1) 揮散性の元素は加熱により揮散するので注意する。

2.4.2 測定

試料の測定条件を次に述べる。

1) X線管球による励起 2.3.3 の項で述べたように分析元素によって使用管球の励起効率が異なる。バナジウム(原子番号 23)以上の重元素の励起にはタングステン管球が、チタン(原子番号 22)以下の軽元素の分析にはクロム管球が、重元素・軽元素を共に測定するときはロジウム管球が良い(ただし、カリウムから亜鉛までは励起効率は良くない)。X線管球への励起電圧と励起電流はどちらも大きい方がよいが、原理的に重元素にはX線管球への励起電圧を高くした方がよい。また、重元素をマトリックスとする軽元素の測定には励起電圧を低めにして、励起電流を増加した方がよい。これは重元素のけい光X線がバックグラウンドを高めたり、マトリックス効果を起こすのを防ぐためである。なお、分析元素の励起電圧は吸収端と式(2.1)から計算でき、式(2.2)などから連続X線の最大強度の波長 λ_{\max} が計算できるので、

分析元素の最適な励起電圧及び同時に励起される元素が推定できる。

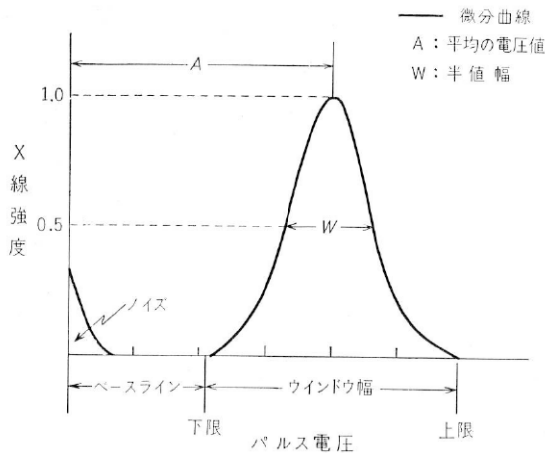
2) 分光部 分光部の測定条件にはコリメーター、分光結晶の選択がある。コリメーターは重元素に対しては分解能の良いものを、軽元素に対しては分解能が悪くてもけい光X線強度の大きいものを用いる。ただし、軽元素でも妨害線のある場合は、分解能の良いものを用いる。

3) 検出器 一般にはチタンより軽元素にはガスフロー管を、重元素にはシンチレーション管を使用しているが、鉄まではガスフロー管の方が計数効率が良い。しかし、鉄、マンガンなどのけい光X線をガスフロー管で測定するときは、その一部が低いエネルギーのパルス（エスケープピーク）として現われるので波高分析の条件は注意しなければならない。

なお、検出器に加える高電圧は最初十分に調節した後は、変更しない方がよい。

4) 電子回路 ガスフロー管及びシンチレーション管から発生するパルスを前置増幅器及び比例増幅器で増幅し、波高分析する必要がある。通常、波高分析器は 0~100 V の範囲で作動するので増幅度を適当に調節し、増幅したパルスの電圧が 40~60 V になるようにする。

波高分析装置では波高分析により、一定の下限から上限までの電圧のパルスを選択するが、この下限と上限を決定する前に、分析元素の特性X線のパルス電圧の分布を調べる。これには、小さい電圧幅 (0.5~1.0 V) の区間 (ウィンドウ) を設定して、この区間内のパルスをレートメーターで測定する。初めに下限を 0 V に設定してから自動的に下限を上昇させ、レートメーターの変化を記録計で記録する。これにより微分波高分布曲線 (第 VII-14 図) が得られる。



第 VII-14 図 波高分析器による微分曲線

この図で、下方のノイズを切り、下限から上限までの区間を選択すればよいことが分かる。なお、この方式を微分方式と言い、上限を設定せずに測定する方式を積分方式と言う。積分方式では高次の回折線が混入するおそれがある。

計数回路には、パルスの数を計数する回路と、パルスの数をレートメーターで示す回路の二つがある。定性分析にはレートメーターを記録計と連動して使用し、定量分析には計数器とプリンターを連動して使用する。

計数器の使用には、一定時間中の、パルスの数（カウント）を測定する定時法と、一定数のパルスを得るに必要な時間を測定する定数法がある。一般には定時法が行われる。

X線の強度の測定では、放射能の測定と全く同様に統計的な点が問題となる。すなわち、X線の発生や回折の現象は統計的な法則に従って起こるので、測定するX線強度も一定でなく、統計的にばらつきが起こり、変動する。いま、X線強度を測定して、 T 秒間に N カウントを測定したとすると、このカウント数は $N \pm \sqrt{N}$ の間にあることになり、この強度の変動率を σ_x とすると、

$$\sigma_x (\%) = \frac{\sqrt{N}}{N} \times 100 = \frac{100}{\sqrt{N}} \dots\dots\dots (2.8)$$

となる。したがって N が大きければ問題ないが、 N が 10000 カウントでは 1%、それ以下では σ_x は 1% 以上となる。 σ_x を小さくするためには、 N を大きくすればよいが、それには時間 T が長くなり、装置の安定性などの問題が出てくる。この点は低いX線強度の測定で特に問題となる。

また、高い強度のX線の測定では、2.2.3 に述べた検出器の不感時間による数え落とし及びその他の電子回路による数え落としを生ずる。検出器によっては 50000 cps 以上では補正の必要が起こるので、考慮する必要がある。定量分析では励起電流、又は励起電圧を減少させて測定を行う必要がある。

2.4.3 定性分析

1) 測定方法 チタン（原子番号 22）より原子番号の大きい元素の定性分析には、通常ふっ化リチウムを分光結晶、シンチレーション管を検出器として用いる。けい素（原子番号 14）からチタンまでの元素には EDDT を分光結晶、ガスフロー管を検出器として用い、真空通路で定性分析を行う。

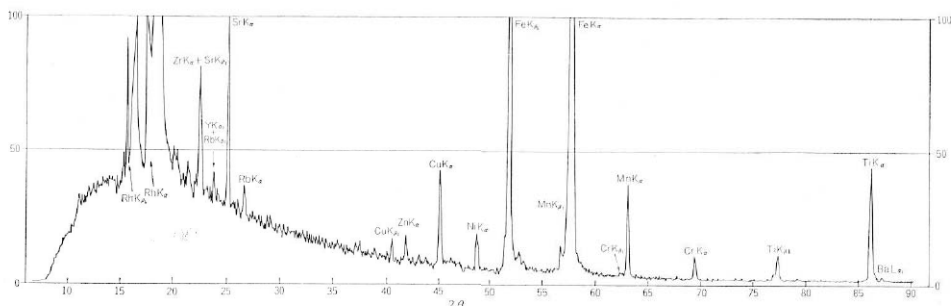
測定の初めに、使用する分光結晶の測定範囲内にある原子番号の小さな元素を主成分とする試料を用いて、その元素の特性X線の波高分析を行い、ノイズの入らないように波高分析器の条件を設定する。

ふっ化リチウムの分光結晶を用いる場合は 50 kV, 30 mA 程度で X 線管球を励起し、回折角 (2θ) で 10~90° 付近までを走査する。回転角速度 ($2\theta/\text{分}$) は毎分 2~8° で、記録計の記録紙送り速度は 1° 当り 10~20 mm になるように調節する。レートメーターのフルスケールは 2000 又は 5000 cps とし、時定数は回転角速度が速ければ 0.5 秒、遅ければ 1~2 秒とする。この条件で、パノラックで成型した試料 (2.6.3 参照) を用いると、岩石では 0.01% 以上存在する元素は大体検出でき、0.001% まで検出できる元素もある (第 VII-15 図)。

EDDT の分光結晶を用いる場合も、同様の励起条件で回折角 (2θ) 30~120° 付近までを走査する。この場合、波高分析は微分方式を用いる。

アルミニウム、マグネシウム、ナトリウムは、2.6.1 3) 第 VII-7 表の測定条件で分析元素の回折角の付近を走査して分析することが多い。

どの場合も空試験用試料（岩石の場合は、二酸化けい素とバインダーのみの試料）を用いて空試験を行う。



第 VII-15 図 JB-1 (付録 9.3 参照) の定性チャート

Rh 管球 励起電圧・電流 45 kV・25 mA, 走査速度 毎分 2°, 検出器 シンチレーション管, フルスケール 10,000 カウント/秒, 分光結晶 ふっ化リチウム, スリット 細

2) 判定 走査によりチャートから現われた元素を読み取る。最初に空試験のチャートにより管球からの X 線などのピークを除く。次にスペクトル表 (結晶と分光角度で示してある)⁹⁾により、ピークの角度 (2θ) から現われたピークの元素を求める。このとき、① 同じ系列では原子番号の大きな元素は低角度側にピークが現われること、② K 系列では通常 K_{α} 線と K_{β} 線が組になって現われ、 K_{α} 線は K_{β} 線より強度が強く、高角度側に現われること、③ L 系列では L_{α_1} , L_{β_1} , L_{γ_1} など数本の線が高角度から低角度の方に現われることなどを利用して現われたピークの元素を判定する (第 VII-15 図参照)。K 系列の特性 X 線の相対強度の概略の値は K_{α_1} を 100 とすれば K_{α_2} は 50 (したがって K_{α} は 150), K_{β_1} は 15 である。L 系列の特性 X 線の相対強度の概略の値は L_{α_1} を 100 とすれば、 L_{α_2} は 10, L_{β_1} は 80, L_{β_2} は 60, L_{γ_1} は 40 である。

一つのピークが 2 種類の元素から生ずるとき、例えばストロンチウムの K_{β_1} 線 (LiF で 22.42°) とジルコニウムの K_{α} 線 (LiF で 22.57°) のときは、それぞれ別の線によって存在を判定する。L 系列の線についても同じようにして判定する。なお、強度の強い線が重なり合っているような場合には、同一結晶で波高条件を変えて二次線の位置を走査して分離させることができる。

また、試料の主成分が軽元素のときは、大きいピークのコンプトン散乱により幅の広いピークを生ずることがあるので注意を要する。

微量成分の検出の場合は走査速度を遅くし、レートメーターのフルスケールを 1000~200 cps に、時定数を 2 秒又は 5 秒として走査する。

2.4.4 定量分析

1) 方法の概要 分析元素のけい光 X 線の実強度 (バックグラウンドを減じた強度) は、測定条件が同一ならば原則的に分析元素の含有率に比例すると考えられる。しかし、実際にはけい光 X 線の実強度は、分析元素の含有量、入射 X 線角、けい光 X 線の取り出し角、試料の励起 X 線の質量吸収係数とけい光 X 線の質量吸収係数、試料の厚さと密度などによって影響を受ける。このほか、試料中の他元素による強調効果^{注2)}を受けることもある。

これらの影響を防ぐために、種々の定量方法が考えられている。以下にこれらの方法を述べる。

(i) 標準試料比較法 分析試料とほぼ組成の同じ試料群を用いて測定試料を作製してけい光X線強度を測定し、分析元素の含有率とけい光X線強度の関係線を作成して検量線とし、定量分析を行う。けい酸塩の主成分の分析には、この方法を適用することが多い(2.6.1, 2.6.2 参照)。

(ii) 内標準法 分析元素のけい光X線の波長に近い波長の特性X線を有する標準元素(内標準元素)^{注3)}を含む均質物質の一定量を、分析試料及び標準試料群に加えて測定試料を作製し、けい光X線の実強度と内標準元素の特性X線の実強度を測定して強度比を求める。標準試料群の分析元素含有率と強度比から検量線を作成し、分析試料の強度比から定量を行う^{3),9)}。この方法はイットリウム、トリウム、ウランなどの定量に用いられる。

(iii) 散乱X線による補正法 測定試料による散乱X線強度(バックグラウンドのX線強度)を標準として定量分析を行うことがある(2.6.3 2) 参照)^{10),11)}。通常1.5 Åより短波長の元素の分析に用いられる。なお、X線管球からの特性X線の測定試料によるコンプトン散乱X線強度を標準とすることもある。

(iv) 添加法 分析試料に、分析元素を含む物質を段階的に加えた測定試料系列を作製し、X線強度の変化を求め、定量分析を行う。この方法は分析成分含有率とけい光X線実強度との関係線が直線であり、原点を通る場合に適用できる。添加物質中の分析元素は、分析試料中の元素と存在状態が類似していることが望ましい。

(v) 希釈法 分析試料から、希釈剤(例えば溶液の場合は水、塗料、固体の場合は炭酸ストロンチウムなど)の希釈率を変化させた数個の測定試料を作製し、けい光X線強度を測定して、希釈率とけい光X線強度から補正を行い、標準試料の値と比較して定量を行う^{5),12)}。

(vi) 重吸収剤添加法 融解法などによる測定試料作製の場合、ランタン、バリウムなどの吸収係数の大きい元素を含む試薬を加えて質量吸収係数を増加させ、強調効果の影響を減少させ、吸収係数を定数に近くさせて、吸収効果を一定にさせる。けい酸塩の四ほう酸リチウム融解法に酸化ランタンの添加が行われている。

これらの分析方法中、(iv)、(v)は一つの分析試料に対し数個の測定試料を作製するので、ルーチン分析にはあまり用いられない。

なお、成分組成から計算により補正を行う方法もある。

注 2) 測定試料中に分析元素のけい光X線の吸収端よりやや短波長のけい光X線を生ずる元素が多く含まれると、分析元素はこのけい光X線を吸収して、自体のけい光X線を発生するため、けい光X線強度が増加する。例えば、クロム鉄鉱中のクロムは、鉄のけい光X線により通常より高いけい光X線強度を示す。

3) 内標準元素の特性X線の吸収端が分析元素の吸収端の波長に近く、相互に吸収、強調効果がないことを確かめておく。

2) 測定 分析元素のけい光X線強度は、2.4.2の方法で測定を行う。このとき、必要とする精度に合わせて測定時間又は計数値を定める。実際にはバックグラウンドの測定誤差を考慮の必要があり、これは特に少量、微量の元素の分析に重要である。通常は重元素の測定に10~40秒、軽元素の測定に40~100秒をかける。なお、装置による測定変動の影響を除去し、またチェックするため、標準測定試料を平行して測定する。この場合、標準試料のけい光X線

強度比で、分析試料のけい光X線強度を示すことが多い。

3) けい光X線強度の補正 けい光X線強度は、理論的には実強度であるが、実際は総強度として求められる。したがってバックグラウンドを差し引いて、実強度を求める(2.6.1 3)参照)。

吸収効果の補正については散乱X線による補正法がある(2.6.3 4)参照)。この方法は鉍石中のニッケルや銅の定量にも利用されている¹⁰⁾。

けい光X線が重複して妨害する場合は、他の波長のけい光X線を利用する方法もあるが、分析元素のみを含む測定試料と妨害元素のみを含む測定試料を作製して補正する方法(2.6.3 5)参照)も行われている。

2.5 試料調製法

けい光X線分析には固体又は液体の試料を用いるが、ここでは固体試料の調製法のうち粉末加圧成型法及び融解法について述べる。

粉末加圧成型法は融解法に比較して試料の作製が簡単でけい光X線強度も強いが、鉍物効果^{注4)}、粒度効果、マトリックス効果などの影響を受けやすい。しかし、微量成分の定量にはできるだけ高い感度で分析するために、主として粉末加圧成型法が用いられる。

融解法は、試料が均質で鉍物、粒度の影響がなくなるが、希釈率が大きくなるに従って、少量、微量成分のけい光X線強度は弱くなる。

けい光X線分析で精度よく定量するためには、試料の調製方法が重要なので、個々の試料について具体的な調製方法を述べる。

注 4) 鉍物の組成による吸収効果、強調効果などである。

2.5.1 粉末加圧成型法

粉末加圧成型法(以下ペレット法と言う)は一般に粉末試料をそのままか、又はバインダーと混合した後、加圧成型する方法で、比較的迅速、容易な試料調製方法である。

試料のみで成型しにくい場合はバインダーを用いる。バインダーにはほう酸、四ほう酸リチウム、でんぷん、セルローズ粉末¹⁴⁻¹⁶⁾、ポリエステル粉末(例えば、パノラック、大日本インキ化学社製、BA-223)^{11,17,18)}、パラフィン¹⁹⁾などがある。

ペレット法は、主成分、微量成分のいずれの定量にも用いるが、測定成分の含有量によって、作製方法が異なるので分けて記述する。

1) 主成分定量用ペレットの作製 試料の粒度分布に差があるとけい光X線強度が異なり、正確な定量が行えない場合がある。粒度とけい光X線強度との関係の一例を次に述べる。

岩石試料(花こうせん緑岩)について粒径の大きな物が多い場合〔粒径 0.074 mm (200 メッシュ)以上 78%、それ以下 22%〕と粒径の大きな物が少ない場合(粒径 0.074 mm 以上 29%、それ以下 71%)とを比較すると、前者は後者より鉄、マンガン、チタンのけい光X線強度が高く、カルシウム、カリウム、りん、けい素、アルミニウムのけい光X線強度が低い。

けい光X線強度の再現性は試料の粒度が小さいほどよい²⁰⁾。しかし、同種試料の場合は、

多少粗くても粒度分布が同じように調製されているときはかなり再現性がよい²¹⁾。各試料ごとに粒度分布を求めることは不可能なので、あらかじめ岩石の種類によって粉碎時間と粒度分布との関係を求めておく必要がある。また、粉碎機によっては長時間粉碎しても目的とする粒度が得られない場合があり、このような場合は一度ふるいを通して分離した後、更に粉碎を行うか、又は異なった粉碎機による二段階粉碎が有効である²²⁾。

試料にバインダーを加え、タングステンカーバイト製容器を用い、混合粉碎を行うと試料のみの粉碎に比べ、タングステンの混入が少なく、岩石の主成分のペレット作製用試料として使用できる。

加圧成型する場合はアルミニウム、銅、塩化ビニールなどのリングを外わくにして鋼鉄製加圧板（以下加圧板）上に置き、この中に粉末試料を入れ、更に別の加圧板をその上に置いて1300~2000 kg/cm²の圧力で成型する。

2) 微量成分用ペレットの作製 微量成分をできるだけ高い感度で分析するためには、バインダーを加えることなく加圧成型する方法²³⁾が優れており、窯業原料などの分析にはこの方法が用いられている。しかし、水分含有量の少ない花こう岩類などでは固まりにくい¹¹⁾。このためけい酸塩岩石の分析ではバインダーを加えて混合し、加圧成型する方法が用いられている。バインダーの添加量は試料の10~100%量である。

塩素、硫黄の定量には、バインダーにセルローズ粉末を用いるよりもパノラックを用いた方が混合操作が簡単で保存性も良い¹⁷⁾。岩石粉末試料とパノラックの等量混合物2~4gを用いてペレットを作製した場合、ペレットの厚さは1.70~3.05 mmとなるが、塩素、硫黄のX線強度はほとんど変化しない¹⁷⁾。試料の粒度が細くなるに従ってX線強度が減少する傾向を示すので、粉末試料の粒度は一致させる必要がある。

2.5.2 融 解 法

ペレット法を用いた場合に生ずる種々の効果の影響を取り除いて均一試料とするには、試料を融解剤と共に融解してガラス円板を作る方法と、融成物を更に微粉碎して加圧成形する方法とがある。後者の方法は、融成物の微粉碎過程において飛散損失や汚染に十分に気を付けなければならず、操作も繁雑となるのであまり利用されていない。ここでは、主に融解法について述べる。

ガラス円板は、均質であり、取り扱い上多少の衝撃に耐え（できれば取り扱い中、過って落下しても破損しないような堅固なものが望ましい）、かつ測定時の熱に対しても安定であることが必要である。また、検量線用やチェック用標準試料などのガラス円板は、繰り返し使用できるのが望ましい。これらの諸条件を満たすガラス円板を作製するには、融解剤の種類、希釈率、冷却条件など、それぞれ分析試料に適した操作を選択する必要がある。

1) 融解剤 一般にけい酸塩岩石のけい光X線分析では、酸化ナトリウムや酸化カリウムを定量するため、融解剤には、リチウム塩、例えば、炭酸リチウム (Li₂CO₃, 融点 618°C)、メタほう酸リチウム (LiBO₂, 融点 845°C)、四ほう酸リチウム (Li₂B₄O₇, 融点 920°C) が用いられる。酸化ナトリウムを定量しない場合には、四ほう酸ナトリウム (Na₂B₄O₇, 融点 741°C)、メタりん酸ナトリウム (NaPO₃, 融点 300°C) などを用いることもある。

これらの融解剤の中で、最もよく用いられるのは四ほう酸リチウムである。四ほう酸リチウムは、四ほう酸ナトリウムに比べてマグネシウム、カルシウム、けい素など軽元素のけい光X

線に対する吸収が少なく、ガラス円板も堅固で、保存性も非常によい。しかし、融点が高いため、融解温度が 1000°C 程度では融成物の粘性が大きくなり、融解中の振り混ぜ操作が完全にできなかつたり、また、ガラス円板を鋳型に流し込む場合も操作しにくい欠点がある。融解温度を 1200°C 以上にするとよいが、1200°C 以上になると融解剤の揮散量も増加し、また、ふっ素のような揮発性成分は融解中に損失するおそれもあるので²⁴⁾、融解温度は 1050~1100°C でやや融解時間を長くする。炭酸リチウムを 10% 前後添加して、融点を下げて融解する方法も報告されているが、炭酸リチウムを添加するとガラスが曇りやすく、また、ひび割れしやすいと言われている²⁵⁾。

試料の種類によっては四ほう酸リチウムのみでは完全にガラス化しないものもある。例えば、ドロマイトやマグネサイトの場合は、少量の二酸化けい素が酸化アルミニウムを添加して融解する。また、融解に黒鉛をつぼを用いる場合には、融解中に還元されるような成分、例えば、親銅元素の酸化物（銅、ニッケル、鉛、亜鉛など）を含む場合には、酸化剤として酸化セリウム、硝酸リチウムなどを少量添加することもある。

なお、融解剤、試料とも融解前に湿分、水分を完全に除いておかないと、融解時にはねやすく損失を招くので注意する。

2) 希釈率 けい酸塩岩石の場合は、酸性岩は融解しやすく、塩基性岩は融解しにくい傾向がある。したがって、試料の種類によって希釈率は異なり、例えば JG-1（花こうせん緑岩、III.1.2 参照）のように二酸化けい素含有率 70% 以上の場合は、試料と融解剤（四ほう酸リチウム）の重量比は 1:1 でも完全に融解しガラス化することができるが、酸化鉄や酸化マグネシウムが多く含まれる JB-1（玄武岩、III.1.2 参照）の場合には 1:4~5 でないと融解しない。主成分定量の場合は 1:10~15 程度に希釈しても測定に影響はないが、少量・微量成分定量の場合は、希釈率が大きくなるに従ってけい光 X 線強度が低下するので、測定時間を長くするなどの処置が必要である。これらの点から考えると、融解が容易で、しかも希釈率は少ない方がよく、通常は 3~10 倍の希釈率を用いている場合が多い。

3) 融解用をつぼ及びガラス円板作製用鋳型 融解に用いるつぼの材質は、黒鉛、白金、白金合金（金 5%-白金、金 5%-ロジウム 10%-白金など）が用いられる。白金合金をつぼは、白金をつぼよりも硬く、また、冷却固化した融成物はつぼに付着せず簡単にがれやすく、最近では「ぬれないつぼ」として市販されている。

白金合金製で融解するつぼと鋳型の両方を兼ねたさらを用いてガラス円板を作る方法もしばしば用いられる。これは写真 VII-1 に示したように、厚さ約 1 mm の白金合金さら（金 5%-ロジウム 10%-白金、又はロジウム 10%-白金）で、これに試料を融解剤と混ぜたものを入れ、融解後、冷却して直接ガラス円板を作成する²⁶⁾。融解効率の面からみれば白金合金成型さら（写真 VII-3）は融解しにくいので白金合金をつぼで融解後、融成物を白金合金成型さらに移して再び強熱して溶融した後、冷却してガラス円板を作る方法もある²⁶⁾。これらの方法は、鋳型もしくは成型さらの底面に接するガラス円板面を X 線照射面とするため、鋳型もしくは成型さらの底面は常に平滑である必要があり、時々プランジャーで底面を平滑にしたり、傷を生じた場合は研磨して取り除くなどの注意が必要である。融解剤に少量の臭化ナトリウムや臭素酸ナトリウムを添加し、融成物の溶融時における表面張力を大きくさせ、融成物と白金合金さらとの間の接触角を少し大きくすると、表面が平らなガラス円板ができ、底面側でなく表面を X 線照射面とすることができる²⁴⁾。

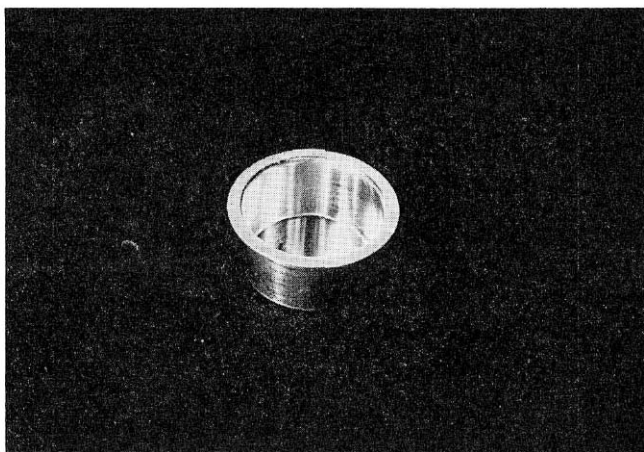


写真 VII-1 白金合金ざら（金 5%，白金 95%）

白金や白金合金ざらを使用した場合、融成物は急冷されるので、冷却条件によってひび割れする場合もある。このような場合には、冷却条件を変えるため黒鉛のつぼを用いるとよい。また、黒鉛の鋳型を用いてガラス円板を作った場合には、ガラス円板に黒鉛の粉末が付着するので、研磨して取り除く必要がある。

2.6 けい酸塩の分析方法

2.6.1 粉末法による主成分の定量²⁷⁾

1) 装置及び器具 この方法では、以下の装置及び器具を使用する。

試料再粉碎には、実験用遠心式ボールミル（例えば、FRITSCH 社製、Pulverisette 7 型）及び万能実験用粉碎機（例えば、FRITSCH 社製、Pulverisette 2 型）を用いる。混合粉碎には、高速振動試料粉碎機（例えば、平行製作所製、TI-100 型）を用いる。

ペレット作製には、粉末試料成型機（例えば、東芝製、MPT-50 型、文中では電動プレス機と言う）を用いる。ここでは成型圧力は、この機械のメーター値で示す。

測定には、自動けい光 X 線分析装置を用いる。例えば、東芝製 AFC-202 型について述べると、これは X 線発生装置、分光部、測定・記録部から成っており、試料室には 5 つの試料測定室があり、それぞれに 1 個の試料を入れることができ、30 元素の測定プログラムを設定することが可能である。これに、指定した元素の測定プログラムを選別することができる自動プログラム選別機及び測定値を記録紙にタイプする計算機が付属している。試料ホルダーは、銅、アルミニウム及び鉄製の 3 種類があり、各材質ごとに内径の異なるものが 2 種ある。試料ホルダーは、ホルダーによって極めてわずかであるが測定値に差があるので、あらかじめ同一ペレットを入れて測定し、チェックしておく必要がある。

2) ペレットの作製方法 **I.1.1** に従って調製した試料を再び実験用遠心式ボールミル又は万能実験用粉碎機を使用し、約 20～30 分間粉碎する。通常、これで粉碎は十分である。

上ざらはかり（感量 10 mg）を使用し、粉碎試料 2.00 g と無水四ほう酸リチウム 2.00 g を

はかり取り，タングステンカーバイト製容器に入れ，高速振動試料粉碎機を用いて，混合粉碎を5分間行う。

混合試料 2.00 g を上ざらはかりではかり取り，加圧板^{注5)}上に置いたアルミニウムリング^{注6)}（外径 35 mm，内径 33 mm，高さ 5 mm）の中心部に試料を入れ，スプーンで上から平らに押し付ける。別の加圧板を，アルミニウムリングをはさむように上に載せ，加圧板ごと電動プレス台上に置く。

初めに約 150 kg/cm² の圧力を掛けた後，圧力を抜き，加圧板ごと取り出し，上側の加圧板を取り除き，ペレットの状態を観察する。もし，ひびが入っている場合は，スプーンでひびを埋めて修正する。再び加圧板を載せ，電動プレス機に入れ，今度は 300 kg/cm² の圧力を掛ける。その圧力を 30 秒間保った後，少しずつ圧力を抜く。でき上がったペレットの下面を測定面とし，上面に試料番号を記入する。この場合，実際の成型圧力は 1350 kg/cm² である。

注 5) 加圧板は鋼鉄製円板（径 74 mm，高さ 32 mm）である。ペレットを約 200 個作製すると表面にきずができ，そのまま引き続いて試料作製を行うと同じ試料を用いて作製したペレットでも X 線強度が異なってくることがあるので，使用する加圧板の面をダイヤモンドペーストなどで研磨する必要がある。

6) アルミニウムリングはあらかじめ洗浄する必要がある。洗浄方法は水酸化ナトリウム溶液（約 10%）に浸し，表面の油分を除いた後，溶液から取り出して水洗する。次に塩酸（1+100）に 2～3 分間浸し，かき混ぜて取り出して流水で洗浄する。次に蒸留水で 2 回洗った後，乾燥して使用する。

3) 測定条件 岩石中の二酸化けい素，二酸化チタン，酸化アルミニウム，全鉄，酸化マンガン，酸化マグネシウム，酸化カルシウム，酸化ナトリウム，酸化カリウム及び五酸化りん の 10 成分の定量を行う。これらの成分の測定には，軽元素，重元素のどちらにも励起効率のよいロジウム管球を使用する。

ロジウム管球の励起電圧及び励起電流はそれぞれ 50 kV，45 mA^{注7)} とし，X 線通路は真空として測定する。各成分ごとに求めたけい光 X 線測定の最適条件を第 VII-7 表に示す。この条件をプログラム設定装置に設定し，すべての測定を行う。

ロジウム管球の電圧，電流を 50 kV，45 mA とした後，約 30 分間ウォーミングアップした後，後に定量を始める。

注 7) けい光 X 線強度の 1 秒間の平均カウント数が 5 万を超える場合は，数え落としを生ずるおそれがあるので 5 万以下となるまで電圧，電流を下げ測定する。

4) 定量方法 定量方法は標準用ペレットを用いて標準試料比較法（2.4.4 1）(i) のうち次の三つの測定方法のいずれかによる。

(i) 比率法 けい光 X 線強度は同一測定条件，同一ペレットで求めても日時によって幾分変化するが，相対的比率は変化しないので比率法を用いる。

標準用ペレットを試料測定室の第 1 番目に入れ，以下の 4 試料室に分析用ペレットを入れて，各ペレットのけい光 X 線強度を 3 回測定する。標準用ペレットのけい光 X 線強度を基にして各分析用ペレットの強度比を求める。標準試料の含有率にそれぞれの強度比を乗じて，分析試

第 VII-7 表 測定条件

X線管球: Rh 対陰極
電 圧: 50 kV
電 流: 45 mA
X線通路: 真空

元 素	Fe	Mn	Ti	Ca	K	P	Si	Al	Mg	Na
分 光 結 晶	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	Ge	TX-1	EDDT	ADP	RAP
検 出 器	SC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
コリメーター	F	F	F	C	C	C	C	C	C	C
分 光 角 ($2\theta^\circ$)	57.45	62.91	86.07	113.01	136.56	140.77	144.55	142.40	136.47	54.25
測定時間(秒)	10	20	20	10	10	40	40	100	100	100
ホ ー ル ダ ー (ペレット)	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Al	Al
// (ガラス円板)	Cu	Cu	Al	Cu	Cu	Al	Cu	Cu	Cu	Al

PC : ガスフロー比例計数管
SC : シンチレーション計数管
C : 粗
F : 精
分光結晶: 第 VII-6 表参照

料の分析成分含有率を求める。

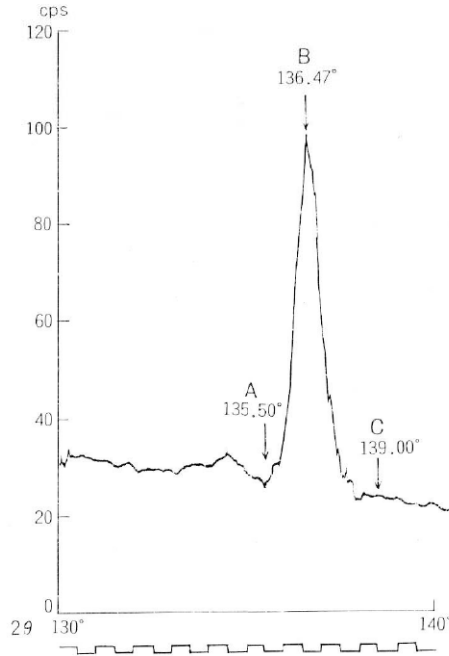
(ii) 検量線法 標準試料数種類のペレットを作製し、各標準用ペレットのけい光X線強度を3回測定し、合計値を求める。合計値の最大を示すペレットを標準とし、これと各ペレットの強度比を求める。強度比と含有率との関係線を作り検量線とする。この際、各標準試料につき3~5個の標準用ペレットを作製し、強度比の平均値と標準偏差を求め、誤差の検定を行うとよい。

最高X線強度を示す標準用ペレットを試料測定室の第1番目に、分析用ペレットを2~5番目の試料室に入れる。前と同様にして標準用ペレットに対する分析用ペレットの強度比を求める。これから検量線により、分析試料の含有率を求める。

(iii) バックグラウンド補正法 けい光X線強度に比べ、バックグラウンドのX線強度が比較的高い場合や、試料によってバックグラウンドのX線強度が異なる場合には、バックグラウンド補正法を用いると、精度よく定量できる。この方法は、標準用ペレットのけい光X線強度から、バックグラウンドのX線強度を差し引いて補正值(実強度)を求め、実強度と含有率との関係線を作成して検量線とし、同様にして求めた分析用ペレットの実強度から、検量線によって含有率を求める方法である。

けい光X線強度中のバックグラウンドのX線強度は次の方法で求める。まず、けい光X線の分光角度の前後3~4°の範囲で走査チャートを書かせる(第VII-16図)。チャート上のピーク位置角度(B)の前と後の平らなところでもピーク位置になるべく近い点、各1点をバックグラウンド測定点角度(A, C)に決める。A, B, C3点のX線強度を測定する。バックグラウンドの二つの測定点におけるX線強度(h_A, h_C)がほぼ同じ場合は、どちらか1点でX線強度を測定し、これをバックグラウンドとする(1点補正法)。

二つの測定点のX線強度が同じでない場合は、その平均値をバックグラウンドのX線強度(h_{BG})とするが、通常二つの測点は、ピーク位置角度から等角度ではないので次式によって計



第 VII-16 図 MgK α 付近の走査図

B: ピーク位置, A 及び C: バックグラウンド位置 ADP 結晶使用

算して求める。

$$h_{BG} = h_A \frac{C-B}{C-A} + h_C \frac{B-A}{C-A} \dots\dots\dots (2.10)$$

ピーク位置角度 (B) のけい光 X 線強度 (h_B) から前式で求めたバックグラウンド値 (h_{BG}) を差し引いて実強度 (H_B) を求める (2 点補正法)。

$$H_B = h_B - h_{BG} \dots\dots\dots (2.11)$$

5) 各成分の定量 定量操作に入る前に次の操作によって分析用ペレットの含有率の近似値を求める。

分析試料と岩質の似ている岩石標準試料 1 個を選ぶ (花こう岩質のものには JG-1, 玄武岩質のものには JB-1)。標準用, 分析用ペレットを銅製ホルダーに入れ, 自動プログラム選別機を用いて 4 成分 (全鉄, 酸化カルシウム, 酸化けい素, 酸化アルミニウム) のけい光 X 線強度を 1 回測定する。各成分について 4) (i) 比率法に準じ強度比を計算し, 半定量値を求めておく。

(i) 酸化マンガン, 酸化チタン, 酸化カルシウム, 酸化カリウム及び五酸化りん の比率法による定量 酸化カルシウム半定量値の大きい順に分析用ペレットを並べる。分析用ペレ

トの一番高い半定量値よりも高含有率の標準用ペレットを選び出し、試料測定室の1番目に銅製ホルダーを用いて入れ、次に分析用ペレットを酸化カルシウムの半定量値の大きい順に4個入れて、自動プログラム選別機を用いて各成分の測定を3回行う。標準試料の酸化カルシウム含有率に酸化カルシウムの強度比を乗じて分析試料の酸化カルシウム含有率 (CaO %) を求める。

同様に標準試料の各成分含有率に各成分の強度比を乗じて各成分含有率 (MnO %, TiO₂ %, K₂O %, P₂O₅ %) を求める。分析試料の含有率が標準試料の含有率より多い物、あるいは非常に少ない物は、各成分ごとにそれに近い標準用ペレットを選び出し、再び前と同様に操作して定量する。

(ii) 全鉄、二酸化けい素、酸化アルミニウムの検量線法による定量 全鉄の定量は次のように行う。分析用ペレットを全鉄の半定量値の大きい順に並べる。分析試料の半定量値よりも高含有率の標準用ペレットを選び出し、試料測定室の1番目に銅製ホルダーを用いて入れ、次に分析用ペレットを順に入れて測定を3回行う。4) (ii) 検量線法によって作成した検量線から全鉄含有率 (total Fe₂O₃ %) を求める。

二酸化けい素、酸化アルミニウムの定量的場合も全鉄と同じ方法で測定し、各検量線から二酸化けい素含有率 (SiO₂ %), 酸化アルミニウム含有率 (Al₂O₃ %) を求める。

(iii) 酸化マグネシウム、酸化ナトリウムの補正法による定量 酸化マグネシウム及び酸化ナトリウムはバックグラウンドの補正を行って定量する。4) (iii) 参照。

酸化マグネシウムの定量方法はピーク位置角度の前後のバックグラウンドが異なり、また、岩質によってバックグラウンドのレベルが異なるために2点補正法を用いる(第VII-16図参照)。

分析試料の岩質に似た標準用ペレットを試料測定室の1番目にアルミニウム製ホルダーを用いて入れ、次に分析用ペレット3個を入れ、最後の試料測定室に1番目に入れた標準用ペレットより含有量の少ない標準用ペレットを入れる。マグネシウムの K_α の分光角度(ピーク位置 2θ, 136.47°-B) の X 線強度 (h_B) とバックグラウンド測定点2点 (2θ, 135.50°-A, 139.00°-C) の X 線強度 (h_A, h_C) をそれぞれ3回測定する。

式(2.10)に角度 A, B, C 及び X 線強度 h_A, h_B, h_C を代入してバックグラウンド (h_{BG}) を算出する。

$$h_{BG} = h_A \times \frac{139.00 - 136.47}{139.00 - 135.50} + h_C \times \frac{136.47 - 135.50}{139.00 - 135.50}$$

式(2.11)に X 線強度 (h_B), バックグラウンド (h_{BG}) を代入して実強度 (H_B) を求める。

$$H_B(\text{実強度}) = h_B - h_{BG}$$

二つの標準試料の実強度と酸化マグネシウム含有率との関係線を作成し、検量線とする。この検量線を用い、分析用ペレットの実強度から酸化マグネシウム含有率 (MgO %) を求める。

酸化ナトリウムの定量方法は二つの測定点のバックグラウンドがほぼ同じため、1点補正法を用いる。分析試料の岩質に似た標準用ペレットを試料測定室の1番目にアルミニウム製ホルダーを用いて入れ、以下、酸化マグネシウムの定量操作と同様にして測定し、二つの標準用ペレットの実強度と酸化ナトリウム含有率との関係線を作成し、検量線とする。この検量線を用

用い、分析用ペレットの実強度から酸化ナトリウム含有率 (Na_2O %) を求める。

2.6.2 融解法による主成分の定量

1) 装置及び器具 この方法では以下の装置及び器具を使用する。

粉末試料の混合には、ミキサーミル (例えば、SPEX 社製、8000 型) を用いる。

ガラス円板の作製には、試料融解・成型機 (例えば、PHILIPS 社製、PW 1234 型、ビードサンプラー、文中ではビードマシンと言う、写真 VII-2) を用いる。

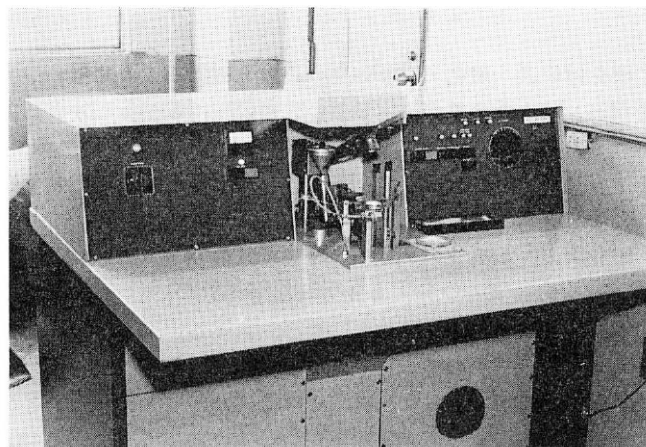


写真 VII-2 ビードサンプラー

測定には、自動けい光 X 線分析装置及び付属品 (2.6.1 1) 参照) を用いる。試料ホルダーは内径 32 mm の銅製及びアルミニウム製のものを使用する。

融解及び成型には、白金合金るつぼ (金 5%-白金, 30 ml), 白金合金成型ざら (金 5%-ロジウム 10%-白金, 8~10 ml, 写真 VII-3, 文中では成型ざらと言う) 及び白金合金線 (金 5%-

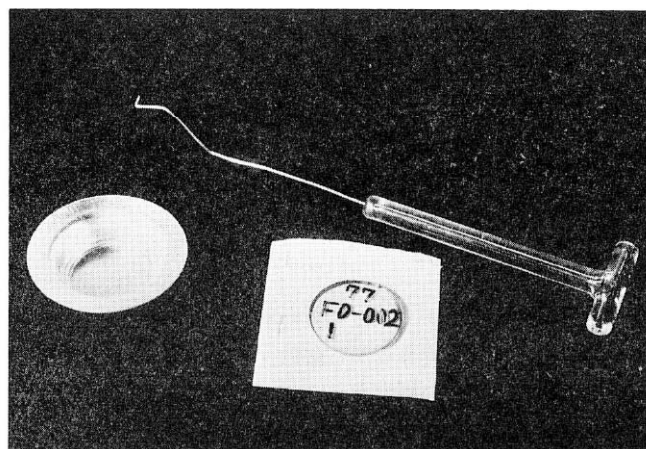


写真 VII-3 左から白金合金成型ざら, ガラス円板, 白金合金線
白金合金成型ざらは実用新案, 公開番号 49-134197.

白金，径 1 mm，写真 VII-3) を用いる。

2) 標準試料 けい光 X 線分析には，含有率既知の岩石を標準試料として用いる。未知試料の測定にはなるべく組成の似た標準試料を用いる方が精度よく定量できるので，多くの標準試料が必要である。現在使用している標準試料は，次のようなものである。

A 岩石標準試料 すでに公表され，多くの分析結果の集録されている米国地質調査所作製の岩石標準試料，地質調査所作製の地球化学的標準試料，窯業協会作製のけい砂等を標準試料とした(第 VII-8, 9 表)²⁶⁾。

B 岩石の混合標準試料 A の岩石標準試料は，成分によっては，含有率が一定の範囲に集中してしまうもの，間隔の非常にあるものなどがある。これらを補うために，標準試料を一定の割合に混合して，成分の中間的な混合標準試料を作製した(第 VII-10 表)²⁶⁾。

C 岩石と試薬の合成標準試料 岩石試料に試薬を添加して含有率の高い合成標準試料を作製する。

試料を混合する場合，試料の採取量が 100 mg 以上となるように各試料を採取して混合する。この場合は，試料混合用プラスチック容器(約 10 ml)に同一材質のボールを入れたものに，各試料又は試薬をそれぞれの割合に正しくはかり取り，ふたをして手で数回振り混ぜた後，ミキサーミルで 20 分間振り混ぜる。1 種類の採取量が 100 mg 以上の場合は，白金合金るつぼに直接はかり取って白金合金線よく混合する。

A, B, C の標準試料を用い，後に述べる 4) の方法でガラス円板を作製し，けい光 X 線用標準ガラス円板とする。この際，常時使用する岩石標準試料 2, 3 種(例えば，JG-1, JB-1 など)については同時に 3~5 個作製する。

2) ガラス円板の作製方法 分析に用いるガラス円板は，標準試料及び分析試料を融解剤で融解して作製する。融解剤は種々あるが，当所では四ほう酸リチウム $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ²⁸⁾ を使用している。

試料²⁹⁾ 0.300 g を白金合金るつぼ¹⁰⁾に正しくはかり取り，四ほう酸リチウム 3.000 ± 0.002 g を加え，白金合金線¹⁰⁾で混ぜ合わせる。

ガスバーナーで約 1 分間徐熱し，次第に温度を上げて強熱融解する。融解中に発生するあわをるつぼを揺り動かして完全に取り除く。

放冷後，るつぼを薬包紙上に伏せて，融成物(ガラスボタン)を取り出す。

成型にはビードマシンの用いる。この機械内に設置した白金合金成型ざらにガラスボタンを入れ，自動的に徐熱，溶融，冷却を行わせてガラス円板を作製する。溶融中にあわを生じた場合は，白金合金線であわを壁に引き寄せて取り除く。

でき上がったガラス円板の上面に試料番号，その他をマジックインキで記入する(写真 VII-3)。

ビードマシンを使用しない場合は，ガラスボタンを入れた成型ざらをあらかじめ徐熱し， $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$ に保った電気炉内に入れ，約 10 分間強熱溶融後，冷却する。

一つの容器で融解及び成型を行う場合は，服部の考案した白金合金るつぼ²⁵⁾(写真 VII-1)を使用するとよい。

作製したガラス円板は，割れたり，吸湿したりすることが少ない。乾燥剤(シリカゲルなど)入りの容器に収納して密封すれば長期間の保存，使用に耐え，また，再生して使用できる場合もある。

第 VII-8 表 岩石標準試料の化学組成 (%)

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Total Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	±H ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃
JG-1*	72.28	0.27	14.23	2.17	0.06 ₁	0.73	2.17	3.38	3.96	0.09 ₈	0.64	1.64	0.38
JB-1*	52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.42	0.26	1.96	6.02	2.31
W-1	52.64	1.07	15.00	11.09	0.17	6.62	10.96	2.15	0.64	0.14	0.69	8.72	1.40
G-1	72.64	0.26	14.04	1.94	0.03	0.38	1.39	3.32	5.48	0.09	0.40	0.96	0.87
G-2	69.11	0.50	15.40	2.65	0.03 ₄	0.76	1.94	4.07	4.51	0.14	0.66	1.45	1.08
GSP-1	67.38	0.66	15.25	4.33	0.04 ₂	0.96	2.02	2.80	5.53	0.28	0.69	2.31	1.77
AGV-1	59.00	1.04	17.25	6.76	0.09 ₇	1.53	4.90	4.26	2.89	0.49	0.97	2.05	4.51
BCR-1	54.50	2.20	13.61	13.40	0.18	3.46	6.92	3.27	1.70	0.36	1.57	8.80	3.68
DTS-1	40.50	0.01 ₃	0.24	8.64	0.11	49.80	0.15	0.00 ₇	0.00 ₁₂	0.00 ₂	0.52	7.23	1.21
PCC-1	41.90	0.01 ₅	0.74	8.35	0.12	43.18	0.51	0.00 ₆	0.00 ₄	0.00 ₂	5.20	5.24	2.85
R-401**	99.4	0.02 ₁	0.45	0.01 ₂	—	—	—	0.01	0.00 ₅	—	Ig. loss 0.11	—	—

FLANAGAN (1972) *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189~1200.

* 安藤 厚 (付録 9.3 参照)

** R-401: 日本標準試料ガラス用けい砂 (高品位)

第 VII-9 表 岩石標準試料の化学組成 (含有率の順に並べたもの)

Sample	Na ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %
AGV-1	4.26	49.80	17.25	72.64	0.49
G-2	4.07	43.18	15.40	72.28	0.36
JG-1*	3.38	7.74	15.25	69.11	0.28
G-1	3.32	6.62	15.00	67.38	0.26
BCR-1	3.27	3.46	14.53	59.00	0.14
GSP-1	2.80	1.53	14.23	54.50	0.14
JB-1*	2.80	0.96	14.04	52.64	0.09 ₅
W-1	2.15	0.76	13.61	52.18	0.09
DTS-1	0.00 ₇	0.73	0.74	41.90	0.00 ₂
PCC-1	0.00 ₆	0.38	0.24	40.50	0.00 ₂

Sample	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	MnO %	total Fe ₂ O ₃ %
GSP-1	5.53	10.96	2.20	0.18	13.40
G-1	5.48	9.24	1.34	0.17	11.09
G-2	4.51	6.92	1.07	0.15	8.96
JG-1*	3.96	4.90	1.04	0.12**	8.64
AGV-1	2.89	2.17	0.66	0.11**	8.35
BCR-1	1.70	2.02	0.50	0.09 ₇	6.76
JB-1*	1.42	1.94	0.27	0.06 ₁	4.33
W-1	0.64	1.39	0.26	0.04 ₂	2.65
PCC-1	0.00 ₄	0.51	0.01 ₅	0.03 ₄	2.17
DTS-1	0.00 ₂	0.15	0.01 ₃	0.03	1.94

FLANAGAN (1972) 前出

* 安藤 厚 (付録 9.3 参照)

** Cr₂O₃ を含むため MnO の標準試料としては適当でない。

第 VII-10 表 混合標準試料の化学組成 (SiO₂ 含有率の高い試料の一例) (%)

混 合 比	混合比		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	total Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	JB-1	JG-1										
1.0			99.4	0.02 ₁	0.45	0.01 ₂	—	—	—	0.01	0.00 ₃	—
0.8	0.2		89.96	0.28	3.27	1.80	0.03	1.55	1.85	0.57	0.29	0.05
0.6	0.4		80.51	0.55	6.08	3.59	0.06	3.10	3.70	1.13	0.57	0.10
0.4	0.6		71.07	0.81	8.90	5.38	0.09	4.64	5.54	1.68	0.85	0.16
0.2	0.8		61.62	1.08	11.71	7.17	0.12	6.19	7.39	2.24	1.14	0.21
	1.0		52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.42	0.26
0.7		0.3	91.26	0.10	4.58	0.66	0.02	0.22	0.65	1.02	1.19	0.03
0.3		0.7	80.42	0.19	10.10	1.52	0.04	0.51	1.52	2.37	2.77	0.07
		1.0	72.28	0.27	14.23	2.17	0.06 ₁	0.73	2.17	3.38	3.96	0.09 ₃
	0.5	0.5	62.23	0.81	14.38	5.57	0.11	4.24	5.71	3.09	2.69	0.18

注 8) 市販の四ほう酸リチウムは、含水量が一定でないので 750°C で約 30 分間強熱し、デシケーター中で放冷後、めのう乳ばちで粗く砕いたものを使用する。

9) 試料中に還元物質を含有するものを直接融解すると、白金合金るつぼが侵されることがあるので、700~800°C で十分に強熱し、酸化した試料を用いる。

水分が1%未満の試料は、直接試料をはかり取ってよいが、粘土などのように多量の水分を含有する試料は、あらかじめ約 1000°C で約 1 時間強熱し、デシケーター中で放冷したものを用いる。この場合、分析値は無水ベースで得られる。

10) 白金合金器具の取り扱いには次のような注意が必要である。白金合金るつぼに傷が付いたり、底が変形すると、ガラスボタンが取り出しにくくなり、できたガラスボタンは成型のときにあわを生じやすい。傷を生じた場合は直ちに修理する。また、成型ざらの底面に接するガラス円板面をX線照射面とするため、成型ざらの底面は常に平滑でなくてはならない。

白金合金器具に融成物の破片などが付着した場合は、ふっ化水素酸 (1+10) 中に入れ、静かにとどきかき混ぜ、付着物がとれた後、水洗し、熱塩酸 (1+3) で洗浄後、再び水洗する。

白金合金るつぼに紫色の跡が付いたときは、無水炭酸ナトリウムを加え、加熱溶融し、放冷後、水洗し、熱塩酸 (1+3) で洗浄し、再び水洗する。

4) 測定条件 2.6.1 2) 第 VII-7 表の測定条件ですべての測定を行う。

5) 検量線 2) 標準ガラス円板を用いて各成分のけい光X線強度を測定する^{注11)}。各成分ごとに高含有率のものに対する強度比を求め、強度比と含有率との関係線を作り、各成分の検量線とする。

検量線は直接定量用には用いないが、検量線の形によって測定方法を選択したり、同一種試料間のばらつきや、標準試料としての適否^{注12)}を調べるため作成する必要がある。

検量線が原点近くを通り、ほとんど直線となるもの(全鉄、二酸化チタン、酸化カルシウム及び酸化カリウム)は比率法(2.6.1 4) (i))でも定量できる。

検量線がほとんど直線とはなるが、原点を通らぬもの(酸化マンガン、五酸化りん、酸化マグネシウム及び酸化ナトリウム)は内そう法(後述、6) (ii))で定量するが、このうち、酸化マグネシウム及び酸化ナトリウムのようにばらつきのやや大きいものは補正法(2.6.1 4) (iii))を用いる。

また、極めてわずかであるが曲線となるもの(二酸化けい素、酸化アルミニウム)は内そう法を用いるが、特に標準試料を注意して選ぶ必要がある。

注 11) 当所で使用するガラス円板が小さいため、特別製の試料ホルダーを使用する。このホルダーは、試料の被照射面が小さい(径 28 mm)ため、ホルダーの一部に一次X線が照射され、測定結果に影響を与える場合があるので、測定元素によって試料ホルダーの材質(銅又はアルミニウム)の違うものを用いる。

12) 例えば、多量のクロムを含む場合は、酸化マンガんに影響し、正の誤差となり、検量線から外れるのでこのような試料は、酸化マンガン定量用標準試料としては使用できない。

6) 定量方法 定量方法は、比率法によって近似値(半定量値)を求め、半定量値を基にして内そう法、又は補正法によって定量値を求める方法である。

まず、比率法(2.6.1 4) (i) 参照)によって分析用ガラス円板の 10 成分(total Fe₂O₃, MnO, TiO₂, CaO, K₂O, P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Na₂O)の含有率の半定量値を求める。標準試料

には、分析試料と岩質の似ている試料（花こう岩質のものには例えば、JG-1 を、玄武岩質のものには例えば、JB-1 を用いる）を選ぶ。標準用、分析用ガラス円板を銅製のホルダーに入れ、自動プログラム選別装置を用い、けい光 X 線強度を 1 回測定する。計算によって各成分の半定量値（各成分パーセント）を求める。

(i) 内そう法 分析用ガラス円板を分析成分の半定量値の多い順に 3 個ずつのグループに分ける。ある一つのグループの半定量値よりやや多い含有率の標準ガラス円板とやや少ない標準ガラス円板を選び出す。標準ガラス円板の含有率の多いものをホルダーに入れ、1 番目の試料測定室に入れる。次にこのグループの分析用ガラス円板を含有率の多い順にそれぞれ入れ、最後の試料測定室に標準ガラス円板の含有率の少ないものを入れる。けい光 X 線強度を 3 回測定し、1 番目の標準ガラス円板に対する 2~5 番目のガラス円板の強度比を求める。二つの標準試料の含有率と強度比の関係線を作成し、これより分析試料中の含有率を求める。

この方法は、全鉄、酸化マンガン、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化カリウム、五酸化りん、二酸化けい素、酸化アルミニウムに適用する。

(ii) バックグラウンド補正法 2.6.1 4) (iii) のバックグラウンド補正法参照。

酸化マグネシウム及び酸化ナトリウムに適用する。

(iii) 各成分測定上の注意 全鉄 酸化鉄(II, III)をすべて酸化鉄(III)として定量する。通常は内そう法で定量するが、バックグラウンド値が非常に少ないので、比率法でもかなり化学分析値に近い値が得られる。

酸化マンガン 超苦鉄質岩は酸化クロムを 0.2% 以上含有することがある。このような試料の酸化マンガンの定量は、この方法では不可能である。

二酸化チタン 通常、岩石中の二酸化チタン含有率は、2% 以下のことが多いので、バックグラウンド値が影響する。試料ホルダーはアルミニウム製のものを用い、内そう法によって定量する。

酸化カルシウム バックグラウンド値が非常に少ないので、分析試料の酸化カルシウム含有率に近い標準試料を用いたときは、比率法でも良い値を得られる。しかし、1% 未満のものを定量するときは、内そう法によって定量する。

酸化カリウム 酸化カルシウムと同様に、分析試料の酸化カリウム含有率に近い標準試料を用いたときは、比率法でもよい値を得られる。しかし、1% 未満のものを定量するときは、内そう法によって定量する。

五酸化りん 銅製の試料ホルダーによる影響があるのでアルミニウム製のものを用いる。

二酸化けい素 通常、岩石中の二酸化けい素含有率は 40~80% であり、これらのけい光 X 線強度に対してバックグラウンドの X 線強度は非常に小さいので、分析試料と岩質が同じで、含有率も近似している標準試料を選んだときは比率法でも良好な値を得ることができる。しかし、含有率が多いので内そう法によった方がより精度よく定量できる。

特に、粘土のように酸化アルミニウムの含有率の多いものは、二酸化けい素含有率のみでなく、酸化アルミニウムを同程度含有する標準試料を選ぶ必要がある。また、酸化カルシウムを多量に含有する場合（けい灰石など）も同様に標準試料を選ぶ必要がある。

酸化アルミニウム 二酸化けい素の多い岩石では、少ない岩石に比べ、けい光 X 線強度が幾分高目に出るので、標準試料には二酸化けい素の含有率がほぼ似た試料を選び定量する。

酸化マグネシウム バックグラウンド値が大きく、また、一定ではないので2点補正法によって定量する。

酸化ナトリウム バックグラウンド値が非常に大きいので、1点補正法によって求める。アルミニウム製試料ホルダーを用いる。

7) 結果の検討 現段階では、通常、岩石の定量成分である酸化鉄(II)、化合水、湿分は、けい光X線分析では定量できない。しかし、湿式分析によって得たこれらの値とけい光X線分析によって得られた値とを合わせ、13成分の合計が99~101%程度の結果を得ることができる。

これ以下の場合には、定性チャートを作成し、測定成分以外の元素を調べ、それらを定量(2.6.3参照)する。測定成分以外の元素が認められないとき、又は、101%以上のときは、ガラス円板を新しく作り直し、測定する必要がある。

2.6.3 粉末法による微量成分の定量

けい光X線分析法では、けい酸塩の微量成分の定量に関しても多くの研究例が報告されている。文献^{11-19, 28-33)}に見られる適用元素名を第VII-11表に示す。これら元素のうち、ここでは

第VII-11表 けい光X線分析法によるけい酸塩の微量成分の分析例

分 析 元 素 名	文 献
Ba, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Zn, Zr	28) PRICE ら (1968)
S	29) BROWN ら (1969)
Rb, Sr	11) 服部ら (1969)
Ba, Sr	14) FABBI (1971)
Rb, Sr	30) FAIRBAIRN ら (1971)
Cl	15) FABBI ら (1972)
As, Sb, Ni, Rb, Sc, V, Zn	16) FABBI ら (1972)
As, Cr, Cu, Pb, Zn	31) 田中ら (1972)
Ba, Cr, Pb, Rb, Sr, Zn, Zr	19) MURAD (1973)
S	32) ELSHEIMER ら (1975)
P, S	33) 田中ら (1974)
Cl, S	17) 寺島 (1976)
Cr, Ga, Nb, Pb, Rb, Sr, Y, Zn, Zr	18) TERASHIMA (1977)

当所において既にけい酸塩岩石試料を対象として分析法の検討がなされた塩素、硫黄、クロム、ガリウム、ニオブ、鉛、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、亜鉛、ジルコニウムの定量方法を述べる。

1) 装置及び器具 この方法で使用する装置及び器具は 2.6.1 1) 及び 2.6.2 1) を参照されたい。

2) ペレットの作製方法 粉末試料 [粒径 0.074 mm (200 メッシュ) 以下] 1.50 g とポリエステル粉末 (例えばパノラック、大日本インキ化学社製、BA-223) 1.50 g をはかり取って試料混合用プラスチック容器 (約 10 ml) に入れ、同一材質のボールを入れてふたをし、手で数回振り混ぜた後、ミキサーミルで約 15 分間振動混合する。これを加圧板 (2.6.1 3) 注 5)

上に置いたアルミニウムリング（外径 35 mm，内径 33 mm，高さ 5 mm）中に平坦に詰め，その上加圧板を載せてリングをはさみ，試料に対し約 2000 kg/cm² の圧力で加圧成型してペレットを作製する。

3) 標準試料及び標準ペレットの作製 けい酸塩の微量成分の定量には，岩石標準試料及び合成標準試料を標準試料として用いる。

標準試料は，原則として目的分析元素の含有量が既知の試料（地球化学的標準試料など）を用いて岩石標準ペレットを作製する。

もし含有量既知の試料が得られない場合は，純度の良い二酸化けい素，酸化第二鉄などを基質としてこれに一定量の分析元素（酸化物，炭酸塩，硝酸塩など）を添加して合成標準試料系列を調製して，これより合成標準ペレットを作製する。

一例として，試薬を用いたジルコニウムの合成標準試料系列の調製方法を次に述べる．純度の良い二酸化けい素 SiO₂ 8.535 g と硝酸ジルコニル ZrO(NO₃)₂·2H₂O 1.465 g を正しくはかり取り，めのう乳鉢に入れ，粉碎・混合してジルコニウム 5% の試料を作る．この 1.00 g を分取して二酸化けい素 9.00 g を加え，再び粉碎・混合してジルコニウム 0.50% の試料を作る．ジルコニウム 0.50% の試料の 0.015, 0.030, 0.060, 0.090, 0.120, 0.150, 0.300 g を 7 個の混合用プラスチック容器にはかり取り，それぞれに酸化第二鉄〔粒径 0.074 mm (200 メッシュ) 以下〕0.150 g，二酸化けい素（粒径 0.074 mm 以下）を加えて全体の量がそれぞれ 1.50 g になるようにする（Zr 50~1000 ppm）。

次に，これにバナラック 1.50 g を加え，以下 2) に従って合成標準試料系列のペレットを作製する。

ジルコニウムのほかに，クロムはクロム酸カリウム (K₂CrO₄)，ガリウム，ニオブ，亜鉛は酸化物 (Ga₂O₃, Nb₂O₅, ZnO)，ストロンチウムは炭酸塩 (SrCO₃) を用いて前記と同様な操作を行って合成標準試料系列のペレットを作製すると，良好な結果が得られる¹⁸⁾。

硫黄の場合は，硫化物か硫酸塩かによって明らかにけい光 X 線強度が異なる²²⁾ため，できるだけ分析試料に類似した標準試料を用いる必要がある。

また，塩素，鉛，ルビジウム，イットリウムについては，地球化学的標準試料を用いて作製した岩石標準ペレットを用いる¹⁸⁾。

そのほか，ゼロ点測定用ペレットを純度の良い二酸化けい素の粉末 1.35 g と酸化第二鉄粉末 0.15 g を混合用プラスチック容器に取り，バナラック 1.50 g を加え，2.6.3 2) に従って作製する。

4) 測定条件 各元素の最適測定条件を第 VII-12 表に示す．使用する X 線管球は，塩素，硫黄はクロム管球，その他の元素はロジウム管球である。

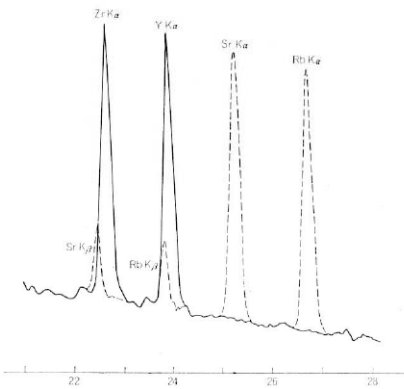
5) 定量方法 分析用，標準用及びゼロ点測定用ペレットについて，4) の測定条件で目的分析元素のピーク位置並びにバックグラウンド位置でそれぞれ 80 秒間の測定を行い，X 線強度（カウント数）を求める。

次に 2.6.1 4) (iii) の補正法，散乱 X 線を用いる補正法（後述），重複線の補正法（後述）のいずれかによって補正值を求めて，標準ペレットの含有量と補正值から検量線を作成し，これから分析試料の含有量を求める。

(i) バックグラウンド補正法 (2.6.1 4) (iii) 参照) 通常は 1 点補正法を用いる．すなわち，ピーク位置のカウント数からバックグラウンド位置のカウント数を差し引いた値（以後，

第 VII-12 表 微量成分の定量における測定条件の一例

元 素	分光結晶	分光角度 2θ°		波高分析 (ダイヤル目盛)		
		ピーク	バックグラウンド	ゲイン	上 限	下 限
Cl	Ge(111)	92.76	94.50	0.28	750	300
S	"	110.69	112.50	0.28	750	300
Cr	LiF	69.35	71.00	0.17	700	300
Ga	"	38.90	39.80	0.77	700	200
Nb	"	21.43	21.75	1.00	800	300
Pb	"	28.23	29.50	1.00	800	300
Rb	"	26.62	27.30	1.00	800	300
Sr	"	25.14	25.85	1.00	800	300
Y	"	23.80	24.50	1.00	700	300
Zn	"	41.81	42.50	1.00	800	300
Zr	"	22.58	23.30	1.00	700	300



第 VII-17 図 Zr K α と Sr K β 及び Y K α と Rb K β 線の重複

実強度と言う)を補正值とする。

(ii) 散乱 X 線を用いる補正法^{18,19,28,30,31)}

この方法は、分析元素のピークの実強度をバックグラウンドのカウント数で除した値を補正值とする。この場合、バックグラウンドのカウント数を散乱 X 線強度と見なす。

この方法は 1.5 Å 程度より短波長のけい光 X 線を発する元素に適用できる。

(iii) 重複線の補正法 分析元素のピーク位置に近接して他元素のピークがあるときは妨害となる。例えば、Pb L α の測定における As K α , Y K α の測定における Rb K β 及び Zr K α の測定における Sr K β などである (第 VII-17 図)。

鉛の場合は、Pb L α 線を測定に用いることにより As K α の妨害を受けることはないので問題はないが、Y K α , Zr K α の測定においては、Rb K β , Sr K β の重なりの影響を差し引く必要がある。実際の岩石試料では、Rb K β , Sr K β の強度は直接測定できない。このため、K α 線と K β 線の強度比が一定である性質を利用し、まず、Rb K α , Sr K α の強度を測定し、これに実験で求める補正係数を乗じて補正值を算出し、差し引く。

補正係数は次のようにして求める。妨害元素の一定量を含み、分析元素を全く含まない合成試料を用いて、補正係数測定用ペレットを作製する。

このペレットを用いて、分析元素の K α のピーク位置に現われる妨害元素の X 線強度 (K β 線による) と、妨害元素自体のピーク (K α 線) の X 線強度及び両者のバックグラウンド位置の X 線強度を測定する。分析元素のピーク位置での実強度を妨害元素のピーク位置の実強度で除した値を補正係数とする。

実際のイットリウム、ジルコニウムの定量操作では、重複線の影響を差し引いた後、(ii) の

散乱 X 線を用いる補正法を適用して含有量を求める。

6) 各成分の定量方法

(i) 塩素, 硫黄, クロム 5) (i) のバックグラウンド補正法によって定量する。

分析用, 標準用及びゼロ点測定用のペレットについて, ピーク位置の実強度を求める。

標準用及びゼロ点測定用ペレットの実強度とその含有量の関係線を作成して検量線とする。
分析用ペレットの実強度を用いて, 検量線から分析試料中の含有量を求める。

酸性岩から塩基性岩まで, 同一の検量線でほぼ良好な定量結果が得られる^{17,18)}。しかし, より正確な定量を行うためには, 岩石の種類別の検量線を用いることが望ましい。

(ii) ガリウム, ニオブ, 鉛, ルビジウム, ストロンチウム, 亜鉛 5) (ii) の散乱 X 線を用いる補正法によって定量する。

分析用, 標準用, ゼロ点測定用のペレットについて, ピークの実強度をバックグラウンドのカウンタ数で除して補正値を求める。

標準用及びゼロ点用の補正値と含有量から検量線を作成する。分析用ペレットの補正値を用いて, 検量線から分析試料中の含有量を求める。

(iii) ジルコニウム, イットリウム 5) (iii) の重複線の補正法によって定量する。

ここでは, ジルコニウムの定量法について述べる。

まず, ジルコニウム K_{α} に対するストロンチウム K_{β} の補正係数を次のようにして求める。

ジルコニウム及びイットリウムを全く含まず, ストロンチウム及びルビジウムの一定量を含む合成試料で, 補正係数測定用ペレットを作製する。このペレットを用いてジルコニウム K_{α} 及びストロンチウム K_{β} のピーク及びバックグラウンド位置での X 線強度を, それぞれ測定する。ジルコニウム K_{α} のピーク位置での実強度をストロンチウム K_{β} の実強度で除した値を補正係数^{注13)}とする。

次に, 分析用ペレットについて, 補正用ペレットと同様に測定し, ジルコニウムのピークの実強度から, ストロンチウムの実強度に補正係数を乗じた値を差し引き, 得られた値をジルコニウムのバックグラウンド位置でのカウンタ数で除して, ジルコニウムの補正値を得る。

続いて, 標準用, ゼロ点測定用ペレットについてジルコニウム K_{α} のピーク及びバックグラウンドのカウンタ数を測定し, 実強度を求め, これをバックグラウンドのカウンタ数で除して補正値を求め, これと含有量から検量線を作成する。

ジルコニウムの補正値を用いて検量線から分析試料のジルコニウム含有量を求める。

イットリウムもジルコニウムと同様に操作する。さきに作製した補正用ペレットを用い, イットリウム K_{α} とルビジウム K_{α} のピーク及びバックグラウンド位置での X 線強度をそれぞれ測定し, 補正係数^{注13)}を求める。

分析用ペレットも補正用ペレットと同様に測定し, 補正値を求める。

標準用及びゼロ点測定用ペレットを用いて検量線を作成し, これから試料中のイットリウム含有量を求める。

注 13) 補正係数は測定条件の変更の都度求める。

補正係数は, 測定条件によって異なるが, 第 VII-12 表の条件で測定した場合, ジルコニウムの測定では, ストロンチウム K_{β} の実強度の約 10%, イットリウムの測定では, ルビジウム K_{α} の実強度の約 25% である。

参 考 文 献

- 浅田栄一・貴家恕夫・大野勝美(1968) X線分析 基礎分析化学講座 24. 共立出版, 190p.
桃木弘三・内川 浩(1965) X線工業分析法 機器分析実験法講座 5. オーム社, 358p.
LIEBHAFSKY, H. Y. *et al.* (1972) *X-rays, electrons, and analytical chemistry*. Wiley-Interscience, N.Y., 566 p.
ADLER, I. (1966) *X-ray emission spectrography in geology*. Elsevier, N.Y., 258 p.
JIS K 0119 (1969) けい光 X線分析方法通則.

文 献

- 1) Russ, J. C. (1977) Processing of energy-dispersive X-ray spectra. *X-ray Spectrometry*, vol. 6, p. 37~55.
- 2) 金谷 弘・寺島 滋(1976) 非分散型蛍光 X線装置による岩石試料の定量分析について(その 1). 地調月報, vol. 27, p. 579~593.
- 3) JIS M 8405 (1966) 鉱石中のイットリウム分析法.
- 4) 西村耕一・河崎 豊(1965) 溶液法による鉱石中銅, 亜鉛, 鉛の蛍光 X線分析. X線工業分析第二集(化学の領域 増刊 66). 南江堂, p. 173~182.
- 5) 桃木弘三・松岡寿人・他 2 名(1960) 蛍光 X線分析法による金属玩具用塗料中の鉛の定量——液体試料に対する溶媒希釈について——. 分化, vol. 9, p. 432~438.
- 6) 竹本修明・北村秀樹・他 4 名(1976) ジベンジリデン-D-ソルビトールゲル共沈法を利用する水中微量元素の蛍光 X線分析. 分化, vol. 25, p. 40~44.
- 7) 岩崎 廉・田中 克・高木信幸(1974) 溶媒抽出—沱紙上濃縮—けい光 X線分析法による微量金属の定性ならびに定量分析. 分化, vol. 23, p. 1179~1184.
- 8) POWERS, M. C. (1957) *X-ray fluorescent spectrometer conversion tables*. Philips Electronics. Mt. Vernon, N.Y. 125 p.
- 9) ADLER, I. and AXELROD, J. M. (1955) Internal standards in fluorescent X-ray spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, vol. 7, p. 91~99.
- 10) ANDERMANN, G. and KEMP, J. W. (1958) Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 1306~1309.
- 11) 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.
- 12) 堤 健一(1965) ゼノタイム鉱中のイットリウム, ウラン, トリウム, 錫およびチタンの蛍光 X線分析. X線工業分析第二集(化学の領域 増刊 66), 南江堂, p. 120~132.
- 13) ROSE, H. J., CUTTITTA, F. and LARSON, R. R. (1965) Use of X-ray fluorescence

- in determination of selected major constituents in silicate. *U.S. Geol. Surv., Profess. Paper*, 525-B, B 155~159.
- 14) FABBI, B. P. (1971) X-ray fluorescence determination of barium and strontium in geologic samples. *Applied Spectrosc.*, vol. 25, p. 316~318.
 - 15) FABBI, B. P. and ESPOS, L. F. (1972) X-ray fluorescence determination of chlorine in standard silicate rocks. *Applied Spectrosc.*, vol. 26, p. 293~295.
 - 16) FABBI, B. P. and ESPOS, L. F. (1972) X-ray fluorescence determination of arsenic, antimony, nickel, rubidium, scandium, vanadium, and zinc in rock standards and other rock samples. *U.S. Geol. Surv., Profess. Paper*, 800-B, B 147-B 150.
 - 17) 寺島 滋 (1976) けい光X線分析法による岩石中の塩素およびイオウの定量. 地調月報, vol. 27, p. 185~194.
 - 18) TERASHIMA, S. (1977) X-ray fluorescence determination of chromium, gallium, niobium, lead, rubidium, strontium, yttrium, zinc and zirconium in rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 28, p. 393~399.
 - 19) MURAD, E. (1973) Determination of trace elements in unfused rock and mineral samples by X-ray fluorescence. *Anal. Chim. Acta*, vol. 67, p. 37~53.
 - 20) 内川 浩・猪股吉三・井上 亨 (1962) 不均一系粉末試料の蛍光 X 線分析法の検討. 分化, vol. 11, p. 558~566.
 - 21) LEAKE, B. E., HENDRY, G. L. *et al.* (1969/1970) The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. *Chem. Geol.*, vol. 5, p. 7~86.
 - 22) VOLBOTH, A. (1965) Dual grinding and X-ray analysis of all major oxides in rocks to obtain true composition. *Applied Spectrosc.*, vol. 19, p. 1~7.
 - 23) 今野重久・永島 巻・阿部文男・浅田栄一 (1965) ケイ光X線分析法による板ガラスおよびその原料の迅速分析. 分化, vol. 14, p. 1093~1100.
 - 24) 安部忠広 (1974) 鉄鉱業におけるけい光X線分析法の応用. 金属学会々報, vol. 13, p. 425~437.
 - 25) 服部 仁 (1971) 蛍光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調製法. 地調月報, vol. 22, p. 103~116.
 - 26) 大森貞子・大森江い (1976) 岩石および鉱物中の主成分の蛍光X線分析法——第1報, ガラス円板作成について——, 地調月報, vol. 27, p. 195~211.
 - 27) 後藤隼次 (1976) 蛍光X線によるけい酸塩岩石の主成分の自動分析. 地調月報, vol. 27, p. 595~611.
 - 28) PRICE, N. B. and ANGELL, G. R. (1968) Determination of minor elements in rocks by thin film X-ray fluorescence techniques. *Anal. Chem.*, vol. 40, p. 660~663.
 - 29) BROWN, G. and KANARIS-SOTIRIOU, R. (1969) The determination of sulphur in soils by X-ray fluorescence analysis. *Analyst*, vol. 94, p. 782~786.
 - 30) FAIRBAIRN, H. W. and HURLEY, P. M. (1971) Evaluation of X-ray fluorescence and mass spectrometric analyses of Rb and Sr in some silicate standards.

Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 35, p. 149~156.

- 31) 田中英樹・森口祐三・山本 正・橋詰源藏 (1972) けい光 X 線分析法による河海城底質中の金属類の定量. 分化, vol. 21, p. 1456~1462.
- 32) ELSHEIMER, H. N. and FABBI, B. P. (1975) A versatile X-ray fluorescence method for the analysis of sulfur in geologic materials. *Advances in X-ray Analysis*, vol. 17, p. 236~246.
- 33) 田中英樹・尾崎富生・森口祐三・北村弘行・橋詰源藏 (1974) 底質中のリン, イオウの蛍光 X 線分析. 分化, vol. 23, p. 333~339.

3. 発光分光分析法

3.1 序 論

発光分光分析による岩石, 鉱石, 水などに含まれる微量成分の分析方法について主として述べる.

発光分光分析法は, 発光スペクトルを用いる機器分析法で, 各元素が出すスペクトル線の一定波長を検出し, 又はその強度を測定することによって定性・定量分析を行う方法である.

高感度のため低濃度の分析に適した方法と言われ, 通常は, 濃縮を行わなくても, 多くの微量元素を同時に分析できる特長がある.

発光分光分析法による定量方法の原理は, スペクトル線の強度 (I) と元素濃度 (C) との間に次のような定量的な関係があることによる.

$$I=KC^\alpha$$

ここで K は定数, α は放射係数である.

K と α は発光励起法, 分光器の種類, 撮影条件及びスペクトルの測定条件などの要因によって変化するので, これらの条件を一定にすれば, スペクトル線強度の測定によって元素濃度を定量することができる.

試料中の元素濃度に対して, スペクトル線強度がどんな値を示すかは, 測定条件により異なるので, これらの関係を求めるためには, 元素濃度既知の標準試料について, スペクトル線強度と元素濃度との関係をそれぞれの測定条件について求めておけばよい.

使用する標準試料は, 分析試料にできるだけ組成, 試料履歴* の似たものを選定する. これらが異なると基体効果 (マトリックス効果) によって, スペクトル線強度に差が生じる原因となる.

通常, 微量成分の分析は, 感度の高い直流アークを励起法とする熱的励起法を用いるが, こ

* 主として地質的な履歴を言う. この履歴が試料の結晶構造の差異などをもたらし, スペクトル線強度に影響を与える.

の励起法によると試料中の元素の分別蒸留が起こるので、他の励起法よりも基体効果が大いと考えられる。したがって標準試料の選定には十分な考慮が必要である。その上に効果的な緩衝剤の添加などによって基体効果を減少させる。また、発光光源の変動などによる分析対象元素のスペクトル線強度の変動を補正するために、内部標準元素を用い、精度を高める方法も用いられる。

本章の執筆にあたり、当所地球化学課長安藤 厚技官（現化学課長）から、多くの貴重な助言を頂いた。ここに厚く感謝の意を表す。

3.2 装 置

発光分光分析に必要な装置は主として発光装置、分光装置、測光装置に分けることができる。発光装置はアーク法、スパーク法などの励起源をもつ装置で、試料成分を電極間げき内に気化、励起してスペクトルを放射させる。分光装置では放射されたスペクトルをプリズム分光器又は回折格子分光器によって分光する。測光装置は分光されたスペクトル線の強度を測光する装置である。分光されたスペクトル線を写真乾板上に記録して、そのスペクトル線強度を測光するマイクロホトメーターなどの装置と、スペクトル受光部に光電子増倍管を配置し、スペクトル線強度を直接光電測光する装置がある。本章では写真測光に用いる装置について述べる(写真 VII-4 参照)。

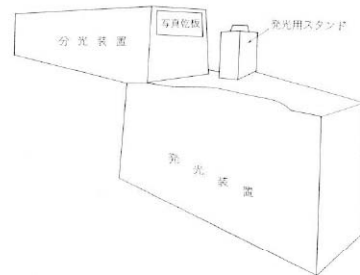
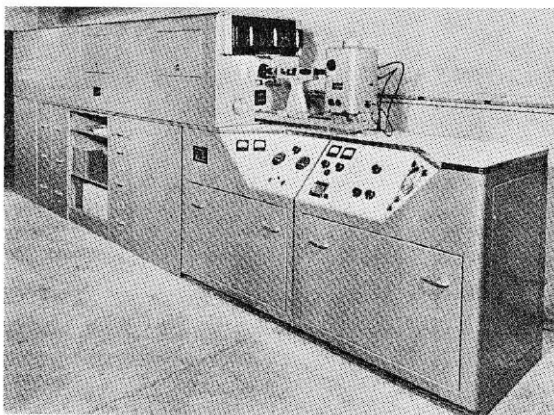


写真 VII-4 発光分光分析装置の一例 (3.4m エバート型の写真式発光分光分析装置)

3.2.1 発光装置

直流アーク、高圧交流アーク、高圧スパークなどの励起装置がある。ここでは直流アーク、高圧スパークの励起源の特徴について述べる。

1) 直流アーク 直流 (DC) 200~500 V の安定電源を用いる。最大電流 30 A のものまで市販されている。この励起源を用いる方法は熱的励起法であって、アーク中の温度は 5000°C

程度になり、主として中性原子によるスペクトル線（アーク線）が現われる。元素の検出感度は他法に比べ最も高い。

2) 高圧スパーク AC 10~30 kV の電源を用いる。試料中の元素のイオン化した原子スペクトル（イオン線）が強く現われる。この励起源は制御しやすく安定で再現性がよいので、定量精度が最も高いが、検出感度は他の励起源よりも低く、微量元素の分析にはあまり用いられない。

3.2.2 分光器

分光器は、プリズム分光器と回折格子分光器に区別される。分光器は分解能、分散能、波長域、明るさなどで性能を表わすことができる。

1) プリズム分光器 中型〔コルニュ型、分散度 0.85 nm/mm (波長 250 nm)〕, 大型〔リトロー型、分散度 0.3 nm/mm (波長 250 nm)〕, 特殊大型などの水晶分光器がある。

プリズム分光器の分散能、分解能は短波長域で高く、長波長域では著しく低下する特徴をもつ。

2) 回折格子分光器 おう面回折格子と平面回折格子を用いたものがある。回折格子の配置法による分類では、前者はワズワース型、パッシュェンルンゲ型及びイーグル型があり、後者はエバート型がある。

回折格子分光器はプリズム分光器と異なり波長に関係なく分散能、分解能は一定である。しかし回折次数の異なったスペクトルが同じところに重なって現われる。また、回折格子は、格子表面が特定の角度になるように溝が刻まれており、この角度はエネルギーを集中させて特に明るくしたい波長域の中心波長で決まる。この中心波長をブレース波長と呼び、通常 400~500 nm を中心としたものが多い。

一般に分散度は 0.5 nm/mm (1 次), 0.25 nm/mm (2 次) 程度の装置が多く用いられる。

3.2.3 測光装置

分光用乾板又はフィルム（以下乾板と略記）に撮影したスペクトル線の黒度（3.3.7 参照）を測定する装置である。マイクロホトメーター、デンシトメーターとも言われ、読取式の比較的単純な機構のものから、プロジェクターやコンパレーターを組合せた複光束型の大型のものがある。光電池（現在はほとんどない）を用いた読取式、光電子増倍管を用いた複光束記録式の光学系を第 VII-18 図に示す。黒度 0.2~1.5 で $\pm 1.5\%$ 以内の精度で測定できるものが良い。複光束型マイクロホトメーターの一例を写真 VII-5 に示す。

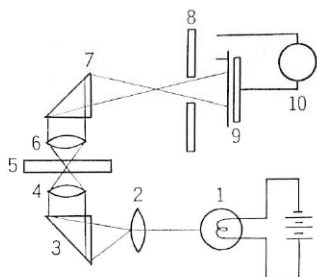
3.2.4 付属装置

発光分光分析装置は以上の各装置のほかに、幾つかの付属装置がある。

1) 発光用スタンド アーク・スパークスタンド、ペトレストランド、回転円盤用スタンド、希ガスふん囲気用スタンドなどがある。粉末試料中の微量成分の分析には普通、アーク・スパークスタンドを用いる。

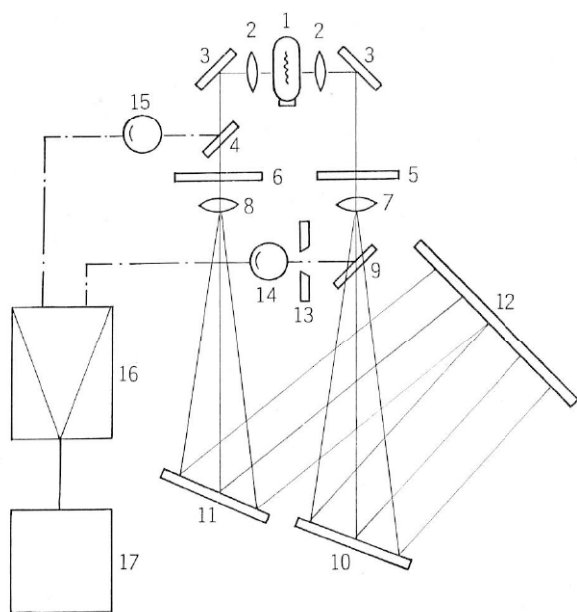
2) コンパレーター 波長を正確に測定するためにスペクトル線間隔を精密に測る装置。

3) プロジェクター スペクトルを 15~20 倍に拡大、投影して観察する装置。定性、半定量分析によく用いる。



1 光源, 2 集光レンズ, 3・7 反射プリズム, 4 対物レンズ, 5 乾板又はフィルム, 6 投影レンズ, 8 スリット, 9 光電池, 10 指示計

(a) 読取式マイクロホトメーターの光学系



1 光源, 2 集光レンズ, 3 反射鏡, 4 半透明鏡, 5 試料乾板又はフィルム, 6 標準乾板又はフィルム, 7 試料側投影レンズ, 8 標準側投影レンズ, 9 半透明鏡, 10 試料側投影鏡, 11 標準側投影鏡, 12 投影スクリーン, 13 スリット, 14 測光側光電子増倍管, 15 標準側光電子増倍管, 16 増幅器, 17 記録計

(b) 複光束記録式マイクロホトメーターの光学系

第 VII-18 図 ミクロホトメーターの光学系 (JIS K 0116-1965)

4) 写真現像装置 現像液, 定着液の温度調整, かくはん, 水洗, 乾燥などをほぼ自動的に行う装置.

5) 電極成型機 炭素, 黒鉛の電極を成型する機械.

6) 混合, 粉碎機 試料の混合, 粉碎には, 乳ばち, ミキサーミル, シャッターボックスなどを用いる. 乳ばちは調製中に重金属の汚染が少ないめう製のものが良い. 溶融アルミナ, 炭化タングステン製のものもある. 炭化タングステン製のものを使用するときはタングステンと共にコバルトの汚染に注意する. ミキサーミルは混合, 粉碎を同時に行うものでバイアル (粉碎容器) 中にバイアルと同じ材質のボールを入れて試料の混合, 粉碎を同時に行うもので, バイアルの材質にはポリスチレン, 溶融アルミナ, 炭化タングステン, ステンレススチールなどがある.

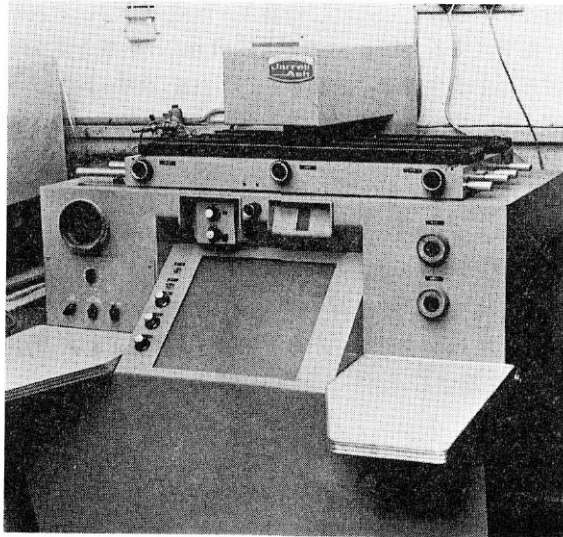


写真 VII-5 ミクロホットメーターの一例

3.3 基本操作

3.3.1 標準試料の調製

発光分光分析法では、すべて分析試料のスペクトル線強度と標準試料のスペクトル線強度の比較によって定量分析を行う。したがって標準試料の適、不適はそのまま分析精度に影響する。標準試料は分析試料とできるだけ類似した化学的、物理的性質をもち、化学組成、試料履歴などができるだけ似たものが良い。

ここで対象とする分析試料は天然試料なので、分析試料とすべての点で同じ標準試料を得ることはまず不可能であり、ある程度の類似性をもつことで妥協しなければならない。例えば岩石中の微量成分を定量する場合には、信頼のおける分析値のある岩石を標準試料とするか、純粋な酸化物あるいは炭酸塩で分析試料と同じ化学組成の合成基体を調製する。岩石以外の天然物を対象とした標準試料の場合も岩石と同じような方法で作る。

合成標準試料の作製法 純度の高い金属、酸化物、又は金属塩類を用いて基体物質を合成する。純度の高い物質は蒸留、溶媒抽出、イオン交換などの方法で精製して作るか、市販されている発光分光分析用試薬を利用する。

合成基体物質（例えば合成けい酸塩基体）の調製後、幾つかの分析目的元素の化合物（主として酸化物）の必要量を粉末で添加して、十分に混合する（固体・固体法）か、溶液で添加（固体・溶液法）して、マスターミックスを調製する。これを順次基体物質でうすめて標準試料系列を作る。標準試料系列の微量元素の濃度は対数目盛りで等間隔になるように、例えば 0.1, 0.03, 0.01, 0.003...% のように調製する。この方法は混合が十分に行われないと誤差が級数的に大きくなるので注意を要する。ここでは固体・溶液法による粉末状標準試料系列の調製例¹⁾を述べる。この調製例は 800~900°C の加熱で揮発する元素には用いない。

合成基体物質の一定量を白金ざらに正しくはかり取り、分析対象とする微量元素の標準溶液

の一定量を合成基体物質にしみ込ませる。この場合、溶液の量は、それがしみ込んだ後、白金ざらの壁をぬらさない程度にする（10 g に対して約 1 mL）。溶液を添加した基体物質は乾燥器で乾燥した後、白金ざらの中で注意深く混合する。これを 800~900°C で 30~60 分間強熱して微量元素の塩を分解する。放冷後、微量元素を含む基体物質をめのう乳ばちに移し、約 1 時間すりつぶす。これをマスターミックスとする。

マスターミックスの 2 分の 1 量を取り、同量の基体物質を加えて、プラスチック（ポリスチロール樹脂がよい）製のバイアルに入れた後、プラスチック製ボールを入れてミキサーミルで 10 分間以上振って混合する。できた混合物を更に 2 分し、その一部について上と同様操作して混合する。このようにして順次希釈混合を繰り返して標準試料系列を作る。

標準試料は長期にわたって保存することが多いので、試料容器からの汚染、吸湿、経時変化（色、性状の変化）などに注意する。

3.3.2 分析試料の調製

岩石、鉱石などは、比較的成分組成の偏りが大きいので、最終的に数 10 ミリグラムの試料粉末で結果を求める本分析法では、分析試料の調製は、特に重要である。

I.1.1 に従って、粒径約 0.149 mm の試料粉末を調製した後、更に必要量を所要の粒度^{注1)}に再粉砕して分析試料とする。これを試料容器に入れ、密せんにして保存する。

注 1) 粉末の粒度はスペクトル線強度に影響する。標準試料と同程度の粒度になるようにする。普通粒径 0.074 mm (200 メッシュ) 以下にする。

3.3.3 試料電極

分析試料を放電カラム中に気化導入するための試料電極を作製する。岩石、鉱石などの試料の場合には、一般に分光緩衝剤を添加して励起用粉末試料を調製し、これを補助電極に詰めて試料電極とする。

分光緩衝剤には、黒鉛、塩化ナトリウム、無水炭酸ナトリウム、無水炭酸リチウムなどがあり、他成分の影響を抑制するために用いる。黒鉛には分別気化の抑制効果、主成分の気化の抑制効果があると言われている。また、塩化ナトリウム、無水炭酸ナトリウムなどは試料の組成変化による電極温度、放電カラム温度を制御する。また、アルカリ元素化合物はシアンバンドスペクトルによるバックグラウンドの抑制効果がある。

これらの緩衝剤は単一あるいは組合わせて使用する。試料に対する緩衝剤の混合割合を増加すれば、基体効果を減少させることができるが、元素の検出、定量の感度が低下する。

分析試料には、緩衝剤のほか内部標準を添加することもある。一般に内部標準はあらかじめ緩衝剤に混合しておく場合が多い。こうして調製した試料の混合物を黒鉛あるいは炭素などの補助電極の小孔に穴と同じ径のプラスチック棒を用いて詰め込み、試料電極とする。

3.3.4 内部標準元素の選定

内部標準法は、分析対象元素のスペクトル線（分析線）のほかに、試料中に一定量含まれているか、又は含ませた他の元素のスペクトル線（内部標準線）を選び、これらの黒度差又は強度比をとって検量線を作成して定量する方法である。

内部標準線としては、試料の主成分元素のスペクトル線を利用する場合と、試料と標準試料の全部に一定量の元素を加え、その元素のスペクトル線を内部標準線とする場合がある。直流アーク法において、内部標準を選定するには、次の注意が必要である。

- ① 内部標準元素と分析元素の蒸発挙動が類似していること。
- ② 内部標準線と分析線は類似の励起エネルギーをもっていること。
- ③ 内部標準線と分析線の波長が近接していること。
- ④ 内部標準線と分析線の強度が相似していること。
- ⑤ 内部標準として添加する元素は、分析試料に無視できる程度しか含まれない元素とすること。

しかし実際上、これらの諸条件を満たす元素と線対を選ぶことはなかなか困難である。

3.3.5 発光操作

調製した試料電極を、対極と一対で、アーク・スパークスタンドの電極保持器に取り付ける。試料電極を下極、対極を上極に保持し、通常、試料電極を陽極とする。間げきの中心を光軸の中心として調整し、電極投影装置の目盛りあるいは間げき板によって電極間げきを決める。普通 3 mm 前後が用いられる。分光器の入口スリット幅は普通 10~30 μm を用いる。

発光条件は分析試料の種類、発光装置によって決める。

露光条件は予備放電時間と露光時間で決める。予備放電時間は放電が安定し、分析線対の強度比が一定するまでの時間とするが、直流アーク励起の場合は、通常、予備放電時間は不要である。露光時間はできるだけ金属元素が蒸発し終わるまで露光する。しかし分析線の黒度は各元素で大幅に変わるので、入口スリットの前で階段フィルター、回転セクターなどを用いて減光し、分析線対の各スペクトル線の黒度が乾板補正曲線（3.3.9 参照）の直線部に入るようにする。階段フィルター又はセクターには、3 段階、4 段階、7 段階などの種類がある。

3.3.6 写真操作

撮影した乾板は、その指定処理法に従って現像^{注2)}及び定着を行う。同一の感光材料でも、現像液の組成、液温、現像時間によってスペクトル線の黒度が変化するので、これらの条件は一定にする必要がある。普通 20°C、3 分間程度の現像条件が用いられる。

現像終了後、停止液中で 30 秒程度浸した後、定着液中に入れる。この温度は現像液のように厳密でなくてもよいが、20°C 前後が良い。乳剤膜面が透明になってから更にその時間だけ浸す。

定着終了後、約 20 分間水洗する。水洗が終わった後、清浄なスポンジで軽く乾板をふいて水滴を取り、室温又は温風で乾燥する。

注 2) 現像中にかくはんが十分でないとき強いスペクトルを撮影した乳剤では、強い線の近辺が現像不足となり黒度が低下することがある。この現像をエバーハード効果と言う。

3.3.7 測光操作

写真乾板上に撮影された分析線と、内部標準線のスペクトル線の黒度を測光装置（マイクロトモーター）で測定する（第 VII-18 図参照）。

測光する分析線、内部標準線の位置は、同一写真乾板上に撮影した鉄の標準スペクトル^{注3)}と

比較するか、目的とする元素のスペクトルを撮影した乾板と比較して確認する。あらかじめ多くの元素のスペクトルを数枚の紙の上半分に順次に写し取り、下半分に対応する鉄の標準スペクトルを写し取って、各線に元素名と波長を書き込んだマップを用いると便利である。このほか、主要な元素のスペクトル線が写し込まれたマスタープレートと比較する方法もある。

測光する線の位置を確認した後、マイクロホトメーターのスリット幅^{注3)}を決め、十分にウォーミングアップさせてから黒度の測定を行う。まず不透明な黒い紙で光源ランプからの光をしゃ断して、ゼロ調整つまみでスケール^{注5)}の読みをゼロにする。次に黒い紙を取り去り測光する線付近の非露光部分の乾板面に光源ランプの光を当てて、感度調整、スパン調整の両つまみでスケールの読みを正しく 100 に合わせる。乾板保持台を移動させ目的のスペクトル線上を走査し、スペクトル線の透過率を測定する。スペクトル線の一方の側から反対側まで走査させて、スペクトル線の両側での透過率の最大となることをバックグラウンドとする。これらの透過率 (T) を次式によって黒度 (D) に換算する。

$$D = \log 100/T$$

スペクトル線の黒度から両側のバックグラウンドの平均黒度を差し引き真の黒度を求める。

注 3) 通常、乾板にスペクトルを撮影するときは、最初にまず鉄のアークスペクトルを撮影する。

4) スペクトル線の幅よりも広くすると散乱光などの影響で、見掛け上黒度が小さくなる。スペクトル線幅の 1/2~1/3 を用いる。

5) スケールは測光装置の型によっていろいろな形態をとる。記録計と直結しているものは記録計のスケール、又は装置の投影スクリーンにスケール目盛の映し出されるものなどがある。

3.3.8 定量操作

写真測光により定量を行う場合、分析元素のスペクトル線（分析線）のみの黒度をはかり、分析試料と標準試料を比較する黒度比較（直接）法。分析元素と内部標準元素のスペクトル線の黒度をはかり、その黒度差を標準試料と比較する黒度比較（内部標準）法がある。これらの黒度比較法は、黒度の小さなところで乾板特性によって検量線が曲がるので、計算で補正して検量線を直線化するザイデル黒度比較法がある。また、乾板の特性曲線を作成し、これにより黒度を強度に転換して標準試料と比較する強度比較法がある。

1) 黒度比較(直接)法 標準試料系列と分析試料の分析線の黒度を測定する。標準試料系列について黒度と成分濃度の関係線^{注6)}を作成し検量線とする。分析試料の分析線の黒度^{注7)}から分析試料中の成分濃度を求める。

注 6) 普通、黒度を縦軸に、成分濃度の対数を横軸にとる。片対数方眼紙を用いるときは片対数軸に成分濃度をとる。測定の都度作成する。

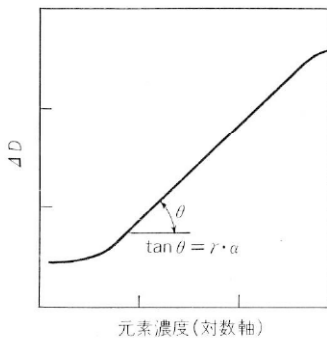
7) 黒度は約 0.5~2.0 の範囲内で用いる。

2) 黒度比較(内部標準)法 標準試料系列と分析試料の分析線及び内部標準線を測光し黒度^{注7)}を求める。分析線の黒度を D_A 、内部標準線の黒度を D_S とし、次式によって黒度差

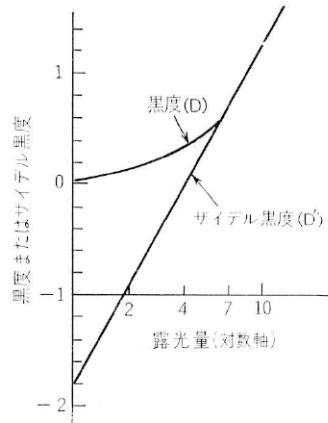
ΔD を求める.

$$\Delta D = D_A - D_S$$

標準試料系列について ΔD と成分濃度の対数との関係線を作成し、これを検量線とする (第 VII-19 図参照). 次に分析試料について ΔD を求め、検量線から分析元素濃度を求める.



第 VII-19 図 黒度比較法による検量線の例



第 VII-20 図 黒度 (D) とザイデル黒度 (D') による検量線の比較

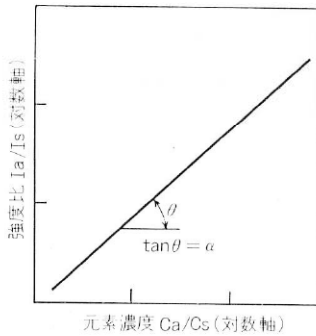
3) ザイデル黒度比較法 上記黒度比較法では黒度約 0.5 以下のところで乾板などの特性によって検量線が曲がる. この方法は計算式によって検量線を直線化する方法で、通常の検量線より見掛けの直線域が広くなり、低含有量部分まで広く使用できる (第 VII-20 図参照). 次式によってザイデル黒度 (D') を求め、1) 及び 2) の黒度比較法と同様に D' と成分濃度の対数との関係線を作成して検量線とする.

$$D' = \log(100/T - 1)$$

4) 強度比較法 黒度比較法ではいずれも検量線が乾板の特性の影響を直接受け、検量線の直線域が狭くなる. 強度比較法はスペクトル線の黒度を乾板特性に無関係な「強度」に変換し、元素濃度の対数とスペクトル線「強度」の対数の関係線、又は元素濃度の対数とスペクトル線強度比 (分析線の強度/内部標準線の強度) の対数の関係線を作成して検量線とする.

強度比較法によると検量線の直線域は広くなる (第 VII-21 図参照). また、一度精密な検量線を作成すれば、感光材料、発光条件などが変化しない限り、測定の都度作成する必要がない.

スペクトル線黒度を強度に変換するためには、乾板特性曲線を作成しなければならない. これらの作成法には線群法、階段フィルター法、回転セクター法などがある.



C_a : 分析元素濃度, C_s : 内部標準元素濃度, I_a : 分析元素スペクトル線強度, I_s : 内部標準元素スペクトル線強度

第 VII-21 図 強度比較法による検量線の例

3.3.9 乾板特性曲線作成法

1) 線群法 発光条件が一定ならば, ある元素の一群のスペクトル線の強度には一定の関係があることを利用する. 波長領域ごとに 6~10 本のスペクトル線群を用いる. この線群の一例を第 VII-13 表に示す.

第 VII-13 表 特性曲線作成用鉄スペクトル線群

例 380 nm グループ (*FeI: 発光条件 直流アーク 2.2 A)

波長 (nm)	強度の対数 (log I)
375.694	1.754
7.483	1.663
7.646	1.685
380.534	2.449
0.754	2.096
3.633	1.929

* FeI は鉄のアーク線 (原子線) を意味する

直流アーク 2.2 A の発光条件で鉄のスペクトル線を撮影し, 第 VII-13 表のスペクトル線群の透過率又は黒度を求め, 透過率又は黒度と強度の対数 (log I), あるいはザイデル黒度と強度の対数の関係線を作成して特性曲線とする. この特性曲線の一例を第 VII-22 図に示す.

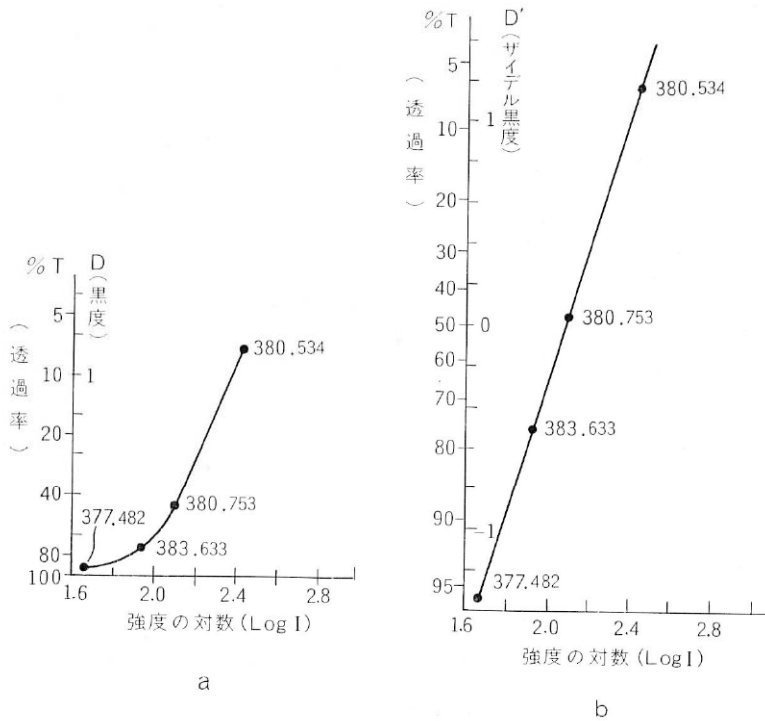
2) 階段フィルター法²⁾ 安定で均一な鉄のアーーク⁸⁾を, 分光器の入口スリット前にセットした階段フィルター⁹⁾で減光して鉄のスペクトルを撮影する. 98~100% 透過フィルターで撮影したスペクトル線の透過率が 3~5% 程度の鉄の太い線を 1 本選び, 減光

された各段の黒度をマイクロホトメーターで測光する.

各波長領域ごとに特性曲線を作成する場合には 20 nm ごとに特性曲線の一つぐらいの割合で作成する. 普通の分光分析用乾板 (感光域 220~460 nm 程度) を用いるときは 250~340 nm の範囲のスペクトルを分析線として使用することが多いが, 普通 280~300 nm の範囲で特性曲線の一つ作成したもので全波長領域を代表させることが多い. 250 nm 以下の分析線を使用するときには急速にゼラチンによる光の吸収が増加するため 5 nm ごとに特性曲線を作成する. S.A.-No. 2 (イーストマンコダック社製) 乾板は各波長領域のコントラストが比較的均一で普通の分光用乾板より補正曲線数は少なくてもよい.

階段フィルターの各段の減光スペクトルの測光結果を階段フィルターの各段の相対強度に対してプロットして特性曲線を作成する.

ここでは各段 (No. 1~No. 4) の強度関係が 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 の 4 段フィルターを用いて測定した例で説明する. この 4 段の各段におけるスペクトル線の測光結果が, 第 VII-14 表のようになったときに得られたそれぞれの曲線を第 VII-23 図に示す.

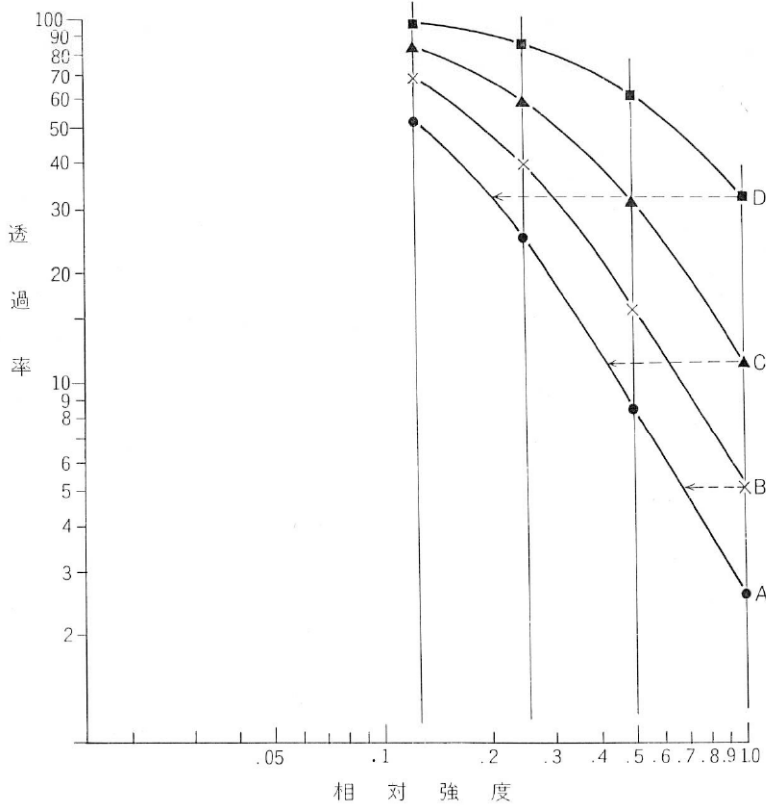


第 VII-22 図 線群法による特性曲線作成例 (第 VII-13 表より)
 (a) 黒度を用いたときの曲線
 (b) ザイデル黒度を用いたときの曲線

第 VII-14 表 階段フィルターによる透過率の測定値

階段フィルター	透 過 率 %			
相対強度	A線	B線	C線	D線
1.0	2.6	5.2	11.5	32.0
0.5	8.5	16.3	30.5	60.5
0.25	24.5	39.0	59.0	84.5
0.125	52.0	69.0	83.5	95.5

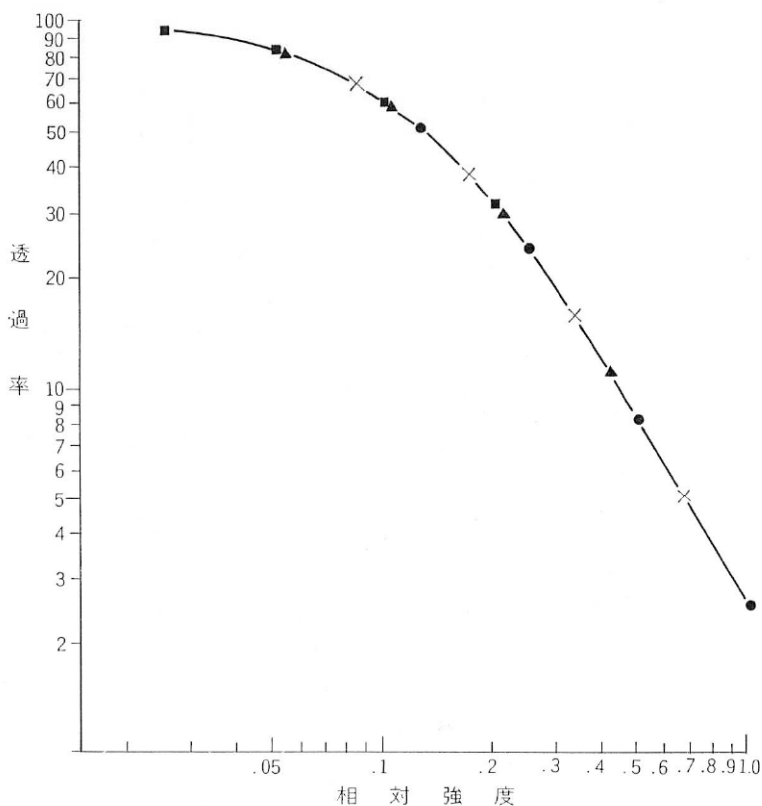
縦軸に透過率 (%) 値を、横軸に相対強度値を表わしているが、A、B、C、D の各曲線は互いに離れてプロットされる。これを 1 本の線として高低の関係を一括して図示する必要がある。1 本化するためには次のようにする。まずフィルターの各段の強度関係は相対値であるということから、第 VII-23 図から B 線を A 線と一致させ、B の最下端の位置が強度幾つになっているかを読む。図からその強度 0.67 が求められる。したがって B の各段の強度を 0.67 倍すると 0.67, 0.237, 0.167, 0.084 となる。同様に C 線は各段の強度を 0.417 倍、D 線は 0.2 倍する。以上の結果をまとめて第 VII-15 表に示す。



第 VII-23 図 4 段階フィルター (強度比 1.0, 0.5, 0.25, 0.125) を使用したときの各段階 (A, B, C, D) の特性曲線 (第 VII-14 表より)

第 VII-15 表 A, B, C, D 各線の 1 本化のための計算結果

階段フィルター	A 線		B 線		C 線		D 線	
	相対強度 R.I.	透過率 T	R.I.	T	R.I.	T	R.I.	T
No. 1	1.0	2.6	0.67	5.2	0.417	11.5	0.20	32.0
No. 2	0.5	8.5	0.335	16.3	0.209	30.5	0.10	60.5
No. 3	0.25	24.5	0.167	39.0	0.105	59.0	0.05	84.5
No. 4	0.125	52.0	0.084	69.0	0.053	82.5	0.025	85.5



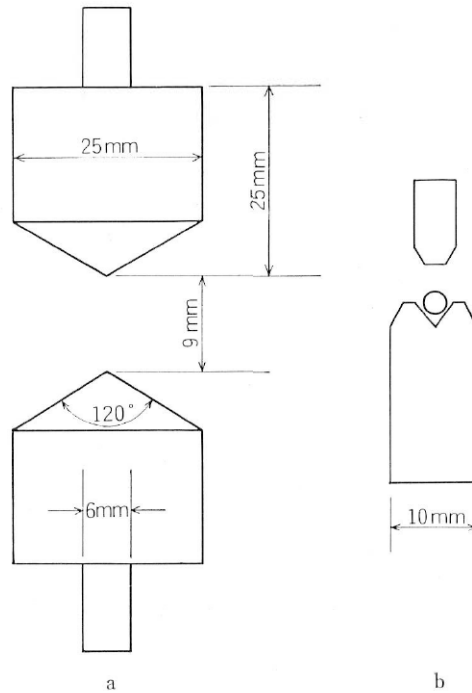
第 VII-24 図 第 VII-23 図の特性曲線を一本化して作成した乾板特性曲線 (第 VII-15 表より)

この結果を 1 本の特性曲線として第 VII-24 図に示す。

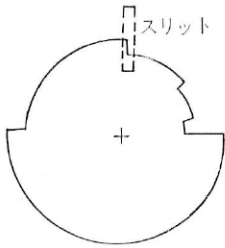
注 8) 安定で均一な鉄アークの光源を得るには、第 VII-25 図 a のように 120° の円錐の先端をもつ径 2.5 cm の同じ鉄電極を上極、下極に用いるか、第 VII-25 図 b のようなボタン状の鉄 50~100 mg を径 1 cm の鉄電極先端のおう部にのせた下極と径 0.5 cm の鉄電極を上極とした電極系を用いる。いずれも直流アーク 250V、できるだけ低電流（例えば 0.7A）で発光させる。電極間げきは第 VII-25 図 a のときは 9mm、b のときもできるだけ広くなる。

9) 階段フィルターは石英板上にロジウム、白金などの金属を蒸着させたもので、光学的になるべく中性なものを使用する。

3) 回転セクター法 分光器の入口スリットの前に第 VII-26 図のような金属板を設置し、毎分 600 回転以上回転させ、光源からの光を段階的に減光させる。安定でむらのない鉄アーク^{注8)}を光源とし、回転セクターで減光した鉄のスペクトルを撮影した後、階段フィルターと同様に操作して特性曲線を作成する。



第 VII-25 図 乾板特性曲線作成用の鉄電極系



第 VII-26 図 回転セクター及びそのスペクトル線



3.4 けい酸塩岩石中の微量元素の定量方法^{3,4)}

けい酸塩岩石中の金属元素を、直流アーク法でアルカリ金属が蒸発し尽すまでに蒸発を終る揮発性元素と、それ以外の揮発しにくい難揮発性元素の2群に分ける。それぞれ別の分光緩衝剤、内部標準元素を用いて定量する。

3.4.1 揮発性元素の定量方法

鉛、ガリウム、銀、銅、タリウム、亜鉛、すず、ゲルマニウム、インジウム、ビスマス、水銀、ひ素及びアンチモンが揮発性元素群に含まれる。このうち定量元素は銅、ガリウム、鉛、すず、ゲルマニウム、タリウム及び亜鉛である。インジウム、ビスマス、水銀、ひ素、アンチモンは通常の発光分光分析法ではけい酸塩鉱物、岩石などの中から検出できない。インジウムは、けい酸塩岩石中では平均含有量 1 ppm 以下で、揮発性元素群中、揮発性が中間に位すること、スペクトル線の励起特性のよいことなどから内部標準として用いられる。

1) 標準試料 天然試料又は合成試料を用いる。

(i) 天然標準試料 天然試料で正しい成分値が明らかなものを用いるのが理想的であ

る。けい酸塩岩石の地球化学的標準試料として米国地質調査所で調製配布した G-1 (花こう岩) 及び W-1 (輝緑岩) は、多数の元素について、多種の分析方法で分析が行われ、微量成分の推薦値、推定値が報告⁶⁾ されている。推薦値は確からしい値として評価され、推定値も今後そう変わることはない値だと思われるので分光分析用標準試料として用いることができる。しかし G-1, W-1 は現在ではほとんど入手不可能である。同所から新しく G-2 (花こう岩), GSP-1 (花こうせん緑岩), AGV-1 (安山岩), BCR-1 (玄武岩), PCC-1 (かんらん岩), DTS-1 (ダナイト) が配布され定量値の平均値が報告⁶⁾ されている。当所からも JG-1 (花こうせん緑岩), JB-1 (玄武岩) を配布しており、分析結果の収集整理が行われ安藤ら (1974)⁷⁾ の報告がある。

第 VII-16 表 地球化学的標準試料中の元素濃度⁶⁾ (その 1) (ppm)

	Ag	Cu	Ga	Ge	Pb	Sn	Tl	Zn
G-1	0.05	[13]	[19.6]	[1.1]	48	3.5	1.24	[45]
W-1	[0.081]	[110]	[16]	1.4	7.8	[3.2]	0.11	[86]
G-2	0.049	11.7	[22.9]	1.15	31.2	1.5	1.0	[85]
GSP-1	0.10	33.3	22	1.3	51.3	6.3	1.3	[98]
AGV-1	[0.11]	59.7	[20.5]	1.3	35.1	4.2	1	[84]
BCR-1	0.036	18.4	20	1.54	17.6	2.6	0.30	[120]
PCC-1	[0.005]	11.3	0.4	0.93	13.3	1	0.0008	[36]
DTS-1	[0.008]	7.0	0.2	0.90	14.2	1	0.0005	[45]
JG-1	0.07	3.3	20	1	24	3	2	36
JB-1	—	52	17	—	14	2.3	—	83

G-1, W-1 は推定値*, 但し [] 内は推薦値, 他は平均値

これらの地球化学的標準試料中の推薦値, 推定値, 及び平均値を第 VII-16 表に示す。このほかカナダ, フランス, ドイツ民主共和国などから出ている標準試料についても分光分析用標準試料として使用できる数値が集録されている⁶⁾。

(ii) 合成標準試料 天然標準試料が得られない場合, 又は天然標準試料で濃度範囲がカバーできない場合に調製する。合成けい酸塩基体を作ってから微量成分を添加する。

けい酸塩岩石の主成分元素であるけい素, アルミニウム, 鉄, カルシウム, マグネシウム, マンガン, チタン, ナトリウム及びカリウムの酸化物又は炭酸塩の高純度試薬を用い, 第 VII-17 表に示すような 3 種の合成基体を合成する。これらの合成基体を調製するための試薬の混合量を第 VII-18 表に示す。二酸化けい素, 酸化アルミニウム, 酸化鉄(III), 酸化マグネシウム, 三二酸化マンガン, 及び二酸化チタンはそれぞれ約 1000°C で 1 時間, 炭酸ナトリウム, 炭酸カリウム及び炭酸カルシウムは 400~500°C で 1 時間強熱し, デシケーター中で放冷する。各試薬を第 VII-18 表に従ってプラスチックバイアル (30 ml) に正しくはかり取り, ボールを入れ密せんでミキサーミルで約 15 分間混合する。混合物は白金るつぼ (30 ml) に移し入れ, 約 1000°C で 1 時間強熱する。放冷後⁸⁾¹⁰⁾ めのう乳ばちで粉碎, 混合する。プラスチック製試料びん (30 ml) に入れて密せんで保存する。

* 確定していないが暫定的に使える値

第 VII-17 表 合成けい酸塩基体の組成例

	酸性岩型 (%)	中性岩型 (%)	塩基性岩型 (%)
SiO ₂	71.00	55.00	45.00
Al ₂ O ₃	14.00	17.00	12.00
Fe ₂ O ₃	3.00	8.00	13.00
CaO	2.25	7.47	13.28
MgO	1.00	4.70	11.00
MnO	0.12	0.43	0.10
TiO ₂	0.90	0.40	1.00
Na ₂ O	3.23	4.00	2.00
K ₂ O	4.50	3.00	2.62

第 VII-18 表 合成けい酸塩基体の調製法例

単位 g (各々収量 5 g を得る)

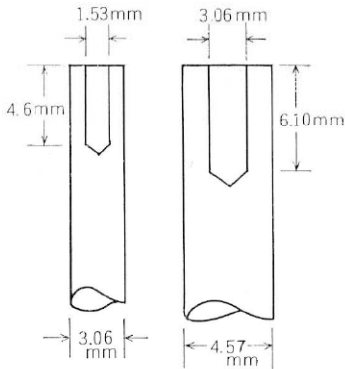
試 薬 名	酸性岩型	中性岩型	塩基性岩型
二酸化けい素 SiO ₂	3.5500	2.7500	2.2500
酸化アルミニウム Al ₂ O ₃	0.7000	0.8500	0.6000
酸化鉄(III) Fe ₂ O ₃	0.1500	0.4000	0.6500
炭酸カルシウム CaCO ₃	0.2008	0.6666	1.1851
酸化マグネシウム MgO	0.0500	0.2350	0.5500
三二酸化マンガン Mn ₂ O ₃	0.0067	0.0239	0.0056
二酸化チタン TiO ₂	0.0450	0.0200	0.0500
炭酸ナトリウム Na ₂ CO ₃	0.2762	0.3420	0.1710
炭酸カリウム K ₂ CO ₃	0.3301	0.2201	0.1922

これらの合成けい酸塩基体に銅，ガリウム，鉛，すず，ゲルマニウム，タリウム及び亜鉛の酸化粉末を添加し 3.3.1 の操作に従って各元素 1000 ppm を含むマスターミックスを作り，これから 0.3~500 ppm を含む標準試料系列を作る．密せんしたプラスチック製試料びん中で保存する．

注 10) 強熱放冷後の試料は二酸化けい素，含量が高いもの程シンターになりやすい．

2) 励起用粉末試料の調製 試料及び標準試料^{注11)}をめのう乳ばちで粒径 0.074 mm (200 メッシュ) 以下にすりつぶす．別に硫酸カリウム(分光緩衝剤)及び三二酸化インジウム In₂O₃ (内部標準用)を 500~600°C で 30 分間加熱してデンケーター中で放冷した後，これらを 98:2 の割合で混合し，粒径 0.074 mm (200 メッシュ) 以下とする．試料及び標準試料粉末 1 に対して混合物 1 を加えよく混合して励起用粉末試料とし，プラスチック製試料びん(10 ml) に入れ密せんして保存する．

3) 電極系 励起用粉末試料を詰める補助電極は，高純度黒鉛棒(径 4.57 mm，長さ約 4 cm) の一端に径 3.06 mm，深さ 6.10 mm の穴を開けたものを用いる．穴に試料を一ぱいに



第 VII-27 図 補助電極の例

詰め、下極（陽極）とする（第 VII-27 図参照）。上極（陰極）には下極と同じ黒鉛棒の一端を 30° の円錐形にしたものを用いる。電極間げきは 5 mm とする。

4) 励起と露光条件 鉄標準：直流アーク 220~250 V, 7 A, 予備放電 3 秒, 露光 8 秒, 試料及び標準試料：直流アーク 220~250 V, 7.5 A, 予備放電 0 秒, 露光時間 75 秒, スリット幅 15~30 μm , フィルター, 3, 4 又は 7 段階フィルター, 1 試料 2 回の繰り返し撮影, 乾板コダック S.A. No. 1, 又は同種のもの, なお発光中の電極間げきは常に 5 mm に保つ。

5) 写真操作 3.3.6 参照。

6) 測光及び定量 第 VII-19 表の定量元素の分析線

第 VII-19 表 分析線及び内部標準線

元 素	波長 (nm)	励起ポテンシャル (V)	
		(低)	(高)
Pb	283.307	0.0	4.4
Ga	294.364	0.1	4.3
Cu	324.754	0.0	3.8
	327.396	0.0	3.7
Zn	334.502	0.0	7.75
Sn	317.502	0.0	3.77
	326.233	1.1	4.85
Ge	265.118	0.1	4.8
Tl	276.787		4.5
In (内部標準)	325.609		3.01

及び内部標準線の透過率をマイクロホトメーターで測光する (3.3.7 参照)。

各元素の分析線及び内部標準線の透過率を 3.3.9 で作成した乾板補正曲線から強度に変換し, (各元素の分析線強度)/(内部標準線強度)を計算する。(標準試料系列の分析線強度)/(内部標準線強度)と元素濃度を両対数方眼紙にプロットして検量線を作成する。この検量線から試料中の元素濃度 (ppm) を求める。

注 11) 合成標準試料を用いるときは, 試料の岩石の種類によって, 合成標準試料の基体を使い分ける。酸性岩試料 (流紋岩, 花こう岩) は酸性岩型, 中性岩試料 (安山岩, せん緑岩) は中性岩型, 塩基性岩試料 (玄武岩, はんれい岩) は塩基性岩型を用いる。

3.4.2 難揮発性元素の定量方法

けい素, アルミニウム, 鉄, カルシウム, マグネシウム, マンガン, チタン, ほう素, クロム, モリブデン, タングステン, コバルト, ニッケル, バリウム, ストロンチウム, パナジウム

ム、ベリリウム、タンタル、ニオブ、スカンジウム、希土類元素、ジルコニウム、ハフニウムなどが難揮発性元素群に含まれる。

このうち、定量元素はほう素、クロム、モリブデン、コバルト、ニッケル、バリウム、ストロンチウム、バナジウム、ベリリウム、ランタン、イットリウム、ジルコニウムである。

けい素、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、マンガン、及びチタンは通常、主成分として定量される元素であり、タングステン、タンタル、ニオブ、大部分の希土類元素、ハフニウムは通常の発光分光分析法では、けい酸塩鉱物、岩石などの中から検出できない。また、パラジウムはけい酸塩岩中の平均含有量が 0.01 ppm で、スペクトル線の励起特性が良いことなどから内部標準として用いられる。

1) 標準試料 天然試料又は合成試料を用いる。

(i) 天然試料 3.4.1 1) (i) 参照。

地球化学的標準試料中の定量成分の推薦値、推定値及び平均値は第 VII-20 表に示す。

第 VII-20 表 地球化学的標準試料中の元素濃度⁶⁾ (その 2) (ppm)

	B	Ba	Be	Co	Cr	La	Mo	Ni
G-1	1.7	1200	3	2.4	20	[101]	6.5	1
W-1	15	[160]	0.8	47	114	9.8	0.57	76
G-2	2.0	[1870]	2.6	5.5	7	[96]	0.36	5.1
GSP-1	<3	[1300]	1.5	6.4	12.5	[191]	0.90	12.5
AGV-1	5	[1208]	3	14.1	12.2	35	2.3	18.5
BCR-1	5	[675]	1.7	38	17.6	[26]	1.1	15.8
PCC-1	6	1.2	—	112	2730	0.15	0.2	2339
DTS-1	<5	[2.4]	—	133	4000	0.04	0.2	2269
JG-1	5	450	<3	4	50	25	2.2	10
JB-1	10	400	—	39	417	36	—	139

	Sc	Sr	V	Y	Zr
G-1	2.9	[250]	17	[13]	[210]
W-1	35.1	[190]	264	[25]	[105]
G-2	3.7	[479]	35.4	[12]	[300]
GSP-1	7.1	[233]	52.9	30.4	[500]
AGV-1	13.4	[657]	125	21.3	[225]
BCR-1	33	[330]	399	37.1	[190]
PCC-1	6.9	[0.41]	30	< 5	7
DTS-1	3.6	[0.35]	10.3	0.05	3
JG-1	6.5	[184]	24	<30	160
JB-1	26	[438]	300	—	300

G-1, W-1 は推定値*, ただし [] 内は推薦値, 他は平均値

(ii) 合成標準試料 3.4.1 1) (ii) と同じ 3 種類の合成けい酸塩基体に定量元素の標準溶

* 確定していないが暫定的に使える値

液 (10.0 mg/ml) を基体 10 g に対して 2 ml ずつ, 3.3.1 の操作に従って順次添加し, 各元素 2000 ppm を含むマスターミックスを作り, これから 0.3~1000 ppm を含む標準試料系列を作る. プラスチック試料びんに入れ密せんして保存する.

2) 励起用粉末試料の調製 試料及び標準試料¹¹⁾をめのう乳ばちで粒径 0.074 mm (200 メッシュ) 以下にすりつぶす. 別に黒鉛粉末 (粒径 0.074 mm 以下) にパラジウムとして 1000 ppm 含むようにパラジウム塩¹²⁾を添加¹³⁾してよく混合して, 分光緩衝剤とする. 試料及び標準試料 1 に対して分光緩衝剤 2 を加えて十分に混合して励起用粉末試料とし, プラスチック製試料びん (10 ml) に入れ密せんして保存する.

3) 電極系 3.4.1 2) と同じ黒鉛電極系を用いる.

4) 励起と露光条件 直流アーク: 220~250 V, 7 A, 予備放電: 0 秒, 露光時間: 4~5 分 (完全燃焼), スリット幅: 15~30 μ m, フィルター: 3, 4 又は 7 段階フィルター, 乾板: コダック S.A. No. 1 又は S.A. No. 3 及び同種のもの. なお発光中の電極間げきは常に 5 mm に保つ.

5) 写真操作 3.3.6 参照.

6) 測光及び定量 第 VII-21 表の定量元素の分析線及び内部標準線の透過率をマイクロホトメーターで測光する (3.3.7 参照). 以下 3.1.6 と同様操作して試料中の元素濃度 (ppm) を求める.

第 VII-21 表 分析線及び内部標準線

元 素	波 長 (nm)	励起ポテンシャル (V)	
		低	高
Pd	324.2703	0.81	4.62
Ba	455.4042 (II)	0.0	2.73
Co	345.3505	0.4	4.00
Cr	{ 425.4346	0.0	2.90
	{ 359.3488		
La	433.3734 (II)	0.2	3.02
Mo	317.0347	0.0	3.89
Ni	341.4765	0.03	3.64
Sc	{ 424.6829 (II)	0.0	2.68
	{ 361.3836		
Sr	460.7331	0.0	2.68
V	{ 438.4722	0.29	3.10
	{ 318.5396		
Y	{ 371.0290 (II)	0.3	3.23
	{ 437.4935 (II)		
Zr	343.823 (II)	0.1	3.68

注 12) 塩化パラジウム $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 又はヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ を用いる. 塩化パラジウムは潮解性があるので注意する.

13) パラジウム塩をいったん少量の黒鉛粉末と十分に混合後, Pd 1000 ppm になるように黒鉛粉末と混合する.

3.5 岩石、鉱物、鉱石中の微量元素定量法^{*)}

直流アーク励起法を用い、基体効果の抑制のための分光緩衝剤と混合した粉末試料の一定量を黒鉛電極に詰め、アーク電流 16 A で試料を完全燃焼する。この方法によると岩石、鉱石、土壌などの多数の微量元素が定量できる。内部標準元素を用いず、分析線強度と元素濃度の関係線を検量線として微量元素を定量する。定量成分及び定量範囲を第 VII-22 表に示す。

1) 標準試料 地球化学的標準試料 G-1, W-1 及びこれら 2 試料をいろいろな割合で混ぜたものを用いる。標準試料が入手できないときや濃度範囲がカバーできないときは次の方法で標準試料を作製する。

石英粉末〔粒径約 0.177 mm の粉末を熱塩酸 (1+1) 中に浸して微量元素を溶解し水で十分に洗浄して風乾後、110°C で 1 時間乾燥する〕と微斜長石粉末 (粒径約 0.177 mm とし、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、けい素以外の微量成分の存在を発光分光分析であらかじめチェックしておく) を 60 : 40 の割合で混合し、更に混合物の 1% 量の酸化鉄 (III) を添加して均一な粒径 0.074 mm 以下の混合物、すなわちペグマタイト基体を作製する。

ペグマタイト基体に、一群の定量元素の分光分析用試薬 (主として酸化物を使用する) を各元素とも 5.00% になるように加えてマスターミックスを調製する。すなわち試薬及びペグマタイト基体を正しくめう乳ばちにはかり取り、十分にすりつぶして粒径 0.074 mm 以下とし、マスターミックスとする。第 VII-23 表にコバルト、クロム、銅、ガリウム、ゲルマニウム、ランタン、モリブデン、ニッケル、すず、チタン、バナジウム、イットリウム及び亜鉛の 13 元素を一群としたマスターミックスの調製例を示した。次にマスターミックス 0.700 g をペグマタイト基体 2.800 g でうすめて A-1 (各元素 1.00%) を作る。A-1 1.000 g をペグマタイト基体 1.154 g でうすめて A-2 (0.464%), A-2 1.000 g をペグマタイト基体 1.154 g で

第 VII-22 表 定量成分の分析線及び定量範囲

元 素	波長 (nm)	定量濃度範囲 (%)	元 素	波長 (nm)	定量濃度範囲 (%)
銀	Ag 328.068	0.0001-0.01	カドミウム	Cd 326.106	0.005 -0.1
	Ag 338.289	.0001- .01		Cd 346.620	.01 - .3
アルミニウム	Al 308.216	.001 - .1	セリウム	Ce *422.260	.02 - .2
	Al 266.039	.02 - 1		Ce 320.171	.05 -5
	Al 265.249	.03 -1	コバルト	Co 345.350	.0002- .01
ひ素	As 234.984	.05 - .5		Co 344.917	.001 - .1
	As 278.020	.1 -1	クロム	Cr *427.480	.0001- .1
金	Au 267.595	.002 - .1		Cr *425.435	.0005- .5
	Au 312.278	.01 - .1		Cr 302.156	.001 - .1
ほう素	B 249.678	.001 - .05	セシウム	Cs *459.318	.8
	B 249.773	.001 - .05		Cs 334.744	.8
バリウム	Ba *455.404	.0002- .3	銅	Cu 324.754	.0001- .01
ベリリウム	Be 234.861	.0001- .001		Cu 327.396	.0005- .01
	Be 313.042	.0005- .02	ジスプロシウム	Dy 340.780	.003 - .1
	Be 313.107	.001 - .05		Dy 331.989	.01 - .5
ビスマス	Bi 306.772	.001 - .1	エルビウム	Er 323.058	.001 - .5
	Bi 289.798	.03 - .5		Er 322.073	.01 - .5
カルシウム	Ca *422.673	.0001-1	ユウロピウム	Eu 281.395	.003 - .3
	Ca *428.301	.01 -5		Eu 290.668	.01 - .5
	Ca 315.887	.01 -1			

* 半定量法で用いる分析線

第VII-22表 (つづき)

元 素	波長 (nm)	定量濃度範囲(%)	元 素	波長 (nm)	定量濃度範囲(%)
ふ っ 素 鉄	CaF 529.10	0.01	ブラセオジウム	Pr 324.546	0.05 -2
	Fe 302.064	.001 - .2		Pr 312.157	.3 -5
	Fe 302.584	.01 - 1	白 金	Pt 265.945	.001 - .1
	Fe 328.676	.05 - 5		Pt 306.471	.001 - .1
	Fe 308.374	.1 - 5	ルビジウム	Rb 335.089	10
Fe 317.545	.4 -10				
ガ リ ウ ム	Ga 294.364	.0005- .05	レ ニ ウ ム	Re 346.472	.001 - .05
	Ga 294.418	.005 - .3		Re 346.047	.005
ガドリニウム	Gd 335.048	.003 - .1	ロ ジ ウ ム	Rh 339.685	.0003- .03
	Gd 302.761	.01 - .5		Rh 343.489	.0003- .01
	Gd 333.139	.01 - .5	ル テ ニ ウ ム	Ru 343.674	.001
ゲルマニウム	Ge 265.118	.001 - .05		Ru 296.512	.03
	Ge 303.906	.002 - 1	ア ン チ モ ン	Sb 259.806	.01 - .2
ハフニウム	Hf 286.637	.005 - .2		Sb 287.792	.03 - .5
	Hf 310.912	.03 - .5	ス カ ン ジ ウ ム	Sc *424.683	.0001- .2
	Hf 313.472	.03 - .5		Sc 335.373	.0005- .05
水 銀	Hg 253.652	.1	セ レ ン	Se 241.352	
	Ho 339.898	.003 - 3	け い 素	Si 288.158	.001 - .5
ホルミウム	Ho 347.425	.005 - .1	サ マ リ ウ ム	Sm 325.438	.003
	In 303.936	.001 - 0.05		Sm 340.867	.02 - .5
インジウム	In 305.125	.01 - .1	す ず	Sn 283.999	.001 -0.1
	Ir 322.078	.006 - .1		Sn 317.502	.001 - .1
カリウム	K 377.470	.1	ス ト ロ ン チ ウ ム	Sr *460.733	.0001- .2
	K *404.414	.5		Sr 346.446	.01
ラ ン タ ン	La 333.749	.003 - .2	タ ン タ ル	Ta 271.467	.01 -5
	La *433.373	.003 - .2		Ta 331.116	.05 -5
	La 324.512	.01 - 1	テ ル ビ ウ ム	Tb 332.440	.004 - .3
リチウム	Li 323.261	.05 - 1		Tb 321.995	.01 - .5
	Lu 261.542	.003 - .03		Tb 329.307	.03 - .5
ルテチウム	Lu 291.139	.003 - .1	テ ル ル	Te 238.576	.05 -1
	Mg 285.213	.0001- .1	ト リ ウ ム	Th 287.041	.05 -5
マグネシウム	Mg 277.669	.005 - .5	チ タ ン	Ti 337.280	.0005- .02
	Mg 278.297	.005 - .1		Ti 316.852	.005 - .5
	Mg 332.993	.05 - 3		Ti 326.160	.005 - .5
	Mn 280.106	.0001- .05		Ti 315.225	.05 -3
マンガン	Mn 294.920	.005 - .3	タ リ ウ ム	Tl 276.787	.003 - .3
	Mn 307.027	.1 - 1		Tl 322.975	.3 -1
	Mo 317.035	.0002- .03	ツ リ ウ ム	Tm 313.126	.001 - .1
モリブデン	Mo 319.397	.003 - .1		Tm 346.220	.001 - .05
	Na 330.232	.1 - 5	ウ ラ ン	U *424.437	.05 -1
ナトリウム	Na 330.299	.2 - 3		U 327.012	.1
	Nb 316.340	.001 - .05	バ ナ ジ ウ ム	V 318.398	.0005- .05
ニ オ ブ	Nb 319.498	.001 - .05		V 318.540	.001 - .05
	Nd *430.357	.01 - 1		V 310.230	.002 - .3
	Nd 332.827	.05 - 3		V 318.341	.002 - .2
ネオジウム	Nd 313.490	.2 - 5	タ ン グ ス テ ン	W 289.645	.02 -1
	Ni 341.476	.0002- .01		W *429.461	.02 -1
	Ni 305.082	.001 - .1	イ ッ ト リ ウ ム	Y 324.228	.001 - .05
	Ni 310.155	.001 - .1		Y 332.788	.001 - .1
ニッケル	Ni 306.462	.01 - .5		Y 319.562	.005 -2
	Os 330.156	.005	イ ッ テ ル ビ ウ ム	Yb 328.937	.0001- .01
	Os 326.229	.01		Yb 297.056	.005 - .3
り ん	P 255.328	.1 - 1	亜 鉛	Zn 334.502	.02 - .5
	P 255.493	.1 - 1		Zn 330.259	.05
	P 253.401	.5 - 5	ジ ル コ ニ ウ ム	Zr 327.305	.001 - .1
鉛	Pb 283.307	.001 - .05		Zr 339.198	.001 - .1
	Pb 266.317	.02 - .5		Zr 275.221	.01 - .1
パラジウム	Pd 340.458	.0003- .01			
	Pd 324.270	.001 - .03			

第 VII-23 表 岩石・鉱物・鉱石中の
微量元素分析用標準試
料（マスター・ミック
ス）の作成法の一例
各元素 5.00%

元 素	試薬名	試薬添加重量 (g)
Co	Co ₃ O ₄	0.1362
Cr	Cr ₂ O ₃	.1461
Cu	CuO	.1252
Ga	Ga ₂ O ₃	.1344
Ge	GeO ₂	.1440
La	La ₂ O ₃	.1173
Mo	MoO ₃	.1500
Ni	NiO	.1273
Sn	SnO ₂	.1270
Ti	TiO ₂	.1668
V	V ₂ O ₅	.1785
Y	Y ₂ O ₃	.1270
Zn	ZnO	.1245

試薬合計重量 (g).....1.8043
ペグマタイト基体添加量 (g)......1957
混合物の全重量 (g).....2.0000

電 0 秒. 乾板: コダック III-0 型.

5) 写真操作 3.3.6 参照.

6) 測光及び定量 第 VII-22 表の分析線をマイクロホトメーターで測定し透過率を求め、乾板補正曲線で強度に変換する (3.3.7, 3.3.8, 3.3.9 参照). 分析線の強度の対数と元素濃度の対数の関係線を作成し検量線とする. 試料中の定量元素の分析線強度を求め、検量線から試料中の元素濃度を求める.

注 14) 粒径 0.074 mm 以下とする. 結晶水を多く含む試料はアーク中で飛散することがあるので磁器
るつぼに入れ、800~1000°C で強熱し、放冷して用いる. また、試料と標準試料の化学組成の違
いが大きなきは、試料をペグマタイト基体で適当にうすめる.

備考 1 標準試料系列及び試料に、これらの 1.25 倍量の黒鉛粉末 (粒径 0.074 mm 以下) を混合して励起用粉末試料を調製し、半定量分析を行うことができる. この操作は次のようにして行う.

励起用粉末試料とした標準試料系列及び試料を本文と同様に操作して乾板に撮り、標準試料乾板及び試料乾板とする. 標準試料系列と試料の分析線の強さを複光束式プロジェクター^{注15)}で比較して、試料中のおおよその元素濃度を求める.

注 15) 複光束記録式マイクロホトメーターを用いてもよい (第 VII-18 図 b 参照).

うすめ A-3 (0.215%) を作り、順次同様に同じ割合
でうすめて、A-4 (0.100%), A-5 (0.0464%), A-6
(0.010%), ……、A-13 (0.0001%) までの標準試料系
列を作る ($\sqrt[3]{10}$ 間隔となる).

2) 励起用粉末試料の調製 標準試料系列及び試
料^{注14)}は同じ方法で調製する. 試料 100 mg をめのう
乳ばちに正しくはかり取り、これに分光緩衝剤として
無水炭酸ナトリウム 10%, 石英粉末 90% の混合物
(粒径 0.074 mm 以下) 100 mg と黒鉛粉末 (粒径
0.074 mm 以下) 50 mg を正しく加えて、十分に混合
し励起用粉末試料とする.

3) 電極系 黒鉛電極は径 6.35 mm のものを用
い、径 3.66 mm 深さ 6.1±0.5 mm の電極孔をあけて
使用する. 励起用粉末試料 25 mg をプラスチック製
又はステンレススチール製の小型漏斗を用いてこぼさ
ないように黒鉛電極孔に詰め、これを試料電極とし、
下極 (陽極) とする. 上極には黒鉛棒径 3.06 mm を
用い陰極とし電極間げき 4~5 mm とする.

4) 励起露光条件 直流アーク: 220~250 V, 5 A
で 5 秒間試料を励起後、直ちに 16 A に上げ完全燃焼
するまで露光を続ける. スリット幅: 25 μm, 予備放

備考 2 分光器の分散能 0.5 nm/mm の装置を用いた場合でも、次のような妨害がある。Ag 328.068 nm は、高濃度のマンガンが存在すると Mn 328.076 nm に妨害される。このときは Ag 338.289 nm を用いる。Zr 339.198 nm は Fe 339.201 nm と分離できない。Zr を含まないときに隣接する Fe 339.231 nm と Fe 339.201 nm の関係線を作成しておき、Zr 339.198 nm+Fe 339.201 nm の強度から、Fe 339.231 nm を測光して求めた Fe 339.201 nm の強度を差し引いて Zr の強度を算出する。

3.6 超微量元素の定量法

この分析法は岩石、鉱物、有機物、天然水などに含まれる超微量元素を化学的に濃縮して定量する方法である。岩石、鉱物及び有機物試料は分解して試料溶液とし、天然水などはそのまま、あるいは蒸発濃縮して用いる。これらの試料溶液中に有機試薬を添加して試料溶液中の微量元素を沈殿させ、沈殿物を灰化して発光分光分析試料とする。

3.6.1 試料溶液の作り方

1) 岩石試料 試料 1.0 g を正しく白金ざら (75 ml) にはかり取り、少量の水で湿す。過塩素酸 10 ml とふっ化水素酸 10 ml を加え、砂浴上で加熱する。白煙が発生し始めても未分解の試料が多いときは、放冷後、更にふっ化水素酸 1~2 ml を加えてかき混ぜた後、蒸発しほとんど乾固する。これに塩酸 (1+1) 10 ml と温水を加え、加熱して内容物を溶かし、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

2) 水試料 河川水、湖沼水、地下水、かん水、温泉水、海水あるいは雨水などの一定量を正しくはかり取る。雨水などのような成分濃度の小さい試料は蒸発濃縮する。そのまま、あるいは蒸発濃縮後の試料に塩酸 (1+1) 10 ml を加え、冷後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

3) 植物試料 風乾して小破片とした後、110°C で乾燥した植物試料の一定量 5~20 g を磁器蒸発ざら (500 ml) に正しくはかり取り、電気炉中で徐々に温度を上げ 450°C とする。この温度で長時間 (できれば一夜間) 放置して灰化する。生じた灰化物を硝酸で湿し、熱板上で蒸発乾固し、最後に電気炉で 500°C で 1 時間加熱する。この灰化試料を塩酸 (1+1) 約 10 ml に溶解し、冷後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

3.6.2 濃縮及び定量方法⁹⁾

1) 沈殿操作 試料溶液 100 ml¹⁶⁾ をビーカー (300 ml) に正しく取り、内部標準として標準インジウム原液 (1.0 mg In/ml) 5 ml を正しく加えてかき混ぜる。オキシソル溶液 [オキシソル 5 g を酢酸 (1+9) 100 ml に溶かす] 10 ml を加えた後、アンモニア水で pH 1.8 に調節する。これに酢酸アンモニウム溶液 (31%) 45 ml を加え、アンモニア水 (1+5) 又は酢酸 (1+3) を加えて pH を正しく 5.2¹⁷⁾ に調節する。タンニン酸溶液 [タンニン酸 10 g を酢酸アンモニウム溶液 (31%) 100 ml に溶かす。使用の都度作る] 2 ml を加えてかき混ぜながら、チオナリド溶液 (チオナリド 1 g を酢酸 100 ml に溶かす) 2 ml を加える。再びアンモニア水 (1+5) で pH を正しく 5.2 とし、よくかき混ぜる。一夜間放置後、沓紙 (6 種) で沓過する。沈殿はオキシソル洗浄溶液 [0.1%、酢酸アンモニウム溶液 (31%) を少量加え pH を 5.2 とす

る] で十分に洗浄後、濾紙ごと重量既知の磁器るつぼ (30 ml) に移して空気浴中で乾燥する。これを電気炉に入れ、常温から 450°C にゆっくり温度を上げ、一週間加熱を続けて完全に灰化する。これをデシケーター中で放冷して重量をはかり、その重量差を試料溶液中の灰化試料重量とする。

試料溶液中に添加したインジウム量 5 mg は灰化試料中には In_2O_3 として 6.05 mg 含まれている。灰化試料にその重量の 2 倍以上の黒鉛粉末 (粒径 0.074 mm) を混ぜて、この中に In_2O_3 が正しく 12.1% 含まれるように調製する。

2) 標準試料 黒鉛粉末 (粒径 0.074 mm 以下) に定量元素の分光分析用試薬 (主として酸化物を使用する) を加えて各元素 (インジウムを除いた第 VII-24 表の元素) が各々 1.00% を含むマスターミックスを調製する。希釈法で順次黒鉛粉末でうすめて標準試料系列を作る (3.3.1 参照)。この際、標準試料系列には 12.1% の In_2O_3 が含まれるようにする。

3) 電極系 黒鉛棒 (径 4.57 mm, 長さ約 4 cm) の一端を 5 mm だけ径 3.5 mm に削り、径 1.6 mm, 深さ 4.0 mm の電極孔をあける。電極孔に励起用粉末試料を一ぱいに詰め、これを下極 (陽極) とする。上極 (陰極) は下極と同径の黒鉛棒の一端を 60° の円錐形にしたものを用いる。電極間げきは 4 mm とする。

4) 励起・露光条件 直流アーク: 220~250 V, 5.5 A 10 秒で試料を励起後、直ちに 6 A にし完全燃焼するまで^{注18)} 露光を続ける。測定波長範囲: 245.0~345.0 nm, スリット幅: 25

第 VII-24 表 内部標準線及び分析線の波長

元 素	波 長 (nm)	備 考
In	293.262	主として用いる内部標準線
In	325.856	補足的に使用する内部標準線
Ag	328.068	
Al	308.216	低濃度に使用
Al	265.249	比較的高濃度に使用
Bi	306.772	
Co	304.401	目で線が見えるとき使用
Co	345.351	低濃度に使用バックグラウンド高い
Cr	283.563	主として用いる線
Cr	322.156	鉄の影響を受ける
Cu	327.454	低濃度に使用
Cu	296.117	比較的高濃度に使用
Ga	294.364	
Ge	265.118	
Fe	278.811	
Mo	281.615	
Ni	305.082	
Pb	283.307	
Sn	283.999	マンガン濃度が高いと影響を受ける
V	318.398	
Zn	334.502	バックグラウンド高い
Cd	340.365	

μm , 予備放電: 0 秒, 階段フィルター使用.

5) 写真操作 3.3.6 参照.

6) 測光及び定量 第 VII-24 表の分析線及び内部標準線をマイクロホトメーターで測光し透過率を求め, 乾板補正曲線から強度に変換する. 標準試料系列のスペクトル線強度比(分析線強度/内部標準線強度)と元素濃度を両対数方眼紙にプロットして検量線とする. 分析試料のスペクトル線強度比(分析線強度/内部標準線強度)を求め, 検量線から試料中の元素濃度を求める.

注 16) 岩石試料の場合は適量を分取し水で 100 ml にうすめる.

17) pH メーターを用いる. pH が低いと Cr, Ni, Pb, Sn は完全に沈殿しない. また pH が高いと Ca, Mg の主成分が沈殿する.

18) 約 2 分間かかる.

文 献

- 1) 多田格三・小池 敦 編 (1971) 超微量成分分析 2. 産業図書, p. 113.
- 2) HARVEY, C. E. (1950) *Spectrochemical procedures*. Applied Research Laboratories. Glendale, Calif., p. 47~81.
- 3) AHRENS, L. H. (1954) *Quantitative spectrochemical analysis of silicates*. Pergamon Press, London, p. 74~82.
- 4) 浜口 博 編 (1970) 超微量成分分析 1. 産業図書, p. 119~131.
- 5) FLEISCHER, M. (1969) U.S. Geological Survey standards-I. Additional data on rock samples G-1 and W-1. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 65~79.
- 6) FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189~1200.
- 7) ANDO, A. *et al.* (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochemical Journal*, vol. 8, p. 175~192.
- 8) BASTRON, H. *et al.* (1960) Method for the quantitative spectrochemical analysis of rocks, minerals, ores, and other materials by a powder D-C arc technique. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1084-G, p. 165~182.
- 9) HEGGEN, G. E. and STROCK, L. W. (1953) Determinations of trace elements combining enrichment and spectrochemical methods. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 859~863.

第Ⅱ部 元素一補遺

38. リチウム

Li; 原子番号 3; 原子量 6.939; 比重 0.534; 融点 179°C; 沸点 1336°C; イオン半径 0.60 Å; 酸化数 +1

38.1 存在と資源

リチウムは親石元素に属し、地球化学的性質がナトリウム、マグネシウムに似ている。自然界に広く分布しているが、その存在量がナトリウムやカリウムに比べると少ないのでルビジウム、セシウムと共に希アルカリ金属と呼ばれている。地殻中の平均存在量は 20 ppm である。

種々の岩石中のリチウム平均含有量は、火成岩では超苦鉄質岩 0.1 ppm, 玄武岩 17 ppm, 花こう岩 30 ppm, せん長岩 28 ppm で一般に花こう岩, せん長岩に多く、堆積岩ではけつ岩 66 ppm, 砂岩 15 ppm, 炭酸塩岩 5 ppm でけつ岩に多く含まれる。また、土壌中には 5~200 ppm の範囲で存在し、その平均値は 30 ppm であるとされている。

深海底堆積物中のリチウム平均値は、炭酸塩 5 ppm, 粘土 57 ppm である。

陸水中には 0.3~3 µg/l, 温泉水には例えば有馬温泉（兵庫県）で 55.8 mg/l, 七時雨鉱泉（岩手県）で 6.4 mg/l, 海水中には平均 0.17 mg/l のリチウムがそれぞれ含まれている。

リチウムは、また、親生元素で、植物、動物中に微量成分として、例えばたばこの灰分中に 0.44 ppm, 海そう（海藻）のかっそう（褐藻）類中には 5.4 ppm 存在するが、ナトリウム、カリウムのように、動植物の生理機能に関与しているとは言えない。

リチウムを 2% 以上含有する鉱物は現在 27 種存在することが知られているが、その大部分はペグマタイトあるいは高温性の気成鉱脈中に産し、また、内陸塩湖にリチウムが濃集することがあることが知られている。

資源として重要な含リチウム鉱物は次の 5 種である。

ロシア輝石 spodumene $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, ロシア雲母 lepidolite $\text{K}_2(\text{Li}, \text{Al})_{5-6}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$, アンブリゴナイト amblygonite $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)$, 葉長石 petalite $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$, チンワルダイト zinwaldite $\text{K}_2(\text{Fe}^{II}, \text{Li}, \text{Al})_{5-6}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ 。これに次いで、トリフィライト triphylite $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{PO}_4)$ とリシオフィライト lithiophilite $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{PO}_4)$ が産出する。この 2 鉱物は完全固溶体を形成している。

リチウム鉱物を含むペグマタイト鉱床には、鉱物組成と構造が均質で帯状を示さず、主としてロシア輝石を産するものと、組成・構造が帯状を呈し、ロシア輝石又はその他のリチウム鉱

物を産するものがある。前者に属するものとしては、Kings Mountain 地域 (米国), Preissac-Lacorne 地域 (カナダ), São João del Rei 地域 (ブラジル) のペグマタイト鉱床群があげられ、いずれもリシア輝石を主鉱石鉱物とする大鉱床を形成しているが、リシア輝石鉱石中の含鉄量が比較的高いため、ガラス関係の原料としての直接使用には向かない。後者の例としては、Black Hill (米国), Paraíba・Rio Grande do Norte 両州境地域 (ブラジル), Karibib (ナミビア), Bikita (南ローデシア), Bernic Lake (カナダ) などが代表的なものとして知られており、いずれもリシア輝石のほか、リシア雲母、葉長石、及びアンブリゴナイトを産している。この種のペグマタイトから産するリチウム鉱石は低鉄質である。特に、Bikita 産の葉長石とリシア雲母精鉱は良質でガラス・窯業用に直接使用されている。また、Bernic Lake は多量のリチウム鉱と共にセシウムを含むポルサイト pollucite $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.3$) を産することが知られている。

グライゼンに代表される気成鉱脈や、同様の変質作用を受けた花こう岩中にもリチウムは広く含有されている。その含有量は普通にはそう高いものではないが、場所により異常に高くなることがある。この場合、リチウムの大部分は雲母 (含リチウム白雲母、あるいはチンワルダイト) に含まれる。Échassieres (フランス) 付近の Beauvoir の接触変質したそう(曹)長岩は最高 25% のリシア雲母を含有している例が知られている。西ドイツでは戦前採掘された Erzgebirge の金属鉱床からの大量の廃石中にチンワルダイトが含まれており、ズリから磁力選鉱により Li_2O 2.7% の精鉱を得て利用に供した。また、中国江西省のタングステン鉱床の脈石中にはリシア雲母を随伴し、一部生産された実績がある。

低温鉱脈にリチウム鉱物が産出することはまれであるが、Pulaski 地方 (米国アーカンソー州) の鉱脈 (石英・レクトライト・アンケライト・硫化鉱物) からクーケイト cookeite $\text{LiAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ (Li_2O 2.7%) が産出する。また、一部のベントナイトや凝灰岩がリチウムに富み、砂岩中にリシア雲母が発見されたこともあるが、いずれも今のところ経済的価値があまり高いものとは考えられていない。

マンガン鉱床中にリチウムを含有することがある。代表例としては Postmasberg (南アフリカ) のマンガン鉱床があげられる。ここではリチウムはエフェサイト ephesite $\text{NaLiAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ として産出している。リソフォライト lithiopholite $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ はリチウムを含む含水二酸化マンガン鉱物として宮崎鉱山 (宮城県) からの産出が知られているが、まれな鉱物である。

リチウムは内陸塩湖に濃集することがあるが、その代表的なものとしては、Silver Peak, Great Salt Lake, Bonneville, Salton Sea, Searles Lake (米国), Salar de Atacama (チリ), 中央カザクスタンの塩湖 (ソ連) などがあげられる。Silver Peak (ネバダ州) の塩水は 0.03% (Li_2O)、Great Salt Lake (ユタ州) と Seales Lake (カルフォルニア州) はそれぞれ 0.015% (Li_2O) を含有しているが、現在は Silver Peak からのみリチウムを回収しているようである。

特殊例としては、Clayton Valley (米国ネバダ州) で、1960 年に塩水で飽和されている堆積層が発見された。この塩水は 0.04% の Li_2O を含有し、地下 500 m まで存在し、この地域には 4500 万トンの LiCl に相当するリチウムの存在が推定されている。

我が国では長垂 (福岡県) のリシア雲母、蛭川 (岐阜県) のチンワルダイトがかつて戦時中採掘されたほか、各地のペグマタイトにごく少量の産出しか知られない。しかし、由比駅に近

い境野（静岡県）の第三紀石灰華中に約 10% の Li_2O の含有されていた報告があり、有馬天満宮の湯（兵庫県）、七時雨鉱泉（岩手県）などの温泉や鉱泉中にその含有が知られている。

38.2 化学的性質

リチウムは、I 族Aアルカリ金属に属するが、化学的性質は、ナトリウムとカルシウムの間で、特にマグネシウムと似ているので、分析上これらの元素との分離と妨害の除去には注意しなければならない。

金属リチウムは、銀白色の軟らかい金属で、乾燥した常温の空気中では、ほとんど酸化されないが、熱すれば光を放って燃え酸化リチウム Li_2O となる。赤熱状態では、水素と化合して水素化リチウム LiH となる。窒素、ハロゲン、硫黄とは、それぞれ適当な条件で直接化合し、窒化リチウム Li_3N 、ふっ化リチウム LiF 、塩化リチウム LiCl 、臭化リチウム LiBr 、よう化リチウム LiI 及び硫化リチウム Li_2S を生成する。また、水と反応し、水素を発生して溶け、水酸化リチウム LiOH を生じる。希鉱酸には容易に溶け、濃硫酸に徐々に溶ける。

金属リチウムは、空気による酸化を避けるため石油、パラフィン油中に浸して保存する。

酸化リチウムは、白色の粉末で水に徐々に溶けて水酸化リチウムを生じる。

水酸化リチウム $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ は、無色の結晶で水に溶けて強アルカリ性を呈する。無水物は白色粉末で水に溶け、これらは二酸化炭素を吸収して炭酸リチウム Li_2CO_3 を生じる。

リチウムイオン Li^+ は、定性分析第 6 属に分類され、ナトリウムイオン、カリウムイオンと同様に、完全に沈殿させる試薬は少ない。リチウムイオンの主な反応を次に示す。

水酸化アルカリ又はアンモニア水は、生成した水酸化リチウムが水溶性のため沈殿を生じない。

炭酸ナトリウム又は炭酸アンモニウムは、中性ないしアルカリ性溶液から、白色難溶性の炭酸リチウムを沈殿する。炭酸リチウムは、冷水よりも熱水に溶けにくい (0°C 1.54%, 20°C 1.33%, 100°C 0.72%) が、希薄溶液からは沈殿を生じない。また、多量の塩化アンモニウムの共存でも沈殿しない。

過よう素酸鉄カリウムは、水酸化カリウムアルカリ性溶液で、淡黄色の過よう素酸鉄カリウムリチウム $\text{LiK}[\text{FeO}_6]$ を沈殿する。この反応は、アルカリ金属の中でリチウムのみの特異的反応である。この反応は、塩化ナトリウム存在下ではナトリウムも共沈し、リチウムの沈殿反応を鋭敏にする。

りん酸水素二ナトリウム又はりん酸水素二アンモニウムは、アルカリ性溶液でりん酸リチウム Li_3PO_4 の白色沈殿を生じる。希薄溶液では沈殿が不完全であるが、かき混ぜても沈殿が消えなくなるまでエチルアルコールを加え、煮沸すると完全に沈殿する。

ふっ化アンモニウム又はふっ化ナトリウムは、アンモニアアルカリ性で徐々に白色ゲル状のふっ化リチウム LiF を沈殿する。ふっ化リチウムは 18°C の水に 0.27% 溶解するが、アンモニア又はふっ化アンモニウムを含む溶液には一層難溶である。また、ふっ化水素酸に溶解してふっ化水素リチウム LiHF_2 を生じる。

塩化第二白金酸は、結晶性沈殿を析出しない(ナトリウム・カリウムとの相違)。エチルアルコールを加えても、希薄溶液では沈殿を生じない(カリウムとの相違)。

過塩素酸は、沈殿を生じない。エチルアルコールを加えても、希薄溶液では沈殿を生じない

(カリウムとの相違).

酒石酸は、沈殿を生じない。

リチウムイオンの炎色反応は、強い紅色でストロンチウムがない場合には特異的である。多量のナトリウムと共存するときは、妨害されるので、コバルト色ガラスを通して観察する。

38.3 分析方法概論

38.3.1 分解方法

けい酸塩の鉱物・岩石には、試料 1 に対し塩化アンモニウム 1、炭酸カルシウム 8 の割合で混合し、半融解するローレンスミス法と、ふっ化水素酸と硫酸又は過塩素酸で分解する方法があるが、後者は主として原子吸光法、蛍光光度法の場合に用いられる。

リシオフィライト、トリオフィライトのようなりん酸塩鉱物は、塩酸により分解するが、りん酸塩にふっ素の入ったアンブリゴナイトなどは塩酸に難溶なので、けい酸塩岩石と同じ方法で分解しなければならない。

岩塩、硬石こうなどの蒸発岩中のリチウムハロゲン化物、硫酸塩鉱物は、水又は塩酸に溶解する。

海水はそのままか、蒸発濃縮する。鉱泉中のリチウムは塩酸を加えて蒸発乾固し、残さを塩酸と温水で溶出する。

38.3.2 分離方法

沈殿法 直接リチウムだけを沈殿させて分離する方法はない。したがって、まずアルカリ金属元素を他族元素から分離した後、アルカリ金属からリチウムのみ分離する方法をとらなければならない。リチウムは特に化学的性質がマグネシウムと似ているので、アルカリ土類金属との分離には十分に注意する必要がある。

鉱物・岩石類は、ローレンスミス法などにより他の成分を分離、除去し、アルカリ金属のみを含む溶液としてから沈殿分離する方法が用いられる。

塩化第二白金酸は弱塩酸性溶液から、過塩素酸は中性又はアルカリ性溶液から、カリウム、ルビジウム及びセシウム塩を沈殿するが、リチウムとナトリウムは共に沈殿しない。しかし過塩素酸法ではセシウムが微量の場合、かなりの量がリチウムの側に逃げるので注意を要する。

過よう素酸鉄カリウムによって試料溶液から、よう素酸鉄カリウムリチウムを沈殿させると、ナトリウムが共沈するおそれがある。

塩化リチウムは、種々のアルコール類に対する溶解度が、他のアルカリ塩化物に比べ非常に大きく(第 II-5 表参照)、その溶解度の差を利用して分離することができる。

第 II-5 表 アルカリ塩化物の溶解度 (25°C, g/100 ml 溶媒)

	イソアミルアルコール	n-ヘキサノール	2-エチルヘキサノール
LiCl	7.3	5.8	3.0
NaCl	0.0016	0.0008	0.0001
KCl	0.0006	0.00004	<0.00001

イオン交換法 強酸形陽イオン交換カラム(例えばアンバーライト IR-120)を塩酸(1+9), 次いでメチルアルコール(20~30 vol. %)で前処理したものに, あらかじめアルカリ金属のみを塩化物とした試料(濃度 0.1 N 程度)を含むメチルアルコール溶液(20~30 vol. %)を, 1時間 100~150 ml の流速で通し, リチウム, ナトリウム及びカリウムを吸着させる. 次いで塩酸(1+60)を含むメチルアルコール(30 vol. %)を溶離液とし, 1時間 100 ml の流速で 150~160 ml を通してリチウムを溶離し, ナトリウム及びカリウムと分離することができる¹⁾.

溶媒抽出法 アルカリ金属のみで, リチウムの数 mg を含む試料溶液を, ほとんど乾固するまで蒸発し, 水酸化カリウム溶液(5.6%) 1 ml を加えて溶解する. これにジピバロイルメタン $[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{COCH}_2\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ エーテル溶液(1.8%) 50 ml を加え, 2 分間振り混ぜ静置後, エーテル相を分離する. この抽出を4回繰り返すとナトリウム, カリウムからリチウムを有機相に分離できるが, 微量のナトリウムが抽出される欠点がある²⁾.

リチウムを 0.02~0.1 mg 程度含むアルカリ金属のみの塩化物試料溶液を蒸発乾固した後, なるべく少量の水(塩化物 200 mg に対し 0.5~0.6 ml)に溶解し, 無水エチルアルコール 7~8 ml と無水エーテル 20 ml を加えてよくかき混ぜ5分間放置する. 小型ガラスフィルター付漏斗で濾過し, 残さを無水エチルアルコールと無水エーテル 1:4 の混液 5 ml で洗浄する. 濾・洗液はビーカー(50 ml)に受け, 蒸発乾固してリチウムの定量に用いる³⁾.

38.3.3 定量方法

リチウムは, 沈殿により他の成分から分離する方法がないため, 他族元素を分離除去してアルカリ金属のみを残した後, リチウムを分別して定量しなければならない. しかし原子吸光法によれば, これら複雑な分離操作をすることなく定量できるが, VII.1 原子吸光分析法に記述されているので, ここではそれ以外の定量方法について記述する.

一般的にリチウムが 10^{-2} g 以上の場合は重量法, 容量法が適し, それ以下では吸光光度法その他の機器分析法により 10^{-6} g の分析が可能である. いずれにしても試料を塩化アンモニウムと炭酸カルシウムにより分解するローレンスミス法又はイオン交換法などにより, アルカリ金属のみを分離した後, 各方法により定量する.

1) 重量法 塩化物として重量をはかる方法は, 塩化リチウムが極めて潮解しやすく吸湿性が強い(III.1.11 参照)ので, 塩化物として他のアルカリ塩と分別した後, 硫酸を加え硫酸リチウム Li_2SO_4 として 870°C 以下で強熱し重量をはかる(38.4 参照)のが一般的である.

あらかじめアルカリ金属の塩化物から, 塩化リチウムのみを分別した試料溶液を蒸発乾固したものに, 酢酸ウラニル・マグネシウムの酢酸溶液を加え, 生成する酢酸ウラニル・マグネシウム・リチウムの黄色沈殿を濾過し, エチルアルコール, エチルエーテルで洗浄した後, $125\sim 160^\circ\text{C}$ で脱水し, $\text{Mg}(\text{UO}_2)_3\cdot\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9$ の重量をはかるか, 沈殿を 1000°C で強熱し, $\text{MgU}_2\text{O}_7\cdot 1/2\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$ として重量をはかる. この方法は, 他族元素及びナトリウムの分離が完全でないと良い結果が得られない.

エチルアルコールを 50 vol. % 含む試料溶液にりん酸ナトリウム溶液を加え, りん酸リチウムを沈殿させる方法や, イソプロピルアルコールを 50 vol. % 含む試料溶液に, りん酸コリン試薬[コリン溶液(25%) 100 ml にりん酸(85%) 4.5 ml を添加]を加えりん酸リチウムとして沈殿させ, 800°C に強熱して Li_3PO_4 の重量をはかる方法⁴⁾は, 他のアルカリ金属が存在しても, ほとんど妨害しないが, 完全に沈殿させるために加えるアルコール類が過量になると,

他のアルカリ金属も沈殿する。

その他、アルミン酸リチウム $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ として沈殿させる方法、難溶性のふっ化リチウムを沈殿させる方法などがあるが、いずれも一般的な方法とは言えない。

2) 容量法 過よう素酸鉄カリウム溶液を、水酸化カリウムでアルカリ性とした試料溶液に加えて、過よう素酸鉄カリウムリチウムを沈殿させ、濾過、洗浄する。沈殿を塩酸に溶解し、よう化カリウムを加え、遊離したよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、間接的にリチウムを定量する。この方法は、相当量のカリウム及びナトリウムが共存しても定量可能である。

3) 吸光光度法 過よう素酸鉄カリウム溶液を、強アルカリ性とした試料溶液に加え、容量法と同様に過よう素酸鉄カリウムリチウムの沈殿を作り、その鉄をチオシアン錯塩として吸光度を求め間接的にリチウムを定量する。

トリンを水酸化カリウムアルカリ性とした試料溶液に加えると μg 量のリチウムはだいたい色の錯塩を作る。アセトンが存在すると感度が高くなり、リチウム $15\ \mu\text{g}/10\ \text{ml}$ までベールの法則が成立する。ナトリウムは約 50 倍量まで、カルシウム、マグネシウムは約 10 倍量まで、塩化アンモニウムは約 5 mg までいずれも影響しない (38.6 参照)。

4) 炎光光度法 試料溶液を空気-プロパンフレーム又は空気-アセチレンフレーム中に噴霧して、波長 670.8 nm の輝度を標準溶液と比較してリチウムを定量する。リチウム以外のアルカリ金属やカルシウムの共存は正の誤差を、アルミニウム、マグネシウムの共存は負の誤差を与えるから、あらかじめ除去するか等組成標準法などにより共存物による影響を補正する (38.5 参照)。

38.4 リシア雲母中のリチウム定量方法 (重量法)

試料 1 g (W g) を正しくはかり取り、めのう乳ばちに移し入れ、塩化アンモニウム 1 g と混ぜ合わせる。次に炭酸カルシウム 8 g をはかり、その 3/4 を乳ばちに加えてよくすり混ぜる。白金るつぼ (30 ml) の底に、残りの炭酸カルシウムの半量を敷き、その上に乳ばちの混合物を移す。残りの炭酸カルシウムを乳ばちに入れ、付着している試料をこすり取り、るつぼ内の混合物を覆う。以下 III.1.11 酸化ナトリウム及び酸化カリウムに従って操作し、塩化アルカリのみとする。

これに炭酸アンモニウム溶液を加え濾過、洗浄し、その濾・洗液を白金ざら (75 ml) に受け、水浴上で蒸発乾固し、弱い炎で白金ざらを動かしながら軽く焼く。放冷後、温水約 10 ml を加えて溶かし、不溶解物のないことを確かめ、塩酸 (1+1) 1, 2 滴を加え水浴上で再び蒸発乾固、軽く焼く。

冷後、これにイソアミルアルコール 5 ml を加え、先端を平らにしたガラス棒で塩化アルカリを押しつぶしながら水浴上で加熱し、塩化リチウムを溶解する。溶解しないナトリウム、カリウムなどの塩化物の沈降を待って上澄み液を、ガラスフィルター付濾過器で濾過し、残さは再びイソアミルアルコール 5 ml を加え、前と同様に操作して濾過し、残さ^{註)}を温イソアミルアルコールで洗浄する。濾・洗液は重量既知 (w_1 g) の白金ざら (75 ml) に受け、ドラフトで蒸発乾固する。

内容物を少量の水に溶解した後、硫酸 (1+1) 1, 2 滴を加え、塩化リチウムを硫酸リチウムに変え、加熱して蒸発乾固^{註)}する。過剰の硫酸は、弱い炎で白金ざらを動かしながら完全に追

出し、引続き軽く焼き、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2 g) をはかる。

この操作で硫酸リチウム Li_2SO_4 は、少量の硫酸ナトリウムなどリチウム以外の硫酸塩を含むので、濾液（洗浄液を除く）の毎 10 ml について第 II-6 表の値を、硫酸リチウムの重量から差し引き、真の硫酸リチウム重量とする。

第 II-6 表 硫酸リチウム重量の補正值

試料中のアルカリ金属	差引値 (g)
ナトリウム、カリウムを含むとき	0.00092
ルビジウム、セシウムを含むとき	0.00090

次式によって試料中の酸化リチウム含有率 (Li_2O %) を求める。

$$\text{酸化リチウム (\%)} = \frac{0.2718 \times (w_2 - w_1 - \text{補正差引値})}{W} \times 100$$

- 注 1) 残さからナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムを定量することができる。
 2) 炭素分が析出したときは、放冷後、内容物を少量の温水で溶解し、濾紙（6 種 7 cm）で濾過し、温水で十分に洗浄する。濾・洗液は再び重量既知の白金ざらで蒸発乾固する。

38.5 けい酸塩岩石中のリチウム定量方法（炎光光度法）^{5),6)}

試料 0.5 g (W g) を正しくはかり取り、白金ざら (75 ml) に移し入れ、水で湿してから硫酸 (1+1) 0.8 ml, 硝酸 2 滴及びふっ化水素酸 10~15 ml を加え、砂浴上で煮沸しない程度に加熱し硫酸白煙を十分に発生させる。放冷後、残さに水 2 ml, 硫酸 (1+1) 0.2 ml を加え、再び硫酸白煙の発生するまで加熱する。放冷後、白金ざらの内壁を水で洗い、砂浴上で加熱して蒸発、乾固し完全にふっ化水素酸を除去した後、冷却する。

水約 25 ml を加え加熱して残さを完全に溶解し、ビーカー (200 ml) に洗い移し、水で 70~80 ml にうすめる。ブロムチモールブルー指示薬数滴を加え、炭酸カルシウムの粉末を少しずつ指示薬が緑変するまで加えて溶液を中和した後、一週間放置する。

溶液と沈殿は、加熱煮沸し、濾紙 (5 種 B) で濾過し、濾・洗液の量が約 150 ml になるまで、熱水で洗浄する。濾・洗液はビーカー (200 ml) に受け、加熱蒸発し液量を 50 ml とする。冷後、エチルアルコール (95 vol. %) 50 ml を加えて硫酸カルシウムを沈殿させる。一週間放置後、濾紙 (5 種 B) で濾過し、沈殿をエチルアルコールと水の混合液 (1+1) で濾・洗液が約 150 ml になるまで洗浄する。濾・洗液は、水浴上で蒸発乾固した後、少量の水で溶解し、メスフラスコ (50 ml) に洗い移し、水で定容とし、炎光光度法による酸化リチウムの定量に使用する。

標準酸化リチウム溶液 [0.01 mg $\text{Li}_2\text{O}/\text{ml}$, 標準酸化リチウム原液 (1.0 mg $\text{Li}_2\text{O}/\text{ml}$) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~10 ml (Li_2O として 0~0.1 mg) を段階的にメスフラスコ (50 ml) に正しく取り、あらかじめ定量された試料中の比率^{註3)}に近い酸化ナトリウム及び酸化カリウム量をそれぞれ加えた後、水で定容とし標準溶液系列を作る。これと試料溶液を炎光光度計

(空気-プロパンフレイム^{注4)})で波長 670.8 nm における炎光輝度を測定する。

標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中の酸化リチウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の酸化リチウム含有率 (Li_2O %) を求める。

$$\text{酸化リチウム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 3) 酸化ナトリウム及び酸化カリウム量が未知のときは、リチウム量と当量のナトリウム及びカリウムの比率とする。

4) 空気-アセチレンフレイムを使用してもよい。

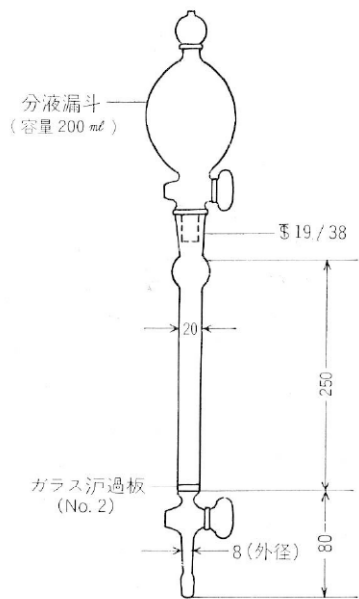
38.6 海水中のリチウム定量方法 (吸光光度法)⁷⁾

海水 50 ml (V ml) をピペットで正しく H 形強酸性陽イオン交換樹脂カラム^{注5)} (第 II-15 図) の上部容器に入れ、毎分 1.2 ml の流速で通しリチウムなどを吸着させた後、同じ流速で水 100 ml を樹脂カラムに通し洗浄する。塩酸 (1+60) を溶離液として毎分 1.2 ml の流速で通し、その 700 ml から 900 ml の部分をビーカー (300 ml) に取り、白金ざら (75 ml) に洗い移して蒸発乾固する。

乾固した内容物をなるべく少量の水で溶解し、メスフラスコ (10 ml) に洗い移す (液量 5 ml 以下)。これに水酸化カリウム溶液 (20%) 0.3 ml、アセトン 3 ml 及びトリン溶液 [トリン, 2(2-ヒドロキシ-3,6-ジスルホ-1-ナフチルアゾ)-ベンゼンアルソン酸ナトリウム, 0.2%] 1 ml を加え、水で定容とし 30 分間放置する。その一部を吸収セル (1 cm) に取り、波長 482 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する。

あらかじめ作成してある検量線^{注6)}からリチウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中のリチウム濃度 (Li mg/l) を求める。

$$\text{リチウム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V}$$



第 II-15 図 イオン交換カラム
(単位 mm)

注 5) 強酸性陽イオン交換樹脂 (例えばダウエックス 50-X8, 粒径 0.149~0.074 mm) を用い、その 100 ml を内径 20 mm のカラムに流し入れ、塩酸 (1+9) 50 ml、次いで水 100 ml を毎分 1.2 ml の流速で通して H^+ 形とする。

6) 標準リチウム溶液 [5.0 μg Li/ml, 標準リチウム原液 (1.0 mg Li/ml) を水で正しく 200 倍にうすめる] 0~3 ml (Li として 0~15 μg) を段階的にメスフラスコ (10 ml) に正しく取り、水

酸化カリウム溶液 (20%) 0.3 ml を添加し、以下本文と同様に操作して吸光度を測定する。吸光度とリチウム量の関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) 奥野久輝・木田雅健・石森達二郎 (1953) イオン交換樹脂によるアルカリ金属の分離. 分化, vol. 2, p. 428~432.
- 2) GUTER, G. A. and HAMMOND, G. S. (1956) The separation of lithium from alkali metal ions. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, p. 5166~5167.
- 3) SANDELL, E. B. (1959) *Colorimetric determination of traces of metals*. (3rd ed.) Interscience, New York, p. 415.
- 4) CALEY, E. R. and SIMMONS, Jr., G. A. (1953) Gravimetric determination of lithium by precipitation as trilitium phosphate. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 1386~1389.
- 5) HORSTMAN, E. L. (1956) Flame photometric determination of lithium, rubidium, and cesium in silicate rocks. *Anal. Chem.*, vol. 28, p. 1417~1418.
- 6) ELLESTAD, R. B. and HORSTMAN, E. L. (1955) Flame photometric determination of lithium in silicate rocks. *Anal. Chem.*, vol. 27, p. 1229~1231.
- 7) 上杉勝弥・村上敏治 (1966) トリンによる海水中のリチウムの定量. 分化, vol. 15, p. 482~487.

39. ストロンチウム

Sr; 原子番号 38; 原子量 87.62; 比重 2.60; 融点 757°C; 沸点 1364°C; イオン半径 1.27 Å; 酸化数 +2

39.1 存在と資源

ストロンチウムは親石元素に属し、地球化学的性質はカルシウム、バリウムに似ている。通常カルシウム鉱物、ときにバリウム鉱物に随伴して産出するが、カルシウムに比べ、その存在は一般的には微量であり、鉱物の種類も少ない。地殻中の平均存在量は 375 ppm である。

火成岩中のストロンチウム平均含有量は、超苦鉄質岩 1 ppm, 玄武岩 465 ppm, 花こう岩 285 ppm, せん長岩 200 ppm であり、堆積岩中では、けつ岩 300 ppm, 砂岩 20 ppm, 炭酸塩岩 610 ppm といずれも岩石・鉱物中のカルシウム量にほぼ比例して存在する。また、土壌中には 50~5000 ppm の範囲で存在している。

深海底堆積物中のストロンチウム平均値は、炭酸塩 2000 ppm, 粘土 180 ppm である。

温泉水には有馬温泉（兵庫）で 2.1 mg/l, ペリカ温泉（北海道）で 3.4 mg/l のストロンチウムが含まれている。海水中にはストロンチウムが平均 8 mg/l 含まれている。

ストロンチウムは、また、親生元素として陸生と海生の植物、動物中に広く見出されるが一般に軟組織に少なく、骨格部に高い。海そう（海藻）のかつそう（褐藻）類中にはストロンチウムが 0.14% 含まれ、動物では特に歯、骨などにカルシウムと共に沈着することが認められている。しかしカルシウムに代って生理的に有用な役割りを持つとは考えられていない。

ストロンチウムを含む天然の鉱物としては次の 2 種のみが重要である。天青石 celestite SrSO_4 , ストロンチアナイト strontianite SrCO_3 。

このほか、Serra de Congonhas（ブラジル）の含ダイヤモンド砂中から産し、ドロマイト、石灰岩、石こう中からもまれに産するゴヤザイト goyazite $\text{SrAl}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, 沸石の一種のブリューステライト brewsterite $\text{Na}(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3\text{Si}_{20}\text{Al}_{11}\text{O}_{20} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, 天青石と固溶体関係でバリウムを含有するセレストパライト celestobarite, バリトセlestタイト barytocelestite などの含ストロンチウム鉱物の産出が知られている。

天青石、ストロンチアナイトの 2 鉱物を主成分鉱石鉱物とするストロンチウム鉱床には、次の 4 種の産状が知られている。1) 堆積岩中の層状鉱床、2) 石こうあるいは石灰岩中の交代鉱床、3) 鉱脈鉱床、及び 4) カーボナタイトに関連する鉱床。

堆積岩中の層状鉱床はエバポライト鉱床とみなされるもので、資源的な価値は最も高い。Township, Dorchester（カナダ）の重晶石-天青石鉱層、Kulm（西ドイツ）の天青石層は、いずれもドロマイト中に胚胎する層状鉱床である。また、Avawatz Mountain（米国カリフォルニア州）の北東地域には岩塩・石こうと天青石からなる湖成層の存在が知られている。ここで天青石層の厚さは 20~25 m で、85~91% SrSO_4 の鉱石が大量に採掘された記録がある。同州にはこのほか、同じ産状とみなされるものに、Cady Mountain, Fish Creek Mountain, Mud Hill などの産地があり、テキサス、アリゾナ、ワシントンの諸州にも層状鉱床とみなされるものがある。

イランでは 1968 年テヘランの東 150 km の地点に天青石鉱床が発見され、次いでイラン南部の油田地帯でも発見された。いずれも層状鉱床で大鉱量が期待されている。

石灰岩中の交代鉱床としては Paila 地区、Matehuala, Monterrey（いずれもメキシコ）Tirrhist（モロッコ）の天青石鉱床、石こう中の交代鉱床とみなされるものは、Gloucestershire, Somerset（イギリス）の三疊紀石こう層中の不規則塊状及びレンズ状天青石鉱床である。

鉱脈鉱床としてはストロンチウム鉱物単独で産出することはむしろまれで、多くの場合、重晶石、ほたる石、石こう等を伴うことが多い。Muenster（西ドイツ）のストロンチアナイト鉱脈、シンリー島（イタリア）の大規模天青石鉱脈も硫黄と石こうを伴う。マダガスカルにも含ストロンチウム重晶石鉱脈（0.3~0.7% SrO）が知られている。

カーボナタイトに関連するストロンチウム鉱床は Lueshe（ザイール）、Mbeya（タンザニア）、Kangankunde Hill（マラウィ）などにその分布が知られている。このうちマラウィのものはカーボナタイト中のモナズ石鉱脈に伴うストロンチアナイトを対象とするもので、モナズ石生産の副産物としてその回収が検討されている。

我が国では、黒鉱床に属する石こう鉱床に天青石が伴われる場合があり、鷓峠^{うど}鉱山（島根県）に産した。

39.2 化学的性質

ストロンチウムは、Ⅱ族Aアルカリ土類金属に属する銀白色の金属で、原子価は正の2価である。

金属ストロンチウムは、常温の空气中で容易に酸化されて、灰白色の酸化皮膜を生じ、加熱すれば酸化物、窒化物の薄膜で覆われる。酸素中で熱すれば燃焼し、水とは低温でも激しく作用し、水素を発生して水酸化ストロンチウム $\text{Sr}(\text{OH})_2$ になって溶解し強い塩基性を示す。水素とは、常温で直接化合して水素化ストロンチウム SrH_2 を生じる。

乾いたハロゲンには常温で作用しないが、水分があれば容易に侵され、高温では激しく反応し、それぞれふっ化ストロンチウム SrF_2 、塩化ストロンチウム SrCl_2 、臭化ストロンチウム SrBr_2 、及びヨウ化ストロンチウム SrI_2 となり、ふっ化ストロンチウム以外は極めて水に溶けやすい。

炭素、けい素、窒素、硫黄とは高温で直接反応し、それぞれ炭化ストロンチウム SrC_2 、窒化ストロンチウム Sr_3N_2 及び硫化ストロンチウム SrS を生じる。二酸化炭素中で熱すれば、燃焼して炭化ストロンチウムと炭素を生じ、二酸化けい素、ガラス、磁器は、赤熱状態でストロンチウムに侵される。

塩酸には水素を発生しながら溶解する。希硫酸は激しく、濃硫酸はゆっくり作用して二酸化硫黄、硫黄及び硫化水素を生じるが、冷硫酸は表面に硫酸ストロンチウムの被膜を作るのでそれ以上作用が進まない。希硝酸は激しく、発煙硝酸はゆるやかに作用する。

ストロンチウムは、水銀とアマルガムを作り、ニッケルとは合金を作る。

金属ストロンチウムは、大気中で不安定なので石油中あるいはアルゴンガスを充満した密閉容器中に蓄えなければならない。

酸化ストロンチウム SrO は、白色粉末で水に少し溶解して水酸化ストロンチウムに変わり、酸に溶解してストロンチウム塩を生じる。過酸化ストロンチウム $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は、白色粉末で水にほとんど不溶であるが、徐々に分解して酸素を発生する。また、酸に溶解してストロンチウム塩となるとき過酸化水素を遊離する。

ストロンチウムイオン Sr^{2+} は、定性分析第5属に属し、アルカリ性溶液から炭酸アンモニウムあるいは炭酸ナトリウムによって、炭酸ストロンチウム SrCO_3 を沈殿する。ストロンチウムイオンの主な反応を次に示す。

水酸化ナトリウムは、濃厚溶液から白色の水酸化ストロンチウムを沈殿する。しかしこの沈殿は、水に対する溶解度が高いため希薄溶液では沈殿を生じない。

アンモニア水は、沈殿を生じない。これを放置すれば、空気中の二酸化炭素を吸収して白色の炭酸ストロンチウムを沈殿する。

炭酸ナトリウムは、白色の炭酸ストロンチウムを沈殿する。この沈殿は水に不溶、希酸類に易溶、アンモニウム塩溶液に少し可溶である。

炭酸アンモニウムは、微アンモニアアルカリ性で難溶性の炭酸ストロンチウムを沈殿する。しかし多量のアンモニウム塩の共存では沈殿の生成は不完全となる。

りん酸水素二ナトリウムは、中性溶液から白色のりん酸水素ストロンチウム SrHPO_4 を沈殿し、アルカリ性溶液から、りん酸三ストロンチウム $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ を沈殿する。これらのりん酸

塩は、希鉍酸又は酢酸に可溶である。

硫化水素、硫化アンモニウム又は硫化ナトリウムは、硫化物を沈殿しない。これは硫化ストロンチウムが加水分解されやすく、溶液反応では生成し得ないためである。ただし濃厚溶液では硫化ナトリウムの加水分解によって生じる OH^- によって、白色の水酸化ストロンチウムを沈殿する。

クロム酸カリウムは、希薄溶液から沈殿を生じない。中性又はアンモニアアルカリ性の濃厚溶液から、黄色のクロム酸ストロンチウム SrCrO_4 を沈殿するが、酸性溶液からは沈殿しない。クロム酸ストロンチウムは、水に少量可溶 (15°C の水に 0.12%、熱水に約 20% 溶解) であるが、エチルアルコールに難溶 (53 vol. % エチルアルコールに 0.002% 溶解)、酢酸に可溶、そして希鉍酸に易溶である。

重クロム酸カリウムは、濃厚溶液でも沈殿を生じない。重クロム酸イオンは酸性溶液の場合のみ存在するからである。

しゅう酸アンモニウムは、中性又は酢酸酸性溶液から白色のしゅう酸ストロンチウム $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を沈殿する。しゅう酸ストロンチウムは、水に難溶 (20°C 約 0.0077%, 40°C 約 0.0093% 溶解)、酢酸に難溶 (1.5% 酢酸に約 0.06%, 35% 酢酸に約 0.05% 溶解)、希鉍酸に易溶である。

希硫酸又は硫酸アンモニウムは、白色の硫酸ストロンチウム SrSO_4 を沈殿する。硫酸ストロンチウムは、水に難溶 (20°C の水に約 0.01% 溶解)、希酸にやや難溶 (10% 塩酸に約 0.2% 溶解) 濃鉍酸には、かなり可溶 (濃硫酸に約 6% 溶解) である。したがって酸性の強い希薄溶液から硫酸ストロンチウムを沈殿させるのは困難であるが、エチルアルコールを加えれば、沈殿しやすくなる (エチルアルコール 50 vol. % に不溶、25 vol. % に 0.2% 可溶)。硫酸ストロンチウムは、硫酸バリウムと異なり、炭酸ナトリウム又は炭酸アンモニウムと煮沸すると複分解し、炭酸ストロンチウムに変わる。

フェロシアン化カリウムは、沈殿を生じないことがバリウムイオン、カルシウムイオンと異なる。

亜硫酸ナトリウム濃厚溶液は、白色の亜硫酸ストロンチウム SrSO_3 を沈殿する。亜硫酸ストロンチウムは、 16°C の水に約 0.003% 溶解し、酢酸に難溶である。

ロジゾン酸ナトリウムは、中性又は微弱酸性溶液から、赤かっ色のロジゾン酸ストロンチウム SrC_6O_6 を沈殿する。バリウムイオンも同様の反応をするが、ロジゾン酸ストロンチウムの沈殿のみ希塩酸に溶解することが相違し、カルシウムイオンはアルカリ性でのみ反応する点がストロンチウムと相違する。

ストロンチウムの炎色反応は、塩酸に湿した白金線に試料を付けて、炎中に入れると濃赤色を呈し、リチウムがない場合は、特異的検出法となる。

核分裂生成物としてのストロンチウム $90\text{ }^{90}\text{Sr}$ は、28 年の半減期をもち、化学的性質がカルシウムとよく似ているため、生体内でカルシウムに伴って挙動する。原水爆実験などで大気中に拡散し、降下したストロンチウム 90 は、空気、飲食物などから人体内に入って骨に集り β 線を放出する。しかもストロンチウム 90 は、体外に排出される速度が非常に小さく、かつ半減期が長いので、人体にとっては最も危険な放射性核種の一つである。

39.3 分析方法概論

39.3.1 分解方法

ストロンチウムは、石灰石、ドロマイトや重晶石などのカルシウム又はバリウム鉱物に随伴して産出するほか、海水中にも含まれているが、いずれも量的には極めて微量の場合が多い。

炭酸塩鉱物のストロンチアナイト、りん酸塩鉱物のゴヤザイト、アルミノけい酸塩のブリューステライトなどを含む場合は、塩酸と硝酸で分解した後、残さを無水炭酸アルカリで融解する。硫酸塩鉱物の天青石、硫酸塩と炭酸塩の混晶鉱物のセレストパライト及びけい酸塩岩石などは無水炭酸アルカリで、また、重晶石は無水炭酸ナトリウムで融解する。

39.3.2 分離方法

ストロンチウムは、分析上カルシウムと極めて類似の挙動をするので、他元素との分離はカルシウムに準じて行う。しかしストロンチウムは微量の場合が多いので、共沈あるいは沈殿の不完全などの障害に留意し、必要に応じ、カルシウムかバリウムを担体として加え操作することもある。

沈殿法 ストロンチウムは、カルシウムと共に塩化アンモニウムの存在でアンモニア水により鉄(III)、アルミニウム、チタン、クロム(III)などと分離することができる。この溶液にしゅう酸塩の溶液を加えると、しゅう酸ストロンチウムはしゅう酸カルシウムと共に沈殿する(II.8.3.2 参照)。バリウムは普通の鉱物、岩石程度(試料中 0.2% 以下)では、しゅう酸塩の再沈によりほとんど完全に汙液中に入る。

発煙硝酸(80% 以上)は、しゅう酸ストロンチウムを硝酸ストロンチウムとして完全に沈殿させ、硝酸カルシウムと分離できる。この方法は、操作に熟練を要するが、Sr/Ca 比の大きい岩石、鉱物に有効である¹⁾。

微塩酸酸性溶液に、硫酸アンモニウム溶液を計算量の 10 倍以上過剰に加えると、硫酸ストロンチウムが硫酸バリウムと共に沈し、鉄、アルミニウム、ニッケル、マンガン、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マグネシウム及びアルカリ金属と分離される。しかし硫酸ストロンチウムを完全に沈殿させるには、試料溶液に対し 2~4 倍量のエチルアルコール(無水)を加えねばならない。

炭酸ストロンチウムは、ストロンチウムのしゅう酸塩や硫酸塩よりも溶解度が小さく分離法として優れている。しゅう酸塩法に準じ、アンモニア水で鉄、アルミニウムなどを分離した溶液を蒸発乾固し、更に加熱してアンモニウム塩を分解除去した後、アンモニア弱アルカリ性溶液とし、炭酸アンモニウム溶液を少過剰加えて炭酸ストロンチウムを沈殿させる。マグネシウム及びアルカリ金属の分離を完全にすることは、沈殿を汙過洗浄後、溶解し再沈殿を行う。

イオン交換法 強酸性陽イオン交換カラムを NH_4^+ 形に再生したものに、ストロンチウム及びカルシウムを含むアンモニア水溶液(2+100)を通し、ストロンチウム及びカルシウムを吸着させる。酢酸アンモニウム溶液(11.6%)でカルシウムを溶出させた後、塩酸(1+1)でストロンチウムを溶離する(39.6 参照)²⁾。

これと同じ方法でストロンチウムなどを吸着させた後、酢酸アンモニウム溶離液を用い濃度 7.7% でマグネシウムを、11.6% でカルシウムを、15.4% でストロンチウムをそれぞれ分別

溶離し、最後に溶離液に EDTA を加えバリウムを溶出させる方法や、カルシウムとストロンチウムの分別溶離に、酢酸アンモニウム 0.77% を含む EDTA 溶液を pH 6.6 に調節してカルシウムを溶離した後、同じ溶液を pH 10 にしてストロンチウムを溶離すると完全に分別できる方法もある³⁾。

溶媒抽出法 アルカリ土類金属のみの硝酸塩に、ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）を加えて煮沸し、その溶解度の差（第 II-7 表）を利用してカルシウムとストロンチウム及びバリウムを分離することができる⁴⁾。

第 II-7 表 アルカリ土類硝酸塩（無水）のブチルセロソルブへの溶解度⁵⁾

	171.2°C, g/100 ml 溶媒（無水）
Ba(NO ₃) ₂	<0.00023
Sr(NO ₃) ₂	<0.0011
Ca(NO ₃) ₂	24.3

ストロンチウム 0.1 mg 以下を含む試料溶液を、水酸化ナトリウム溶液 (0.4%) で pH 11.3 に調節し、全容を 15 ml とする。この溶液をオキシソークロホルム溶液 (14.5%) 15 ml と振り混ぜれば、96% 以上のストロンチウムが抽出される⁶⁾。

39.3.3 定量方法

ストロンチウムを定量する場合、カルシウムとバリウムが類似の反応をすることや、これらと共沈しやすいことを常に念頭において分離操作をしなければならない。これらの点に煩わされない原子吸光法は、ストロンチウムが天然試料では一般に微量であることから優れた分析方法であり、最近はこの方法によることが多い。原子吸光分析については VII.1 に記述されているので、ここではそれ以外の定量方法について記述する。

1) 重量法 硫酸ストロンチウムとして沈殿させ、重量をはかる方法が最もよく用いられている。しかしバリウム、鉛も硫酸塩を沈殿するので、あらかじめ分離しておかねばならない。

ストロンチウムを含む試料溶液を中性とし、少過剰の希硫酸を加えた後、試料溶液と同容量のエチルアルコール（無水）を加えて一週間放置する。沈殿をろ過し少量の硫酸を含むエチルアルコール (50 vol. %) で洗浄した後、酸の消失するまでエチルアルコール (95 vol. %) で洗浄する。沈殿は 900°C 以下で強熱し硫酸ストロンチウム SrSO₄ として重量をはかる。

その他、しゅう酸ストロンチウム、炭酸ストロンチウム及びこれらを 1100°C 以上に強熱し、酸化ストロンチウムとして重量をはかる方法もある。

2) 容量法⁶⁾ キレート滴定法以外に実用的な方法はない。キレート滴定法では、アルカリ土類金属のキレート生成定数の大きさはいずれも似ているため、これらが共存するときは、pH の調節あるいは選択的マスク剤を用いて分別滴定することは困難である。したがって沈殿法、溶媒抽出法又はイオン交換法などにより、あらかじめストロンチウムを分離してから EDTA 標準溶液で滴定しなければならない。また、共存イオンを含まないストロンチウムの単純な溶液を滴定する場合と、多量の共存イオンを含む場合とでは指示薬や滴定方法を変えねばならない。

PC (o-クレゾールフタレインコンプレキソン) 指示薬を用いる滴定は、アンモニア水により pH 11 に調節し、EDTA 標準溶液による滴定の終点近くで試料溶液と等量のメチルアルコールを加える。塩濃度の増加と共に変色がにぶくなる傾向があるが、TPC (チモールフタレイン

コンプレキソン) 指示薬を用いると PC 指示薬の場合より明瞭な終点を得られる。

BT (エリオクロームブラック T) 指示薬による滴定では、pH 10 の試料溶液に Mg-EDTA 又は Zn-EDTA を加えることによって、多量の共存イオンを含む場合でも EDTA 滴定は明瞭な終点を得られる。指示薬の変色は、Zn-EDTA を加えた場合の方が Mg-EDTA 添加に比べ、はるかに明瞭であるが、マスキング剤としてシアニ化カリウム又は硫化ナトリウムを使用すると亜鉛とも反応し、結合していた EDTA を遊離するため、終点が不明瞭になり滴定値も低くなる。

3) 吸光光度法 ストロンチウムの吸光光度法に用いられる発色試薬は、一般的に妨害元素が多く、選択性に難点があるため容量法と同様の前処理によって、あらかじめストロンチウムを分離しておかねばならない。

PC は、pH 11.2 でストロンチウムと錯体を生成し、 $3 \mu\text{g/ml}$ までベールの法則に従う。カルシウム、バリウム、マグネシウム、銅、亜鉛、アルミニウム、鉄(III)及びりん酸が妨害する(39.6 参照)⁹⁾。

クロラニル酸は pH 5~7 でストロンチウムを沈殿させるが、これを 3 時間以上冷却した後、過剰のクロラニル酸の吸光度を測定して間接にストロンチウムを定量する。定量範囲はストロンチウム $40\sim 200 \mu\text{g/ml}$ である。過剰の鉍酸類、アルミニウム、バリウム、カルシウム、銅、鉄(III)、マグネシウム、マンガンなどが妨害する⁷⁾。

ムレキシドは、エチレングリコールと水酸化ナトリウム溶液中でストロンチウムと錯体を生成し、 $8 \mu\text{g/ml}$ までベールの法則に従う。ストロンチウム $93.8 \mu\text{g}$ に対しマグネシウム $300 \mu\text{g}$ 、カルシウム $2 \mu\text{g}$ 、バリウム $50 \mu\text{g}$ 、リチウム $75 \mu\text{g}$ 、カリウム $150 \mu\text{g}$ 及び銀 $10 \mu\text{g}$ の共存で吸光度は約 5% 増大する⁹⁾。

スルホナゾ III [2, 7-ビス(2'-スルホフェニラゾ)-1, 8-ジヒドロキシ-3, 6-ナフタレンジスルホン酸] は、pH 5.8~6.1 でストロンチウムと錯体を生成し、定量範囲は $1.8\sim 7.0 \mu\text{g/ml}$ である。銅、バリウム以外の陽イオンは、pH 6.1 で EGTA [エチレングリコールビス(β -アミノエチルエーテル)-N, N'-四酢酸] を、pH 5.8 で CyDTA [トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N'-四酢酸] を添加して妨害を防ぐことができる⁹⁾。

4) 炎光光度法 試料溶液を酸素-水素フレイム又は酸素-アセチレンフレイム中に噴霧して、波長 460.7 nm の輝度を標準溶液のそれと比較してストロンチウムを定量する。共存するバリウムは近接線の 455.4 nm の影響で正の誤差を、りん酸塩とアルミニウムは、ストロンチウムに対しかかなりの消光作用を示すので、あらかじめ除去するか、等組成標準法などにより補正する。酸化ストロンチウム $50\sim 100 \mu\text{g/ml}$ に対し、酸化カルシウム $25\sim 100 \mu\text{g/ml}$ 程度は、ほとんど影響しない。 460.7 nm での感度は $0.06 \mu\text{g/ml}$ である⁹⁾。

ストロンチウムの感度を上げるため、濃度 10 vol. % となるようにエチルアルコールを試料溶液に加える方法がある。測定は、酸素-水素フレイムを用い、ストロンチウムの炎光輝度は、波長 460.7 nm で求め、 470 nm での輝度をバックグラウンドとして差し引くことにより、カルシウムの相加干渉が除かれる¹⁰⁾。

39.4 けい酸塩鉍物・岩石中の酸化ストロンチウム定量方法(しゅう酸塩分離-炎光光度法)¹⁰⁾

試料 1 g (W g)^{註1)} を正しくはかり取り、白金るつぼ (30 ml) に移し入れ、融解合剤(無水

炭酸ナトリウム 1+無水炭酸カリウム 1) 9 g を加え、十分に混ぜ合わせる。更にその上部に融解合剤 1 g を加えふたをして、バーナー上で徐熱後、強熱して融解する。

放冷後、再び白金るつぼを加熱して融成物の周囲をわずかに溶かし放冷する。これに熱水約 20 ml を加えしばらく放置した後、融成物を白金るつぼからビーカー (200 ml) に移し入れ、るつぼに付着した融成物は、ポリスマンでよくこすり落とし温水で洗いビーカーに加える。

ビーカーに熱水を加え液量約 150 ml とし、時計ざらで覆い、水浴上で加熱して可溶性塩を完全に浸出させる。沓紙 (5 種 B) で沓過し、時計ざら、ビーカー及び沈殿^{注2)}は、温炭酸ナトリウム溶液 (2%) で十分に洗浄する。

沓紙上の沈殿を元のビーカーに温水で洗い戻し、塩酸 (1+1) 10 ml を加え加温して沈殿を溶解する。元の沓紙で沓過し、温塩酸 (2+100) で十分に洗浄し、沓・洗液はビーカー (300 ml) に受ける。

沓・洗液は、水で液量を約 200 ml とし、くえん酸ナトリウム 1 g^{注3)}、しゅう酸アンモニウム溶液 (飽和) 30 ml を加える。水浴上で加温しながら、アンモニア水 (1+1) でメチルレッド指示薬が、わずかに黄変するまで^{注4)}中和する。引続き水浴上で数時間加温して、しゅう酸カルシウムとしゅう酸ストロンチウムの沈殿を熟成させた後、放冷する。

これを沓紙 (5 種 B) で沓過し、ビーカー及び沈殿をしゅう酸アンモニウム溶液 (0.2%) で十分に洗浄する。沈殿は、元のビーカーに温水で洗い戻し、沓紙上に温塩酸 (1+1) 10 ml を注いで溶解し、沓紙を温水でよく洗浄する。液量を約 200 ml とし、しゅう酸アンモニウム溶液 (飽和) 30 ml 添加以降の操作を行って再沈殿し、沓過洗浄する。

沈殿を沓紙ごと磁器るつぼ (30 ml) に入れ灰化後、900°C 以上に強熱^{注5)}して酸化物に変える。放冷後、少量の水を加え、塩酸 (1+1) 2.5 ml を滴加して酸化物を溶解し、小型沓紙 (5 種 C, 7 cm) で沓過し^{注6)}、水で洗浄する。

沓・洗液は、メスフラスコ (50 ml) に受け、エチルアルコール (99 vol. %) 5.0 ml を正確に^{注7)}加えた後、水で定容とし、炎光光度法による酸化ストロンチウムの定量に使用する。

標準酸化ストロンチウム溶液 [0.2 mg SrO/ml, 標準酸化ストロンチウム原液 (1.0 mg SrO/ml) を水で正しく 5 倍にうすめる] 0~6.0 ml (SrO として 0~1.2 mg) を段階的にメスフラスコ (50 ml) に正しく取り、標準カルシウム溶液^{注8)} (2 mg Ca/ml) 20.0 ml, エチルアルコール (99 vol. %) 5.0 ml をそれぞれ正確に加えた後、水で定容とし標準溶液系列を作る。これと試料溶液を、炎光光度計 (酸素-水素フレーム) で波長 460.7 nm 及び 470 nm における炎光輝度を測定する。

460.7 nm の輝度から 470 nm の輝度をバックグラウンドとして差し引き、標準溶液系列から検量線を作成し、これから試料溶液中の酸化ストロンチウム量 (a mg) を求め、次式によって試料中の酸化ストロンチウム含有率 (SrO %) を求める。

$$\text{酸化ストロンチウム (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times 100$$

注 1) 酸化ストロンチウム量が 0.1~1.2 mg になるようにはかり取る。

2) ストロンチウム、バリウム、カルシウム及びマグネシウムの炭酸塩と水酸化第二鉄、少量の水酸化アルミニウム及びけい酸である。

- 注 3) 鉄 30 mg, アルミニウム 20 mg までマスキングされるが, それ以上含まれる場合は, くえん酸ナトリウム添加量を増やすか, 水酸化物としてあらかじめ除いた方がよい結果を与える.
- 4) 最適 pH は 4.2~4.5 である.
- 5) しゅう酸ストロンチウムは 400°C 以上, しゅう酸カルシウムは 825°C 以上で酸化物になる.
- 6) わずかに含まれていたけい酸が除かれる.
- 7) ストロンチウムの輝度は, アルコールの濃度と共に直線的に増加し, わずかな濃度差によっても輝度が変化するため, アルコールは正確に加える.
- 8) 炭酸カルシウム (CaCO₃) を塩酸 (1+1) 少量で溶解し, カルシウム 2 mg/ml の溶液とする. なるべくストロンチウムを含まない試薬を使用し, 必ず空試験を行う.

39.5 石灰石・ドロマイト中の酸化ストロンチウム定量方法 (炎光光度法)¹¹⁾

試料 1 g (W g) を正しくはかり取り, ビーカー (100 ml) に移し入れ少量の水で湿した後, 塩酸 (1+1) 約 5 ml を加え砂浴上で蒸発乾固する.

放冷後, 塩酸 (1+1) 5.0 ml を正確に加え, 水で適量にうすめ, 加熱して可溶性塩類を溶解する. 不溶解残さを沓紙 (6 種) で沓過し, ビーカー及び沓紙は水で十分に洗浄する. 沓・沓液は, メスフラスコ (100 ml, V ml) に受け水で定容とし, これを試料溶液 (A) とする.

試料溶液 (A) を炎光光度計 (酸素-水素フレイム) で, 波長 460.7 nm における炎光輝度を測定し, あらかじめ作成した検量線⁹⁾により酸化ストロンチウム含有量の概量を求める.

試料溶液 (A) より 50 ml を正確にビーカー (100 ml) に分取し, 先に求めた酸化ストロンチウム概量と同量の酸化ストロンチウム量となるように (ここでは 100 ml から 50 ml 分取なので概量の 1/2 量), 標準酸化ストロンチウム溶液を加え, 砂浴上で蒸発乾固する.

放冷後, 塩酸 (1+1) 2.5 ml を正確に加え, 適量の水を加えて溶解しメスフラスコ (50 ml, v ml) に洗い移し, 水で定容として試料溶液 (B) とする.

試料溶液 (A) 及び (B) を炎光光度計 (酸素-水素フレイム) で, 波長 460.7 nm, 454 nm 及び 463 nm における炎光輝度を測定する. 460.7 nm の輝度から 454 nm と 463 nm の輝度の平均値をバックグラウンドとして差し引いた真の輝度から, 検量線によって (A) 及び (B) の酸化ストロンチウム量 a (mg) 及び b (mg) を求め, (B) に添加した酸化ストロンチウム量を c (mg) として, 次式によって試料中の酸化ストロンチウム含有率 (SrO %) を求める.

$$\text{酸化ストロンチウム (\%)} = \frac{c \times a}{b - a} \times \frac{V}{W \times v \times 1000} \times 100$$

- 注 9) ストロンチウムを含まない炭酸カルシウム 1.0 g ずつを正しくはかり, 各ビーカー (100 ml) に入れ, 塩酸 (1+1) 5 ml を加えて分解した後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移す. これに標準酸化ストロンチウム溶液 [0.1 mg SrO/ml, 標準酸化ストロンチウム原液 (1.0 mg SrO/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 0~20 ml (SrO として 0~2.0 mg) を段階的に正しく加え, 水で定容とする. 酸化ストロンチウム添加量 2.0 mg のものが波長 460.7 nm における炎光輝度 100% になるよう感度と, 絞りを調節し, 炎光輝度を測定する. 炎光輝度と酸化ストロンチウム量との関係線を作成して検量線とする.

39.6 海水中のストロンチウム定量方法（吸光光度法）²⁾

海水試料 10 ml (V ml, Sr として 150 μ g 以下) をビーカー (200 ml) に正しく取り, 塩化カルシウム溶液 (炭酸カルシウム 0.25 g を少量の塩酸に溶解し水で 100 ml とする) 8 ml (Ca として 8 mg) を加え, 水で約 100 ml にうすめ, しゅう酸溶液 (10%) 10 ml を加えた後, pH メーターを用いアンモニア水 (1+1) で pH を 4 に調節する. 水浴上で 1 時間加温し放冷後, 沓紙 (5 種 B) で沓過し, しゅう酸塩の沈殿を水で十分に洗浄する.

沈殿を沓紙ごと磁器のつぼ (50 ml) に入れ灰化後, 900°C 以上に強熱して酸化物に変える. 放冷後, 少量の水で湿し, 塩酸 (1+1) をなるべく少量滴加して酸化物を溶解する. るつぼのままアンモニア水 (1+1) で中和後, アンモニア水 (1+50) 25 ml を加え, 陽イオン交換カラム^{注10)}に毎分 0.3 ml の流速で通してカルシウム, ストロンチウムなどを吸着させ, 同じ流速で水 10 ml を通し水洗する.

酢酸アンモニウム溶液 (11.6%) 50 ml を毎分 0.3 ml の流速で通し, カルシウム (+マグネシウム) を溶出させた後, 水 10 ml で洗浄する.

次に塩酸 (1+1) 50 ml を同じ流速で通してストロンチウムを溶離する. 溶離液は, 白金ざら (75 ml) に受け水浴上で蒸発乾固し, 更に弱い炎で加熱して塩化アンモニウムを分解除去する.

白金ざらのストロンチウム塩を温水に溶かし, 冷後, メスフラスコ (50 ml) に洗い移し, 緩衝溶液 (塩化アンモニウム 2.4 g を水約 950 ml に溶かし, アンモニア水約 50 ml を加えて pH 11.2 に調節する) 20 ml を加え, 水で約 40 ml とし, PC 溶液 [*o*-クレゾールフタレインコンプレキソン 0.1 g を緩衝溶液 (pH 11.2) 28 ml に溶解し, 水で 100 ml とする] 5 ml を加え, 水で定容とする.

5~20 分の間にこの溶液の一部を吸収セル (1 cm) に取り, 同様操作した空試験液を対照液として, 波長 575 nm 付近の吸光度を測定する.

あらかじめ作成してある検量線^{注11)}からストロンチウム量 (a mg) を求め, 次式によって試料中のストロンチウム濃度 (Sr mg/l) を求める.

$$\text{ストロンチウム濃度 (mg/l)} = a \times \frac{1000}{V}$$

注 10) 強酸性陽イオン交換樹脂 (例えばダウエックス 50W-X12, 粒径 0.074~0.037 mm) 10 ml を径 10 mm のカラムに詰め, アンモニア水 (1+4), 水, 塩酸 (1+4) 及び水の順に処理し, 最後に酢酸アンモニウム溶液 (7.7%) を通して NH_4^+ 形にする.

11) 標準ストロンチウム溶液 [10 μ g Sr/ml, 標準ストロンチウム原液 (1.0 mg Sr/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~15 ml (Sr として 0~150 μ g) を段階的にメスフラスコ (50 ml) に正しく取り緩衝溶液 (pH 11.2) 20 ml 添加以降の操作を本文と同様に行い, ストロンチウム量と吸光度の関係線を作成して検量線とする.

文 献

- 1) 千葉盛人 (1965) 発煙硝酸によるストロンチウムとカルシウムの分離法改訂の試み. 分化, vol. 14, p. 1161~1163.
- 2) 上杉勝弥・田伏正之・村上敏治・重松恒信 (1964) *o*-クレゾールフタレインコンプレクソンによる海水中のストロンチウムの定量. 分化, vol. 13, p. 440~444.
- 3) 本田雅健 (1954) イオン交換樹脂によるアルカリ土類金属の分離. 分化, vol. 3, p. 132~133.
- 4) 伊沢正実・坪田博行・笠井 篤 (1961) セロソルブによるカルシウムとストロンチウムとの分離. 分化, vol. 10, p. 1230~1235.
- 5) MORRISON, G. H. and FREISER, H. (1957) *Solvent extraction in analytical chemistry*. 269 p., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 6) 上野景平 (1972) キレート滴定法 (改訂 14 版). 南江堂, p. 213~218.
- 7) LUCCHESI, P. J., LEWIN, S. Z. and VANCE, J. E. (1954) Colorimetric determination of strontium with chloranilic acid. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 521~523.
- 8) 無機応用比色分析編集委員会編 (1976) 無機応用比色分析 5. 共立出版, p. 159~162.
- 9) KEMP, P. J. and WILLIAMS, M. B. (1973) Simultaneous spectrophotometric determination of barium and strontium using sulfonazo III. *Anal. Chem.*, vol. 45, p. 124~129.
- 10) 太秦康光・那須義和・瀬尾淑子 (1960) 炎光法による天然水中のストロンチウム, カルシウムの同時定量法. 日化, vol. 81, p. 430~434.
- 11) 磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐 (1968) 石灰石, フロマイト完全分析法. 地質調査所化学分析法, no. 40, p. 30~31.

40. ニオブ*・タンタル

Nb; 原子番号 41; 原子量 92.906; 比重 8.56; 融点 2468°C; 沸点 3300°C; イオン半径 3.294 Å; 酸化数 +3, +5, ときに +2, +4

Ta; 原子番号 73; 原子量 180.947; 比重 16.64; 融点 2996°C; 沸点 5425°C; イオン半径 3.300 Å; 酸化数 +3, +5, ときに +2, +4

40.1 存在と資源

ニオブとタンタルは化学的性質が類似し, イオン半径もほぼ同じ (0.74 Å, 0.68 Å) で地球化

* 米国ではコロンビウム (Cb) の名で用いられることがある。

学的性質も似ており、共存することが多い。両元素とも親石元素で、通常酸化物か複合酸化物として存在する。

地殻中のニオブの平均存在量は 20 ppm、タンタルは 2 ppm である。

火成岩のニオブの平均含有量は超苦鉄質岩 16 ppm、玄武岩 19 ppm、花こう岩（高カルシウム）20 ppm、花こう岩（低カルシウム）21 ppm、せん長岩 35 ppm で、タンタルの平均含有量は超苦鉄質岩 1.0 ppm、玄武岩 1.1 ppm、花こう岩（高カルシウム）3.6 ppm、花こう岩（低カルシウム）4.2 ppm、せん長岩 2.1 ppm である。ニオブは一般にせん長岩、かすみ石せん長岩に多く、タンタルは花こう岩に比較的多い。

なお、チタンのイオン半径と近似しているため (0.68 Å)、チタン鉱物中に含まれることが多い。

堆積岩のニオブの平均含有量は、けつ岩 11 ppm、砂岩 0.0n ppm、炭酸塩岩 0.3 ppm で、タンタルの平均含有量はけつ岩 0.8 ppm、砂岩、炭酸塩岩は共に 0.0n ppm である。

深海底堆積物中のニオブの平均含有量は、炭酸塩 4.6 ppm、粘土 14 ppm で、タンタルは炭酸塩、粘土共に 0.0n ppm である。

土壌中のニオブの平均存在量は 20 ppm である。

ニオブ・タンタルは共に天然では不溶性で、陸水中にはほとんど存在しない。海水中のニオブ存在量は 0.01 $\mu\text{g/l}$ で、タンタルは 0.003 $\mu\text{g/l}$ 以下とされている。

ニオブとタンタルを含む鉱物は 90 種以上知られているが、主として酸化鉱物と水酸化鉱物であり、けい酸塩鉱物は数種、ほう酸塩鉱物は 1 種知られているに過ぎない。主なニオブ・タンタル鉱物は次の通りである。

コロンバイト columbite $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$ 、タンタライト tantalite $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$ 、ユークセナイト euxenite $(\text{Y, Ca, Ce, U, Th})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$ 、フェルグソナイト fergusonite $(\text{Y, Er, Ce, Fe})(\text{Nb, Ta, Ti})\text{O}_4$ 、イキシオライト ixolite $(\text{Ta, Nb, Sn, Fe, Mn})_4\text{O}_8$ 、ロパライト loparite $(\text{Ca, Na, Ce})(\text{Ti, Nb})\text{O}_3$ 、マイクロライト microlite $(\text{Na, Ca})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$ 、ムルマナイト murmanite $\text{Na}_2(\text{Ti, Nb})_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、パンダイト pandaite $(\text{Ba, Sr})_2(\text{Nb, Ti, Ta})_2\text{O}_6(\text{OH})$ 、パイロクロア pyrochlore $(\text{Na, Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$ 、サマルスカイト samarskite $(\text{Y, Er, Ce, U, Ca, Fe, Pb, Th})(\text{Nb, Ta, Ti, Sn})_2\text{O}_6$ 、ウオッジナイト wodginite $(\text{Ta, Nb, Sn, Mn, Fe})_{16}\text{O}_{32}$ 。

ニオブ・タンタル資源として特に重要な鉱物は、コロンバイト及びこれと固溶体関係にありタンタルに富むタンタライト、並びにパイロクロアである。

ニオブ・タンタル鉱物を産する鉱床は 1) 花こう岩に伴う鉱床、2) アルカリ岩に伴う鉱床、3) カーボナタイトに伴う鉱床、及び 4) 砂鉱床の 4 つに大別される。

花こう岩に伴う鉱床には、花こう岩中の鉱染鉱床と花こう岩ベグマタイト鉱床とがある。

Jos 高原（ナイジェリア）に広く露出する Jos-Bokuru 新期花こう岩体中の黒雲母花こう岩は初生副成分鉱物としてコロンバイトを含有しており、Lunyo そう（曹）長石花こう岩体（ウガンダ）にもコロンバイトが含まれている。Idaho 岩体（米国）中の花こう岩にはユークセナイトが、中国南部の Nang-ling 山脈の花こうせん緑岩中にはフェルグソナイトが、Mount Rosa 花こう岩体（米国）にはパイロクロアが、それぞれ含有されていることが知られている。

ソ連では、頂部に黄玉、ロシア雲母類、ニオブ・タンタル鉱物を濃集している含希少金属花こう岩体が幾つか発見されており、また、水晶石-ロシア雲母類亜アルカリ花こう岩類にもニ

オプ鉱物が多く含有されていることがシベリアやカザフ地方で知られている。

これら花こう岩体に含まれるニオブ・タンタル鉱物は、風化残留鉱床や砂鉱床の原岩として大きな意味を持っていることが多い。

ペグマタイト鉱床は、カーボナタイトに伴う鉱床が開発される 1960 年以前においては砂鉱床と並んで、ニオブ・タンタル資源の主要供給源であった。ニューメキシコ州の Harding ペグマタイト (米国) は第 2 次大戦中の主要なタンタル生産地で、マイクロライトを採掘した。Bernic Lake (カナダ) はリチウム・ベリリウム鉱物と共にニオブ・タンタル鉱物を産するペグマタイト鉱床で、産出が珍しいウォッジナイトを主要鉱物としている。Minas Gerais (ブラジル) のペグマタイト鉱床群も コロンバイト-タンタライトとマイクロライトを生産している。

アルカリ岩に伴う鉱床としては、かすみ石せん長岩あるいはこれと関連するそう長岩、フェナイト、及びせん長岩ペグマタイト中の鉱床がある。

コラ半島の Lovozero アルカリ岩体 (ソ連) は世界最大のニオブ含有岩体と言われ、含ニオブ灰チタン石であるロバライトを含有している。このほかにも南西グリーンランド (デンマーク) の Ilmiansaq アルカリ複合岩体がパイロクロアとエピストライト $\text{epistolite } \text{H}_3\text{Na}_6\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{TiO}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?-ムルマナイトを含有するのをはじめ、各地のアルカリ岩に同様のニオブ・タンタル鉱物の産出が知られている。

カーボナタイトに伴う鉱床は資源としては最も重要度が高く、現在、世界のニオブ・タンタルの需要の約 70% はこの種の鉱床からの産出に依存している。著名鉱床としては、Iron Hill, Gem Park (米国), Oka, St. Honoré, James Bay (カナダ), Araxa, Tapira (ブラジル), Søve (ノルウェー), Lueshe (ザイール), Marima Hill (ケニア), Sukulu (ウガンダ) などがある。このうち、Araxa, Tapira, Sukulu, Marima Hill は風化残留鉱床を採掘しているので、含有品位は高い。

砂鉱床は前述の初生鉱床に起源して二次的に濃集したものである。Odegi を中心に採掘されている Jos 高原地方 (ナイジェリア) の砂鉱床は黒雲母花こう岩を原岩とするコロンバイト砂鉱床であるが、砂鉱中にはすず石、モナズ石、ジルコンなども含有されている。Idaho 岩体に起源する Bear Valley (米国) の砂鉱床は、ユークセナイトを主成分鉱石鉱物とし、副次的にコロンバイトを伴う。このほか、ザイール東部地区には砂鉱床が多く、そのうち特に、Idibas, North Lugulu, Manono には大鉱床が存在すると言われる。

我が国におけるニオブ・タンタル鉱物は、ペグマタイト中に鉱物標本的なものが産出するのみで、単独で鉱床を形成するものは知られていない。田の上山 (滋賀県) のイトロタンタライト $\text{yttrotantalite } (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_4$ 、山の尾 (茨城県) のコロンバイト、石川地方 (福島県)、苗木地方 (岐阜県) のペグマタイトのフェルグソナイト、サマルスカイトなどが代表的である。特に苗木地方には小規模な砂鉱床があり、かつて、すず石と共に採取利用されたことがある。

40.2 化学的性質

ニオブとタンタルは共に V 族 A に属する元素で、原子価は正の 2, 3, 4, 5 価である。5 価が最も安定で、3 価がそれに次ぎ、他は不安定で水溶液中では存在しない。

化学的性質は非常に似ており、イオン半径もほとんど同じで、酸化物 (V)、ニオブ酸塩 (V)

とタンタル酸塩(V)など混晶を生成する化合物も多い。特に両元素の酸化物とその混晶は土酸 earth acid と言われ、分析結果も混合物として示されることが多かった。

共に水溶液では陽イオンとしては存在せず、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオンとして存在し、ニオブ酸 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、タンタル酸 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として沈殿・分離し、分析されていたので、化学分析では酸根として分類されている。

1) ニオブ 灰白色の金属で展性・延性がある。空気中では薄い酸化物の皮膜に覆われる。空気中で加熱すると金属-酸化ニオブ(II) NbO -酸化ニオブ(IV) NbO_2 -酸化ニオブ(V) Nb_2O_5 の順に酸化される。常温では水に侵されないが、熱時には水を分解して水素を発生する。窒素とは 1000°C 以上で反応して窒化ニオブ NbN を生成する。

塩酸、熱硫酸、ふっ化水素酸に徐々に溶解し、ふっ化水素酸と硝酸の混酸には容易に溶解する。アルカリ塩の溶液には侵されないが、熔融した水酸化アルカリ塩、炭酸アルカリ塩には侵される。

ニオブの酸化物には黒色の酸化ニオブ(II)、青黒色の酸化ニオブ(IV)、白色の酸化ニオブ(V)があり、酸化ニオブ(V)が最も安定である。この酸化物は熱時黄色となる。

酸化ニオブ(V)はふっ化水素酸、りん酸に溶解する。水酸化カリウム、炭酸カリウムで融解すれば水に可溶性のニオブ酸カリウムを生成する。

ニオブ酸カリウムの水溶液は、中性又は酸性では不安定で加水分解して白色コロイド状の酸化ニオブ(V)含水物(通称ニオブ酸) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生成しやすいので、加水分解を防ぐため通常はしゅう酸、酒石酸、くえん酸又はこれらの酸のアモニウム塩などの溶液に溶解する。添加する有機酸の水溶液濃度は 2~5% がよい。

水溶液中での安定性はしゅう酸塩が最も大きく、次いでくえん酸塩、酒石酸塩の順である。安定剤として過酸化水素水を加えてもよい。これらの溶液ではニオブはニオブ酸の錯イオンとして存在する。

酸化ニオブ(V)は硫酸水素カリウムで融解し、しゅう酸アモニウム又はくえん酸アモニウムの溶液に溶解する。

なお、ナトリウム塩と融解すると水に不溶性のニオブ酸ナトリウムを生成するので、通常は過酸化ナトリウム以外のナトリウム塩は使用しない。

ニオブ酸は水に不溶であるが、塩酸、硫酸、ふっ化水素酸、りん酸、水酸化カリウム溶液、有機酸塩溶液に溶解する。

次に水溶液中のニオブの主な反応を述べる。

硫酸又は塩酸溶液をうすめるか、しゅう酸又は酒石酸溶液を煮沸すると、加水分解によりニオブ酸が沈殿する。重硫酸塩を加えるとこの反応は促進される。また、アルカリ性溶液に鉍酸又は酢酸を加え、中性又は酸性にしても加水分解は起る。この加水分解による沈殿は完全ではなく、また、タンタル、チタン、タングステンなどが共沈する。これらの沈殿を含む溶液にタンニン溶液を加えるとニオブはだいたい~赤色の沈殿(タンタルの沈殿は黄色)を生成し、完全に沈殿する。

クペロンは塩酸又は硫酸溶液(1~2N)から白色の沈殿を生ずる。

オキシンはしゅう酸塩又は酒石酸塩溶液(pH 5~6)から淡白色沈殿を生ずる。この沈殿は有機溶媒に抽出され、黄色を呈する。

硫酸酸性溶液を亜鉛末で還元するとかっ色~青黒色を呈する。また、塩酸酸性溶液と亜鉛末

で還元すると青色を呈する（タンタルは反応しない）。

アセトンを含む塩酸溶液にチオン酸塩と塩化第一すずを加えると黄色を呈する。

硫酸酸性溶液に過酸化水素水を加えると黄色を呈する。

ピロガロールをアルカリ性溶液に加えると黄色を呈する。タンタルはほとんど呈色しない。

2) **タンタル** タンタルは灰黒色の金属で展性・延性がある。空気中では安定で水に侵されない。高温では酸素と化合して酸化タンタル (V) Ta_2O_5 を、窒素と化合して窒化タンタル TaN を生成する。

塩酸、硝酸、硫酸には侵されないが、ふっ化水素酸には溶解する。ふっ化水素酸と硝酸の混酸には容易に溶解する。アルカリ塩の溶液には侵されないが、溶融した水酸化アルカリ塩、炭酸アルカリ塩には侵される。

タンタルの酸化物には、かっ色の酸化タンタル (II) TaO, 白色の酸化タンタル (V) がある。

酸化タンタル (V) は酸に不溶であるが、ふっ化水素酸、りん酸には錯イオンを生成して溶解する。水酸化カリウム、炭酸カリウムで融解すると水に可溶性のタンタル酸カリウムを生成する。この溶液を鉍酸で酸性にすると加水分解により白色コロイド状の酸化タンタル (V) 含水物（通称タンタル酸） $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ を沈殿する。

タンタル酸は、水及び酸に不溶であるが、ふっ化水素酸、りん酸、水酸化アルカリ溶液及び酒石酸などの有機酸の溶液に溶解する（1）ニオブ参照）。

酸化タンタル (V) を硫酸水素カリウムで融解すると分解するが、水に溶解すると加水分解してタンタル酸を生ずる。通常、融成物は、しゅう酸アンモニウム溶液又はくえん酸アンモニウム溶液に溶解する。

次にタンタルを含む溶液の主な反応を述べる。

硫酸又は塩酸溶液をうすめるか、しゅう酸又は酒石酸溶液を煮沸すると加水分解によりタンタル酸が沈殿する。亜硫酸塩を加えるとこの反応は促進される。また、アルカリ性溶液に鉍酸又は酢酸を加え、中性又は酸性にしてもよい。これらの加水分解による沈殿は完全ではなく、また、ニオブのほかチタン、タングステンなどが共沈する。これらの加水分解溶液にタンニン溶液を加えるとタンタルは黄色の沈殿となる。

クペロンは塩酸又は硫酸溶液（1~2 N）から白色沈殿を生成する。

オキシンはしゅう酸塩又は酒石酸塩溶液（pH 5~6）から白色沈殿を生ずる。

ピロガロールは酸性溶液中で黄色を呈する。

マラカイトグリーンはふっ化水素酸溶液中で暗緑色のキレートを生成してベンゼンに抽出される（ニオブは妨害しない）。

40.3 分析方法概論

40.3.1 分解方法

ニオブ及びタンタルの鉱物は、稀土類鉱物と共存してペグマタイト中に含まれることが多いので、これらの分解には、ふっ化水素酸が多く用いられる。

ふっ化水素酸と硫酸、又はふっ化水素酸と硝酸及び硫酸で分解し、白煙を発生させ、放冷後、酒石酸溶液に溶解する方法、ふっ化水素酸と硫酸で分解し、蒸発乾固後、これを硫酸水素カリ

ウムで融解し、融成物をしゅう酸アンモニウム溶液又は酒石酸溶液に溶解する方法などがある。

分解困難な希土類元素を含む鉱物は、ふっ化水素カリウムで融解後、ふっ化水素酸に溶解し、希土類元素とトリウムを沈殿として分離除去する方法 (31.4.1 参照) があるが、白金が微量混入するのでイオン交換法などで分離する。また、コロンバイトやタンタライトなどの鉱物を、ふっ化水素酸と塩酸によりテフロン製密閉容器中で加熱分解する方法もある。

水酸化カリウムによって、コロンバイト及びタンタライトを含有する鉱石を融解し、融成物を水で処理すると、ニオブ酸塩及びタンタル酸塩となって溶解する。しかし、カルシウム、ジルコニウム、トリウム、イットリウムなどが共存するとニオブ・タンタルが残さ中に残るので注意しなければならない。過酸化ナトリウムを用いて融解すれば、短時間で分解することができる。

硫酸水素カリウム又はピロ硫酸カリウムによってニオブ・タンタル鉱石類を融解する方法では、希土類元素を含有する場合は、融成物を酒石酸を含む多量の冷水で浸出しなければならない。加熱するとセリウムやランタンなどが複塩を構成して沈殿し、ニオブ・タンタルも共沈する。

その他、炭酸カリウム、次亜りん酸ナトリウム、ほう酸ナトリウムなどで融解することもある。

融成物の溶解液には、加水分解を防ぐため酒石酸を加えたものが最も多く、ほかに過酸化水素水、硫酸、塩酸と過酸化水素水、しゅう酸アンモニウムなどが使われる。

40.3.2 分離分法

沈殿法 加水分解させるか、クペロン、タンニン、オキシンなどの有機試薬により沈殿させるなどの方法がある。しかし、ニオブあるいはタンタルのみを沈殿させて分離する方法がなく、前処理として用いられることが多い。

硫酸酸性試料溶液をうすめるか、アルカリ性溶液を硫酸酸性として煮沸するとニオブ、タンタル、チタンなどが加水分解して沈殿し、微酸性溶液で加水分解しない元素から分離できる。亜硫酸ナトリウムを加えると加水分解が促進される。

塩酸又は硝酸酸性試料溶液をうすめ、煮沸しても加水分解し沈殿するが、多少溶解する傾向がある。また、これらの鉱酸が混在する稀硫酸溶液からは、長時間煮沸しても完全に沈殿しない。しかし、そのいずれもアンモニア水で弱アルカリ性とすれば完全に沈殿し、このとき適量の EDTA が加えてあると選択性がよくなり、共沈するのはチタン、すずぐらいのものである。

しゅう酸又は酒石酸酸性試料溶液をうすめ、煮沸しても加水分解により沈殿し、加水分解しない他元素と分離することができる。

クペロンを硫酸又は塩酸酸性試料溶液 (1~2 N) に加えると、ニオブ及びタンタルは定量的に沈殿する。しかし pH 4.5~5.5 の範囲ではニオブ塩は沈殿するが、タンタル塩は沈殿しないので相互の分離が可能である。鉄 (III)、チタン、ジルコニウム、すず、アンチモン、ビスマス、モリブデン及びタングステンも同様に沈殿する。

タンニン又はオキシンを、しゅう酸か酒石酸を含む pH 5~6 の試料溶液、又はアンモニア水と酢酸アンモニウムで pH 7~9 とした試料溶液に加えると、ニオブ、タンタルは多くの元素と共に沈殿する。しゅう酸で pH 4.5 とした試料溶液に EDTA を添加した後、タンニンを

加えるとニオブ・タンタル及びチタンは定量的に沈殿し、すず、アンチモン、タングステン以外の元素と分離することができる。

オキシンは、酒石酸アンモニウムと EDTA を含む試料溶液から、pH 4.5 でニオブを完全に沈殿するが、タンタルは pH 6.0 以上にならないと沈殿せず、両者を分離できる²⁾。

ふっ化カリウム又はふっ化水素カリウムは、ふっ化水素酸に溶解した試料溶液から、難溶性のタンタル酸ふっ化カリウム $K_4Ta_4O_5F_{14}$ 又は K_2TaF_7 を析出するが、ニオブ酸ふっ化カリウム K_2NbOF_5 は可溶性のため、ニオブとタンタルを分離することができる。しかし、この操作条件は難しく、時として K_2TaOF_5 、 K_2NbF_7 を生じて好結果が得られないことがある。

溶媒抽出法 ニオブ及びタンタルの分離法として操作が比較的簡単なため、多く用いられる方法であるが、分配係数の関係で、微量のニオブ又はタンタルを完全分離することは困難である。

ニオブとタンタルを他の元素から分離する方法として、硫酸酸性試料溶液からふっ化物錯塩として MIBK で、硫酸及びふっ化アンモニウムを含む試料溶液からふっ化物錯塩として MIBK 又はメチルエチルケトンで、ニオブとタンタルが完全に抽出され、ほとんどの元素と分離することができる。その他タペロン、オキシなどによる沈殿は、クロロホルムに溶解するので抽出することができる。

ニオブは、塩酸酸性試料溶液から MIBK 又はキシレンによって抽出され、タンタルと分離することができる。

タンタルは、ふっ化物錯塩として塩酸酸性試料溶液から MIBK 又はジイソプロピルケトンにより抽出され、ニオブと分離することができる。その他ふっ化物錯塩として、塩酸及び硝酸酸性試料溶液から MIBK によって抽出する方法もある。これらの抽出条件を第 II-8 表に示す^{3~12)}。

第 II-8 表 ニオブ・タンタルふっ化物の抽出

抽出成分	溶 媒 系 (混 合 前)			文 献	
	水	相	有 機 相		
Nb	7.5 M HCl		MIBK	3)	
	8 M HCl		キシレン	4)	
Ta	0.4 M HF	6 M HCl	MIBK	5)	
	1 M HF	2 M HCl	MIBK	6)	
	2 M HF	1 M HCl	0.4 M HNO ₃	MIBK	7)
	0.4 M HF	3 M HCl	ジイソプロピルケトン	8)	
Nb・Ta	0.4 M HF	6 M H ₂ SO ₄	MIBK	9)	
	1.6 M HF	6.3 M H ₂ SO ₄	MIBK	10)	
	10 M HF	6 M H ₂ SO ₄	2.2 M NH ₄ F	MIBK	11)
	2.8 M HF	3.6 M H ₂ SO ₄	0.002 M NH ₄ F	エチルメチルケトン	12)

イオン交換法 ニオブとタンタルは、ふっ化物錯イオン又はしゅう酸塩錯イオンとして強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着されるので、他元素からの分離及びニオブとタンタルの分離を

行うことができる。

ニオブとタンタルの分離は、沈殿法、溶媒抽出法に比べ、イオン交換法が分離の完全さで最も優れているが、ふっ化水素酸系溶液を用いる場合、その取扱いには十分に注意し、イオン交換樹脂カラムや容器はテフロンなど合成樹脂製のものを用いなければならない。

ふっ化水素酸 (1 M) の試料溶液からニオブとタンタルは、チタン、ジルコニウム、モリブデン、すず及びタングステンと共に吸着され、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、クロムなどから分離できる。ニオブとタンタルの分離は、ふっ化水素酸の 12 M 溶離液によってニオブが先に溶離し、20~24 M 溶離液ではタンタルが先に溶離する¹³⁾。

塩酸 (3 M)-ふっ化水素酸 (5.5 M) を含む試料溶液から、ニオブとタンタルはすずと共に吸着され、ジルコニウム、バナジウム、モリブデン、タングステンなどから分離できる。

塩化アンモニウム (2.7 M)-ふっ化水素酸 (1.1 M) を含む溶離液でニオブを、塩化アンモニウム (2.7 M)-ふっ化水素酸 (1.1 M) を含むアンモニア水で pH 6 にした溶離液でタンタルを、それぞれ溶離する (40.4 参照)。

硝酸 (7 M)-ふっ化水素酸 (5 M) の試料溶液からニオブとタンタルは、モリブデン、ビスマス及びタングステンと共に吸着され、ジルコニウム、ニッケル、すず、アルミニウム、チタンなどと分離できる。硝酸 (5 M)-ふっ化水素酸 (0.2 M) 溶離液でニオブを、硝酸 (1 M)-ふっ化水素酸 (1 M) 溶離液又は硝酸アンモニウム (3 M)-ふっ化アンモニウム (1 M) 溶離液でタンタルを、それぞれ溶離する¹⁴⁾。

しゅう酸 (0.5 M) 試料溶液からニオブとタンタルは、ジルコニウム、チタン、タングステン及びモリブデンと共に吸着される。塩酸 (1.5 M)-しゅう酸 (0.5 M) 及び過酸化水素水 (0.007 M) を含む溶離液で初めにニオブを、次に塩酸 (3 M)-しゅう酸 (0.5 M) 溶離液でタンタルを、それぞれ溶離する¹⁵⁾。

40.3.3 定量方法

ニオブとタンタルは、イオン半径が近いため常に随伴して産出し、また、化学的性質も類似するので、両者の分離は容易ではない。したがって、分離操作を必要に応じ繰り返し行った後、重量法又は吸光光度法により、ニオブ及びタンタルを定量することが多く、容量法は、ほとんどニオブの定量に限られている。

コロムバイトやタンタライトの鉱石など、ニオブ及びタンタルを 0.1% 以上含有する試料には重量法が適し、それ以下では吸光光度法が適している。

1) 重量法 五酸化ニオブ及び五酸化タンタルとして重量をはかり定量する方法が行われる (40.4 参照)。

あらかじめ、ニオブ又はタンタルのみを含む硫酸微酸性試料溶液か、微アルカリ性試料溶液を煮沸し、加水分解させるとニオブ酸又はタンタル酸を沈殿する。この沈殿を汙過洗浄後、1000°C 以上に強熱し、五酸化物として重量をはかる。

ニオブ又はタンタルのみ含む酸性試料溶液を、10°C 以下に冷却してクペロンを加えると、ニオブ塩又はタンタル塩は定量的に沈殿するので、この沈殿を汙別し、1000°C 以上に強熱し、五酸化物として重量をはかる。この場合、沈殿試薬にタンニンを用いると、冷却する必要がない。

2) 容量法 5 価のニオブを亜鉛アマルガムなどで 3 価に還元し、過マンガン酸カリウム

標準溶液で滴定する方法、過酸化水素、アセトン及び亜鉛を含む溶液からニオブ-亜鉛の沈殿を生成させ、この沈殿を塩酸に溶解し、EDTA 標準溶液で亜鉛を滴定して間接的にニオブを定量する方法¹⁶⁾、オキシソで沈殿させたニオブを塩酸に溶解し、臭素酸カリウム標準溶液の一定過剰量を加えた後、よう化カリウムを加え、遊離したよう素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、ニオブを定量する方法²⁾などがある。

3) 吸光光度法 ニオブを含む塩酸又は酒石酸溶液に、アセトン、チオシアン酸塩及び塩化第一すずを加えると黄色の錯体を生成し、エーテルなどに抽出されて 385 nm に吸収極大を示す。10 倍量のタンタルは妨害しないがバナジウム、モリブデン、レニウム及びタングステンの共存は影響する。

ニオブの吸光光度法には、その他、過酸化水素法、オキシソ法、スルホクロロフェノール S 法などがあり、これらの概要について、無機応用比色分析⁴⁾¹⁾から一部引用したものを加えて第 II-9 表に示す¹⁸⁻³¹⁾。

第 II-9 表 ニオブの主な吸光光度法

発色試薬	溶媒	波長 (nm)	定量範囲 ($\mu\text{g/ml}$)	妨害成分	文献
チオシアン酸塩	酢酸エチル	385	~ 0.5	Re, W, Pt, V, Mo.	18)
"	エーテル	385	~ 2	Ti, W, Mo, V.	19)
過酸化水素	水溶液	365	~100	Ti, V, Mo, W, Re.	20)
ハイドロキノロン	水溶液	448	~ 5	Mn, Ni, Cr, Co, V, Mo, Cu.	21)
オキシソ	クロロホルム	385 470	~ 10	citrate.	22)
ピロガロール	水溶液	430	~ 5	Ti, Mo, W, Ta, Pt.	23)
キシレノールオレンジ	水溶液	530	~ 2.4 ~ 1	Zr, Bi, Ti, Mo, W, Sb, Sn, Ta. Cr, V.	24) 25)
スルホクロロフェノール S	水溶液	650	~ 2	Zr, Mo.	26)
ケルセチンスルホン酸	水溶液	420	~ 6	Al, B, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn, V, W, Zn.	27)
フェニルフルオロン	MIBK	502	~ 4	Mo, F ⁻ .	28)
タイロン	水溶液	450	~ 40	Mn, Cr, W, Ti, Fe, Mo, Al, Zr, F, B.	29)
ピロカテコールバイオレット	水溶液	565	~ 2	Ti, Zr, W, Mo, Sb, Sn.	30)
2-(2-シアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール	水溶液	605	~ 1.2	Ti, Cu, Fe, Al, Zr, CO ₃ ²⁻ .	31)

タンタルのしゅう酸アンモニウム溶液に硫酸、塩酸などを加えて酸濃度を調節した後、ピロガロールを加えると黄色の錯体を生成し、りん酸、硫酸の場合は 398 nm に、塩酸の場合には 325 nm に吸収極大を示す。白金は沈殿を生じるから融解に白金をつぼは使えない。鉄、チタン、モリブデン、タングステンなどが妨害する。ニオブが共存する場合は、酒石酸の存在で 365 nm で吸光度を測定するか、pH による呈色の差を利用して 430 nm で定量する。

タンタルの吸光光度法には、このほか、マラカイトグリーン法、ブリリアントグリーン法、メチレンブルー法などがあり、それらの概要について、無機応用比色分析⁵⁾³²⁾から引用したものを一部加えて第 II-10 表に示す^{5, 6, 23, 29, 30, 33-37)}。

第 II-10 表 タンタルの主な吸光光度法

発色試薬	溶媒	波長 (nm)	定量範囲 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	妨害成分	文献
メチレンブルー	塩化エチレン	660	~ 1	B, ClO_4^- , Nb.	6)
タイロン	水溶液	420	~ 80	Mn, Cr, W, Ti, Fe, Mo, Al, Zr, Nb, F^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.	29)
ピロカテコールバイオレット	水溶液	605	~ 1.8	EDTA, tartrate.	30)
ピロガロール	水溶液	430 325	~ 50 ~ 40	Fe, Ti, Mo, W, Pt.	23) 33)
マラカイトグリーン	ベンゼン	635	~ 1.5	B, I, NO_3^- , Pt.	34)
ブリリアントグリーン	ベンゼン	640	~ 1.5	B, Mn, NO_3^- , Cl^- .	35)
4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン	水溶液	545	~ 2	Co, Ti, V, Fe, Ce, U, Nb.	36)
フェニルフルオロン	水溶液	530	~ 2.4	Ti, Ge, Cr, Sb, Nb.	5) 37)

40.4 鉱石中のニオブ及びタンタル定量方法

鉱石中のニオブ・タンタルの公定分析法としては、日本工業規格 JIS M 8407-1977「鉱石中のニオブ及びタンタル定量方法」がある。

鉱石を水酸化カリウムで融解し、塩酸に溶解、EDTA の存在でアンモニア水により、ニオブ、タンタル、すず、チタンなどを沈殿させ、鉄、アンチモン、ビスマスなどと分離する。

この沈殿を塩酸-ふっ化水素酸溶液に溶解し、陰イオン交換樹脂カラムに通してニオブとタンタルを分離し、それぞれクペロンでニオブ及びタンタルを沈殿させ、五酸化物として重量をはかる方法が規定されている。

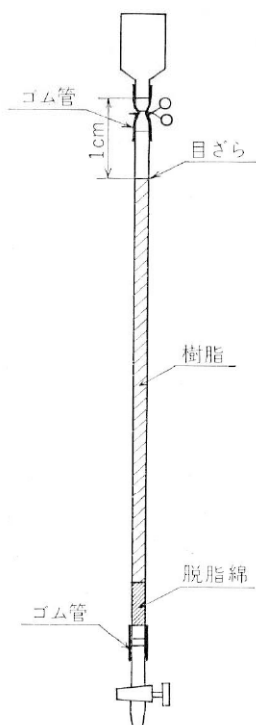
ニオブ・タンタルの定量方法には、このほか、40.3.3 で記述した種々の方法があるが、ここでは陰イオン交換分離、クペロン沈殿重量法³⁹⁾について述べる。

ニッケルのつぼ (30 ml) に水酸化カリウム約 5 g をはかり取り、穏やかに加熱して溶融脱水し、放冷する。試料 0.5 g (W g) を正しくはかり取り、脱水した水酸化カリウムの上に加え、暗赤熱で約 10 分間加熱して融解する。

放冷後、るつぼを温水 150 ml を入れたビーカー (300 ml) に入れ、直ちに時計ざらをかぶせる。融成物が溶出した後、るつぼを水で洗い出し、塩酸 50 ml を徐々に加え、加熱して塩素の臭いがなくなるまで煮沸する。

液温を約 60°C に冷却した後、EDTA 1 g を加え、かき混ぜながらアンモニア水を徐々に加えてアンモニア臭を呈するに至らせ、約 2 分間煮沸する。静置後、ポリエチレン漏斗を用い、濾紙 (5 種 A) で濾過し、ビーカーに付着した沈殿は、ポリスマンでこすり落とし、塩化アンモニウム-アンモニア溶液〔塩化アンモニウム溶液 (2%) 980 ml にアンモニア水 20 ml を加える〕で完全に濾紙上に洗い移し、十分に洗浄し、濾・洗液は捨てる。

濾紙上の沈殿は、塩酸 15 ml とふっ化水素酸 12 ml の混合溶液を少量ずつ注いで溶解した後、塩酸-ふっ化水素酸溶液 (水 300 ml に塩酸 250 ml 及びふっ化水素酸 200 ml を加え水で 1 l とする) 25 ml, 次に水 30 ml で濾紙を洗浄し、濾・洗液は、ポリエチレンビーカー (100 ml) に受ける。



第 II-16 図 イオン交換樹脂カラム

この溶液を数回に分け、イオン交換樹脂カラム^{注1)}(第 II-16 図)に毎分 1.5~2.0 ml の流速で通した後、塩化アンモニウム-塩酸-ふっ化水素酸溶液〔塩化アンモニウム溶液 (24%) 300 ml に塩酸 125 ml 及びふっ化水素酸 200 ml を加え水で 1 l とする〕20 ml でポリエチレンビーカーを洗い、カラムに注ぐ。この洗浄操作を更に 5 回繰り返す(流出液は不要)。

塩化アンモニウム-ふっ化水素酸溶離液〔塩化アンモニウム溶液 (24%) 600 ml にふっ化水素酸 40 ml を加え水で 1 l とする〕140 ml^{注2)} をカラムに毎分 1.5~2.0 ml の流速で通し、ポリエチレンビーカー (600 ml) に受け、ニオブ定量用溶液 (A) として保存する。

次いで塩化アンモニウム-ふっ化アンモニウム溶離液〔塩化アンモニウム溶液 (24%) 600 ml にふっ化水素酸 40 ml を加え、アンモニア水約 85 ml を加えて pH を 6.0±0.1 に調節した後、水で 1 l とする〕240 ml^{注2)} をカラムに前と同じ流速で通し、ポリエチレンビーカー (600 ml) に受け、タンタル定量用溶液 (B) として保存する。

溶液 (A) 及び (B) それぞれに、ほう酸溶液 (4%) 200 ml^{注3)} 及び塩酸を (A) には 20 ml, (B) には 40 ml を加えてかき混ぜ、10°C 以下に冷却する。この溶液をかき混ぜながらクペロン溶液 (6%, 乾いた沓紙で沓過し 10°C 以下に冷却する。使用の都度調製する) 30~50 ml を加えた後、沓紙バルブを加えてかき混ぜ、約 15 分間冷所に放置する。

沈殿を沓紙 (5 種 A) で沓過し^{注4)}、洗浄用クペロン溶液〔クペロン溶液 (6%) 20 ml と塩酸 (1+19) 980 ml とを混合し、10°C 以下に冷却する。使用の都度調製する〕で十分に洗浄する。それぞれの沈殿は、沓紙ごと重量既知 (Aw_1 g, Bw_1 g) の白金のつぼ (30 ml) に移し入れ、灰化後、約 1000°C で約 1 時間強熱する。デシケーター中で放冷後、それぞれの重さをはかり、この操作を恒量 (ニオブは Aw_2 g, タンタルは Bw_2 g) となるまで繰り返す。

次式により、試料中の酸化ニオブ含有率 (Nb_2O_5 %) 及び酸化タンタル含有率 (Ta_2O_5 %) を求める。

$$\text{酸化ニオブ (\%)} = \frac{Aw_2 - Aw_1}{W} \times 100$$

$$\text{酸化タンタル (\%)} = \frac{Bw_2 - Bw_1}{W} \times 100$$

注 1) 強塩基性陰イオン交換樹脂 (粒径 0.149~0.074 mm) 40 ml を、プラスチック製カラム容器に気ほうの入らないように水と共に流し入れ、樹脂の上にプラスチック目ざらを置く。これに塩酸-ふっ化水素酸溶液 80 ml, 塩化アンモニウム-塩酸-ふっ化水素酸溶液 120 ml, 塩化アンモニウム-ふっ化水素酸溶離液 140 ml, 塩化アンモニウム-ふっ化アンモニウム溶離液 240 ml 及び塩酸-ふっ化水素酸溶液 40 ml を順次毎分 2 ml の流速で通す。2 回目以後は、塩酸-ふっ化水素酸溶

液 40 ml を通して再生し使用する。

- 注 2) 溶離液の必要量は、樹脂の種類、流速などによって変化するから、それぞれのカラムについて適正な必要量を予備実験で求めておくことが望ましい。
- 3) ほう酸溶液 200 ml を、あらかじめガラスビーカー (600 ml) に入れ、これにカラムを通した溶離液を受け、かき混ぜた後、塩酸添加以後の操作を行ってもよい。
- 4) 沓紙 (6 種) を用いて吸引沓過してもよい。沓過中に溶液の温度が上らないようビーカーは冷所に置く。

備考 ニオブ・タンタルの沈殿試薬として、クペロンの代わりにタンニン酸を用いてもよい。この場合は、カラムから溶離したニオブ定量用溶液(A)及びタンタル定量用溶液(B)にメチルレッド指示薬数滴を加え、アンモニア水 (1+1) を加えて溶液が黄色となるまで中和する。

酢酸アンモニウム溶液 (10%)^{注5)} 15 ml を加え、水浴上で加温しながらタンニン酸溶液 (10%)^{注6)} 20~40 ml を加え、よくかき混ぜた後、約 1 時間加温を続ける。

沈殿を沓紙 (5 種 C) で沓過し、硝酸アンモニウム溶液 (2%) で十分に洗浄する。沈殿は、沓紙ごと重量既知 (Aw_1 g, Bw_1 g) の白金るつぼ (30 ml) に移し入れ、以下本文に従って操作する。

注 5) あらかじめ pH を 7~9 に調節しておく。

6) あらかじめアンモニア水で pH を 6~7 に調節しておく。

40.5 岩石中のニオブ及びタンタル定量方法

岩石中に含まれる微量のニオブ・タンタル定量方法としては、通常吸光光度法が多く用いられる。ニオブ含有率 0.001% 以上の試料にはチオシアン酸塩吸光光度法が、それ以下の試料にはチオシアン酸塩溶媒抽出法、スルホクロロフェノール S 法などの吸光光度法が用いられる。

タンタル含有率 0.01% 以上の試料には、ピロガロール吸光光度法が古くから用いられていたが感度が低いため、最近ではマラカイトグリーン法、ブリリアントグリーン法、メチレンブルー法など高感度の吸光光度法が用いられる。ここでは、岩石中のニオブはチオシアン酸塩溶媒抽出吸光光度法¹⁸⁾で、タンタルはメチレンブルー吸光光度法⁶⁾で定量する方法について述べる。

40.5.1 ニオブ定量方法 (チオシアン酸塩溶媒抽出吸光光度法)¹⁸⁾

試料 0.25 g (W g) を正しくはかり取り、金るつぼ (30 ml) に移し入れ、600~700°C で加熱し、有機物を除去し、硫化物を酸化物に変える。放冷後、水酸化ナトリウム 3 g^{注7)} を加え電熱器などで穏やかに加熱し、内容物が溶融脱水して発ぼうしなくなった後、350~375°C で 10 分ごとになるつぼをゆり動かしながら 30~45 分間融解する。

放冷後、るつぼをビーカー (200 ml) に入れ、水 90 ml を加えて融成物を溶解した後、るつぼをガラス棒で取り出し、水約 10 ml で洗浄する。水浴上で約 30 分間加温した後、少量の沓紙パルプを加え沓紙 (5 種 B) で沓過し、アンモニア水 (1+19) で十分に洗浄し、沓・洗液は捨てる^{注8)}。

沈殿を元のビーカーに水で洗い戻し、沓紙上から温塩酸 (1+1) 10 ml を注いで沈殿を溶解し、沓紙を水洗し洗液は元のビーカーに集める。これにメチルレッドを指示薬としてアンモニ

ア水を滴加して中和し、水浴上で加温する。5~10 分間沈殿を熟成させた後、元の濾紙で濾過し、ビーカーに付着した沈殿はポリスマンを用い、温塩化アンモニウム溶液 (2%) で完全に濾紙上に移し、数回洗浄する。

沈殿は濾紙ごと金るつぼ (30 ml) に移し入れ約 600°C で灰化し、放冷後、ニオブの担体として酸化マグネシウム 3 g を加えガラス棒などを用いて混ぜ合わせる。水酸化ナトリウム 3 g を加え融解、溶出、濾過及びアンモニア水 (1+19) による洗浄を前と同様に繰り返す。

沈殿を濾紙ごと石英るつぼ (30 ml) に移し入れて灰化し、放冷後、ピロ硫酸カリウム 0.5~1 g⁹⁾ を加えて融解する。放冷後、メスピペット (1 ml) を使い硫酸 0.67 ml を加え、乳状になるまでできるだけ短時間穏やかにバーナーで加熱した後、放冷する。

酒石酸-塩酸混液〔酒石酸溶液 (25%) 20 ml と塩酸 65 ml を混合し、水を加えて総量 120 ml とする〕20 ml をビーカー (50 ml) に正しく取り、その一部を融解した石英るつぼに入れ、かき混ぜた後、ビーカーに戻し、これを繰り返して融成物をすべてビーカーに洗い移し、最後になるつぼを水 1 ml で 2 回洗浄する。

この溶液を煮沸するまで加熱して融成物を完全に溶解し放冷する。もし不溶解残さが認められたときは、濾紙パルプを少量加え、小型濾紙 (5 種 B, 7 cm) で濾過、水洗する。濾・洗液はメスフラスコ (25 ml) に受け、水で定容とし¹⁰⁾、これから 15 ml を分液漏斗 (60 ml) に正しく分取し¹¹⁾、水を加え 19.5 ml とする。

これとは別に標準ニオブ溶液〔10 µg Nb/ml, 標準ニオブ原液 (1.0 mg Nb/ml) を硫酸 (1+3) で正しく 100 倍にうすめる。デシケーター中で1 カ月間安定〕0~1.0 ml (Nb として 0~10 µg) を段階的に分液漏斗 (60 ml) に正しく取り、硫酸 (1+1) を総量 0.8 ml となるように加え、酒石酸溶液 (25%) 2 ml, 塩酸 (1+1) 13 ml 及びピロ硫酸カリウム 0.3 g を加えて溶解した後、水で液量を 19.5 ml とし標準溶液系列を作る。

試料溶液と標準溶液系列のそれぞれにチオシアン酸アンモニウム溶液 (25%) 5.0 ml を正しく加えて混合し、次いで塩化第一すず溶液 (塩化第一すず・2 水塩 40 g を熱塩酸 100 ml に溶解する) 0.5 ml を正しく加えて振り混ぜた後、酢酸エチル 20 ml を加えて 1 分間激しく振り混ぜる。

静置後、水相を捨て、洗浄溶液〔塩酸 (1+1) 26 ml, 水 13 ml, チオシアン酸アンモニウム溶液 (25%) 10 ml 及び塩化第一すず溶液 1 ml を混合する〕15 ml を加え 1 分間激しく振り混ぜ、静置後、水相を捨てる。次いで洗浄溶液 10 ml を加え、同様に操作する。酢酸エチル相をメスフラスコ (25 ml) に移し入れ、酢酸エチルで定容とし、この溶液の一部を収吸セル (5 cm) に取り、波長 385 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定する¹²⁾。

標準溶液系列から検量線¹³⁾を作成し、これから試料溶液中のニオブ量 (a µg) を求め、次式によって試料中のニオブ含有量 (Nb ppm) を求める。

$$\text{Nb (ppm)} = \frac{a}{W} \times \frac{25}{15}$$

注 7) マグネタイトを含有する試料の場合は、硝酸ナトリウム 0.1 g を加えて最初の融解をする。

8) 濾・洗液中に白色沈殿を認めても多分炭酸カルシウムと考えられるので無視してよい。

9) なるべく少量使用する。

注 10) この溶液は少なくとも 3 日間安定である。

- 11) この分取液中には硫酸 (1+1) 0.8 ml, 酒石酸 (25%) 2 ml 及び塩酸 (1+1) 13 ml の, ニオブ抽出に必要な試薬量が含まれている。もし分取量が少ないときは, 必要な試薬量を分液漏斗に加えてから液量を 19.5 ml とする。
- 12) 酢酸エチル中でチオシアン酸ニオブの吸光度は 1 時間経過以後, 徐々に減少するのでそれまでに測定する。
- 13) 温度によって抽出率が影響されるので測定の都度検量線を作成する。

40.5.2 タantal定量方法 (メチレンブルー吸光光度法)⁶⁾

試料 0.5 g (W g) を正しくはかり取り, ニッケルるつぼ (30 ml) に移し入れ, 水酸化カリウム約 5 g を加え, 電熱器などで穏やかに加熱する。溶融脱水して発ぼうしなくなった後, るつぼをバーナー上に移し暗赤熱で約 10 分間加熱して融解する。

放冷後, るつぼをビーカー (300 ml) に入れ, 温水約 150 ml を注ぎ直ちに時計ざらをかぶせる。融成物が溶解した後, るつぼを水洗して取り除き, 塩酸 50 ml を徐々に加えて加熱し, 塩素臭のなくなるまで煮沸する。液温を約 60°C に冷却した後, EDTA 1 g を加え, かき混ぜながらアンモニア水 40~45 ml を加えてわずかにアンモニア臭を呈するに至らせ, 水浴上で 20~30 分間加温し沈殿を熟成させる。

静置後, ポリエチレン漏斗を用い濾紙 (5 種 A, 12.5 cm) で濾過し, ビーカーに付着した沈殿は, ポリスマンでこすり落とし, 塩化アンモニウム-アンモニア溶液 [塩化アンモニウム溶液 (2%) 980 ml にアンモニア水 20 ml を加える] で完全に濾紙上に洗い移し数回洗浄する (濾液不要)。

濾紙上の沈殿は, 塩酸-ふっ化水素酸混液 (塩酸 19 ml とふっ化水素酸 4 ml を混合する) 15 ml を少量ずつ注いで溶解^{註14)}した後, 最初に塩酸-ふっ化水素酸洗浄溶液 (塩酸-ふっ化水素酸混液を水で 5 倍にうすめる) 30 ml で, 次いで水で十分に洗浄し, 濾液はプラスチックビーカー (100 ml) に受ける。

この溶液をポリエチレン製分液漏斗 (200 ml, 100 ml のところにマークしておく) に洗い移し, 水で液量を 100 ml とし, MIBK 20 ml を加えて 1 分間激しく振り混ぜ, 有機相にタantalを抽出する。静置後, 水相を別のポリエチレン製分液漏斗 (200 ml) に移し^{註15)}, 更に MIBK 20 ml を加え, 前と同様にタantalの抽出を行い, 水相を捨て, 有機相は最初の分液漏斗に加える。

有機相に塩酸-ふっ化水素酸洗浄溶液 10 ml を加え, 1 分間激しく振り混ぜて有機相を洗浄し水相は捨てる^{註15)}。有機相に過酸化水素水 (1+20) 10 ml を加え, 1 分間激しく振り混ぜタantalを逆抽出する。静置後, 水相を白金ざら (75 ml) に移し入れ, 有機相に更に過酸化水素水 (1+20) 10 ml を加え, 前と同様に振り混ぜ水相は白金ざらに加える。

逆抽出した水相に硫酸 (1+1) 3.5 ml を加え, 砂浴上で白煙の出るまで加熱する。放冷後, 少量の水で白金ざらの内壁を洗い, 再び加熱して白煙を発生させる^{註16)}。放冷後, 少量の水及びふっ化水素酸 (1+8) 5 ml を加えてポリエチレン製分液漏斗 (200 ml, 25 ml のところにマークしておく) に洗い移し, 水で液量を 25 ml とし 30 分間以上放置する。

これにメチレンブルー溶液 (0.187 g を水 500 ml に溶解する) 1 ml を正しく加えて振り混ぜた後, 1,2-ジクロロエタン (塩化エチレン) 20 ml を正しく加えて 1 分間激しく振り混ぜる。

静置後、分液漏斗の脚部に脱脂綿を詰め、有機相の一部を吸収セル (1 cm) に取り、空試験の有機相を対照液として波長 660 nm 付近の吸光度を測定する^{注17)}。

あらかじめ作成してある検量線^{注18)}からタンタル量 ($a \mu\text{g}$) を求め、次式によって試料中のタンタル含有量 (Ta ppm) を求める。

$$\text{タンタル (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 14) 溶解しないときは、母液を繰り返して沈殿に注いで完全に溶解させる。

15) 有機相と水相の境が判別しにくいときは、メチルオレンジ 1, 2 滴を加えると見やすい。

16) 硫酸約 1 ml が残留する程度とする。

17) 抽出有機相の吸光度は 2 時間まで一定である。

18) 標準タンタル溶液 [$10 \mu\text{g Ta/ml}$ 、標準タンタル原液 (1.0 mg Ta/ml) 1.0 ml を水約 20 ml、硫酸 (1+1) 6 ml 及びしゅう酸 4 g を入れたメスフラスコ (100 ml) に取り、振り混ぜながら水で正しく 100 倍にうすめる] 0~2.0 ml (Ta として 0~20 μg) をポリエチレン製分液漏斗 (200 ml) に段階的に正しく取り、硫酸 (1+1) 2 ml、ふっ化水素酸 (1+8) 5 ml を加え、水で液量を 25 ml とし 30 分間以上放置する。以下本文と同様に操作して吸光度を測定し、タンタル量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) KALLMANN, S., OBERTHIN, H. and ROBERT, L. (1962) Determination of niobium and tantalum in minerals, ores, and concentrates using ion exchange. *Anal. Chem.*, vol. 34, p. 609~613.
- 2) 梶山緑郎・渡辺正雄・山口勝正 (1967) オキシソ容量法によるフェロニオブ中のニオブ定量法. 分化, vol. 16, p. 1156~1159.
- 3) SENISE, P. and AGOSTINO, L. S. (1960) Determination of niobium in the presence of tantalum after extraction with methyl isobutyl ketone. *Anal. Chim. Acta*, vol. 22, p. 296~297.
- 4) LEDDICOTTE, G. W. and MOORE, F. L. (1952) A new solvent extraction method for the separation of niobium and tantalum. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, p. 1618.
- 5) HILL, J. H. (1966) The spectrophotometric determination of trace amounts of tantalum. *Analyst*, vol. 91, p. 659~662.
- 6) 大西 寛・永井 斉 (1971) メチレンブルーを用いるタンタルの吸光光度定量. 分化, vol. 20, p. 86~90.
- 7) THEODORE, M. L. (1958) Determination of tantalum in niobium. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 465~467.
- 8) STEVENSON, P. C. and HICKS, H. G. (1953) Separation of tantalum and niobium by solvent extraction. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 1517~1519.
- 9) WATERBURY, G. R. and BRICKER, C. E. (1957) Separation and determination

- of tantalum. *Anal. Chem.*, vol. 29, p. 1474~1479.
- 10) WATERBURY, G. R. and RICKER, C. E. (1958) Separation and spectrophotometric determination of microgram amounts of niobium. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 1007~1009.
 - 11) MILNER, G. W. C., BARNETT, G. A. and SMALES, A. A. (1955) The determination of niobium or tantalum in uranium and zirconium-base alloys. *Analyst*, vol. 80, p. 380~390.
 - 12) CROUTHAMEL, C. E., HJELTE, B. E. and JOHNSON, C. E. (1955) Thiocyanate spectrophotometric analysis of titanium, vanadium, and niobium. *Anal. Chem.*, vol. 27, p. 507~513.
 - 13) FARIS, J. P. (1960) Adsorption of the elements from hydrofluoric acid by anion exchange. *Anal. Chem.*, vol. 32, p. 520~522.
 - 14) HUFF, E. A. (1964) Anion exchange study of a number of elements in nitric-hydrofluoric acid mixtures. *Anal. Chem.*, vol. 36, p. 1921~1923.
 - 15) BANDI, W. R., BUYOK, E. G., LEWIS, L. L. and MELNICK, L. M. (1961) Anion exchange separation of zirconium, titanium, niobium, tantalum, tungsten, and molybdenum. *Anal. Chem.*, vol. 33, p. 1275~1278.
 - 16) 若松茂雄 (1960) EDTA 滴定法による鉄鋼中のニオブの定量. 分化, vol. 9, p. 587~591.
 - 17) 無機応用比色分析編集委員会編 (1975) 無機応用比色分析 4. 共立出版, p. 6.
 - 18) GRIMALDI, F. S. (1960) Determination of niobium in the parts per million range in rocks. *Anal. Chem.*, vol. 32, p. 119~121.
 - 19) 西村耕一・色川 宏 (1964) 金属タンタルならびに酸化タンタル中ニオブの吸光度法. 分化, vol. 13, p. 304~309.
 - 20) PALILLA, F. C., ADLER, N. and HISKEY, C. F. (1953) Analytical chemistry of niobium and tantalum. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 926~931.
 - 21) 川如正夫・望月平一・三崎 剛 (1961) ハイドロキノンによるニオブの迅速吸光度定量. 分化, vol. 10, p. 1016~1021.
 - 22) MOTOJIMA, K. and HASHITANI, H. (1961) Spectrophotometric determination of niobium and molybdenum with 8-quinolinol in uranium-base alloys. *Anal. Chem.*, vol. 33, p. 48~52.
 - 23) 築 正男・望月正一・梶山緑郎・三崎 剛 (1955) 吸光光度法による合金鋼中のニオブ, タンタルの定量. 分化, vol. 4, p. 499~505.
 - 24) 石渡名澄・大西 寛 (1962) キンレノールオレンジによるニオブの分光光度定量. 分化, vol. 11, p. 576~581.
 - 25) 榑 隆 (1968) 吸光光度法による鉄鋼中の微量ニオブの定量. 金属学誌, vol. 32, p. 913~918.
 - 26) SAVVIN, S. B., ROMANOV, P. N. and EREMIN, Yu. G. (1966) Extraction-photometric determination of niobium in alloy steel by means of sulphochlorophenol S. *Zhur. Anal. Khim.*, vol. 21, p. 1423~1426.

- 27) 菅野卓治 (1961) ケルセチンスルホン酸によるニオブの定量. 分化, vol. 10, p. 3~8.
- 28) 北野幸雄・石橋 齊・佐藤正二 (1967) タンタル中ニオブの高分子量アミンによる分離と MIBK-フェニルフルオロン吸光光度法による定量. 分化, vol. 16, p. 922~926.
- 29) 清水恒雄・細原匡一 (1964) タイロンによるニオブおよびタンタルの同時光度定量法. 分化, vol. 13, p. 1000~1005.
- 30) 中島良三・佐々木昭三・柴田正三 (1973) 臭化セチルピリジニウム共存におけるピロカテコールバイオレットによるニオブの吸光光度定量. 分化, vol. 22, p. 723~729.
- 31) 鶴見近夫・三橋秀行・古谷圭一・藤村一良 (1974) トリエタノールアミン存在下 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノールによるニオブの吸光光度定量. 分化, vol. 23, p. 143~147.
- 32) 無機応用比色分析編集委員会編 (1975) 無機応用比色分析 5. 共立出版, p. 173.
- 33) DINNIN, J. I. (1953) Ultraviolet spectrophotometric determination of tantalum with pyrogallol. *Anal. Chem.*, vol. 25, p. 1803~1807.
- 34) EBERLE, A. R. and LERNER, M. W. (1967) Spectrophotometric determination of tantalum in boron, uranium, zirconium-zircaloy-2 alloy with malachite green. *Anal. Chem.*, vol. 39, p. 662~664.
- 35) 東原 巖 (1967) ブリリアントグリーンによるフェロニッケルおよび金属ニオブ中のタンタルの吸光光度定量. 分化, vol. 16, p. 583~589.
- 36) 梶山緑郎・渡辺正雄 (1966) 4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン [PAR] によるタンタルの光度定量法. 分化, vol. 15, p. 153~155.
- 37) LUKE, C. L. (1959) Photometric determination of tantalum with phenylfluorone. *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 904~906.
- 38) JIS M 8407 (1977) 鉱石中のニオブ及びタンタル定量方法.

41. 白金族元素

元素名	元素記号	原子番号	原子量	比重	融点 [°C]	沸点 [°C]	イオン半径 [Å]	酸化数
ルテニウム	Ru	44	101.07	12.30	2450	3700	0.67(+4)	+2, +3, +4, +5, +6, +7, +8
ロジウム	Rh	45	102.9055	12.41	1966	3960	0.68(+3)	+1, +2, +3, +4, +6
パラジウム	Pd	46	106.4	12.03	1555	2200	0.65(+4) 0.80(+2)	+2, +3, +4
オスミウム	Os	76	190.2	22.48	2700	5500	0.69(+4)	+2, +3, +4, +6, +8
イリジウム	Ir	77	192.22	22.65	2454	>4800	0.68(+4)	+1, +2, +3, +4, +6
白金	Pt	78	195.09	21.4	1774	3804	0.65(+4) 0.80(+2)	+1, +2, +3, +4, +6

41.1 存在と資源

白金族元素はすべて同じ地球化学的性質を有する。親鉄性で、いん鉄中に ppm 程度存在し、また親銅性で硫化鉱物・ひ化鉱物を形成し、硫化物・ひ化物中に存在する。

白金族元素の岩石中の存在量は、通常は多い元素でも ppm 程度であり、また分析が困難なために、今までに得られているデータは少なく、白金・パラジウムに限られている。

GOLDSCHMIDT (1954)¹⁾ の地殻中の平均存在量の推定値は次の通りである。

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	(ppb)
<0.4	0.4	4	<0.4	0.4	2	

なお白金族元素は、超苦鉄質岩、玄武岩などにやや多く存在し、白金族元素中で比較的存在量の多い白金・パラジウムの値は $10 \sim n \times 10^2$ ppb である。

白金族元素の天然の鉱物は、元素鉱物及び自然合金として産出することが多いが、硫化鉱物、ひ化鉱物、アンチモン化鉱物、そう鉛化鉱物、すず化鉱物、鉛化鉱物、テルル化鉱物などの形でも存在している。

主な鉱物としては自然白金 native platinum Pt, 自然パラジウム native palladium Pd, イリドスミン iridosmine (Ir, Os), シザーズカイト siserskite (Os, Ir), フェロプラチナム ferroplatinum (Pt, Fe, Ir, Os, Ru, Rh, Pd, Cu, Ni), プラチニリジウム platiniridium (Ir, Pt), ローライト laurite RuS_2 , クーパー鉱 cooperite PtS, ブラジジャイト braggite (Pt, Pd, Ni)S, メルティエライト mertierite $Pt_5(Sb, As)_2$, ひ(砒)白金鉱 sperrylite $PtAs_2$, ステイビオパラジナイト stibiopalladinite Pd_3Sb , ニグリアイト niggliite $PtSn$ などがあげられる。

白金族金属を産する鉱床の大部分は苦鉄質・超苦鉄質岩の貫入に関連したマグマ分化鉱床とこれに起源する砂鉱床であるが、一部の鉱床はアルカリ花こう岩やせん長岩に関連する熱水鉱床に属する。

白金族金属の鉱化作用を伴うマグマ分化鉱床は初期マグマ分化鉱床、後期マグマ分化鉱床、及びよう(熔)離マグマ分化鉱床の三つに区分される。

初期マグマ分化作用はかんらん岩中に鉱染状に自然白金や自然合金鉱物を含有するもので、Bushveld 複合岩体(南アフリカ)中にみられるパイプ状のホルトノライト-ダナイトには $1.5 \sim 30$ ppm の白金含有量があり、Mooihoek パイプ等から白金の採取が行われた。同様の産地は、Bushveld 周辺のノーライト帯の下部に約 60 箇所知られている。

後期マグマ分化鉱床に属するものには、ソ連の中部ウラルとシベリア地方にその分布が知られている。苦鉄質岩・超苦鉄質岩のマグマ分化後期とみられるクロム鉄鉱化作用に白金族金属を随伴するもので、ボールコフ、ニジュネタギール、イナグリー、コーンデルなどが代表的な鉱床である。Bushveld 複合岩体(南アフリカ)中の Merensky Reef とよばれる岩層中にはクロム鉄鉱岩のセグレーションがあり、白金族金属が濃集し、採掘されている。カチュカナル(ソ連)は、はんれい岩-単斜輝岩体中の鉱染状の含バナジウム-チタン磁鉄鉱鉱床中に白金族金属を随伴し、また、ボールコフ(ソ連)もはんれい岩中のバナジウム-鉄-銅鉱床にパラジウムを濃集しており、ともに、後期マグマ分化鉱床に属する。

よう(熔)離マグマ分化鉱床に区分されている銅-ニッケル鉱床中の鉱染状硫化物鉱石と、ち密質硫化物鉱石中には白金族金属が、 $0.1 \sim n \times 10$ ppm の範囲で含有されており、銅・ニッケル・

コバルト等の生産の副産物として白金族金属が回収されている。この型の含金族鉱床は、いずれも苦鉄質・超苦鉄質貫入岩体中、あるいは接触帯中に存在している。一般にこの型の鉱床は大規模であり、生産量も大きく、世界最大の白金族金属生産国となっているソ連（現在世界生産の約 50%、かつて最高 92% を占めたことがある）における主要鉱床もこの型のものとされており、ペーチェンガ、アラレチェーンスコエ、モンチェゴールスク、タルナーフ、ノーリリスク、オクチャープリスコエの各鉱山がある。ニッケル生産で有名な Sudbury（カナダ）は 0.8 ppm 程度の白金族を含有し、白金族生産鉱山としても世界有数のものとなっている。また、Rustenburg（南アフリカ）の一部の鉱床にもこの型に属するものが存在する。

せん長岩に関連する熱水鉱床とみられるものはいずれもその規模は小さく資源的な重要度は低い。Copper Hill（米国）及び Cook City（米国）は、せん長岩中の黄銅鉱床であるが 0.1 ppm の白金族を含有することが明らかとなっている。

このほか、Bushveld 複合岩体の北部地域に存在するスカルン帯中に接触交代鉱床と思われる白金族鉱床が存在している。

白金族砂鉱床は、上に述べた諸成因を有する鉱床を起源としている。これらの砂鉱床は多くの場合金鉱床を伴い、砂白金-金鉱床とよばれる。前記の主要含金族鉱床地帯に分布する砂鉱床以外の著名砂白金鉱床としては、Goodnews Bay 地方（米国、アラスカ州）、Choco 地方（コロンビア）がある。このほかには、カリフォルニア州、オレゴン州、ワシントン州、モンタナ州、アイダホ州（米国）、エチオピア、シエラ・レオネ、カタンガ、などの砂金鉱床が知られている。

我が国ではかつて北海道中軸山地の超苦鉄質岩からの白金族を砂鉱床として産出した。

41.2 化学的性質

白金族元素は遷移元素で、第 VIII 族に属し、各元素の原子価電子のエネルギー準位が近接しているため、いずれも著しい触媒作用があり、着色した化合物や錯塩を作りやすく、多くの原子価を示す。

ルテニウム ルテニウムは銀白色の硬くてもろい金属で、2, 3, 4, 5, 6, 7 及び 8 価の原子価を有している。

化学的性質はオスミウムに似ていて、両者は挙動を共にすることが多い。原子価の種類が多いことと、空気及び酸素に比較的侵されやすいことが特徴である。

ルテニウムは空気中で加熱すると表面が容易に酸化されて、黒色の酸化ルテニウム (IV) RuO_2 を生ずる。酸素が存在しなければ、すべての酸及び王水に不溶である。また、酸化剤と共に水酸化アルカリと融解すると、激しく反応してルテニウム (VI) 酸塩 M_2RuO_4 になる。ふっ素とは約 300°C で反応して揮発性のふっ化物を生じ、塩素とは赤熱付近から反応して塩化ルテニウム (III) RuCl_3 を生ずるが、硫黄とは直接化しない。

ルテニウムイオンは通常ルテニウム (III) イオン Ru^{3+} 又は $[\text{RuCl}_3]^{2-}$ のような錯イオンとして存在し、赤かっ色を呈する。

水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムは黒かっ色の水酸化ルテニウム (III) $\text{Ru}(\text{OH})_3$ を沈殿する。アンモニア水は水酸化物を沈殿するが、この沈殿は試薬の過剰によって緑かっ色のアンモニア錯イオンを生成して溶解する。

チオシアン酸イオンと加熱すると美しい紫色の錯イオンを生ずる。また、ルベアン酸やチオ尿素など多くの有機試薬と有色のキレートを生ずる。

ロジウム　ロジウムは銀白色の展性・延性に富む金属で原子価は通常 3 価であるが、1, 2, 4, 5, 6 価も知られている。

化学的性質は周期表の下の位置にあるイリジウムに似ていて、酸にはほとんど侵されない。金属ロジウムは王水にも溶解しないが、還元して得たロジウム黒と呼ばれる黑色粉末は王水や濃硫酸に溶解する。

空气中で赤熱すると、徐々に酸化ロジウム (III) Rh_2O_3 となるが、更に加熱すると再び分解する。塩素と暗赤熱に加熱すると塩化ロジウム (III) RhCl_3 になるが、ふっ素とは反応しにくい。ピロ硫酸カリウムによる融解が金属ロジウムを可溶性にする最も良い方法で、これによって水溶性の硫酸ロジウム (III) $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ になる。

ロジウムは通常ロジウム (III) イオン Rh^{3+} 又は $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ のような錯イオンとして存在し、赤色を呈する。 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ などロジウム (III) イオンはコバルトに似た錯塩を多く作る。

次に主なイオン反応を示す。

水酸化ナトリウムとは黄色の水酸化ロジウム (III) $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の沈殿を生じ、加熱すると黒かっ色の沈殿に変わる。炭酸ナトリウムとは熱時に黄色の水酸化ロジウム (III) $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の沈殿を生ずる。アンモニア水は塩化物イオンの存在で黄色のクロロペンタアンミンロジウム (III) 二塩化物 $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ を沈殿する。ジメチルグリオキシムや α -トローソ- β -ナフトールなどの有機試薬は有色のキレートを作る。

パラジウム　パラジウムは銀白色の展性・延性のある金属で原子価は通常 2 価であるが、3 及び 4 価も知られている。

パラジウムは多くの気体、特に水素を良く吸蔵することが特徴である。パラジウムに吸蔵された水素は原子状になっており、このため化学的に著しく活性である。酸素とは暗赤熱に加熱すると酸化パラジウム (II) PdO を生ずるが、より高温で分解する。ふっ素及び塩素とは暗赤熱に加熱すると、ふっ化パラジウム (II) PdF_2 又は塩化パラジウム (II) PdCl_2 になる。硫黄及びセレンとは高温で激しく反応する。

パラジウムは白金族中では最も酸に侵されやすい。塩酸には酸素や塩素が存在しない限り溶解しないが、硝酸などの酸化性の酸には溶解する。希硝酸には徐々に、濃硝酸や発煙硝酸には速やかに溶解する。濃硫酸には煮沸すると二酸化硫黄を発生しながら溶解して硫酸パラジウム (II) PdSO_4 を生ずる。ピロ硫酸カリウムで融解すると硫酸パラジウム (II) を生ずる。王水には容易に溶解し、塩化パラジウム (II) を生ずる。

パラジウムは通常パラジウム (II) イオン Pd^{2+} として存在し、その溶液はかっ色から赤かっ色を呈する。パラジウム (IV) イオン Pd^{4+} の存在も知られているが容易に Pd^{2+} に変化する。

次にパラジウム (II) イオンの主な反応を示す。

水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムは冷時に反応してかっ色の水酸化パラジウム (II) $\text{Pd}(\text{OH})_2$ を沈殿する。この沈殿は試薬の過剰に溶解し、また、塩酸にも溶解して両性を示す。この沈殿を加熱すると弱酸やアルカリに難溶性のゲルとなる。アンモニア水は塩化物イオンの存在で、桃色の塩化アンミンパラジウム (II) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{PdCl}_2]$ を沈殿し、この沈殿は試

葉の過剰に溶解して無色となる。

ジメチルグリオキシムや α -フリルジオキシムは有色のキレートを作るとともに、これらはクロロホルムに溶解する。その他多くの有機試薬とキレートを作る。

オスミウム オスミウムは青灰色のもろい金属で原子価は通常8価であるが、6価もあり、2, 3, 4 価も知られている。

化学的性質はルテニウムによく似ており、白金族元素の中では最も酸化されやすいことが特徴である。塊状のオスミウムは常温で安定であるが、粉末オスミウムは常温で徐々に酸化されて、酸化オスミウム (VIII) OsO_4 を生ずる。

酸化オスミウム (VIII) は気化しやすく、発生した気体は無色でオゾン臭があり、猛毒で、呼吸器障害を起こし、また、失明することもあるので注意を要する。

オスミウムは酸化剤と共に水酸化カリウムや炭酸カリウムで融解するとオスミウム (VI) 酸カリウム K_2OsO_4 となる。王水にはあまり溶解しない。臭素及びよう素とは反応しない。ふっ素とは熱時に、塩素とはより高温で反応する。硫黄とはルテニウムが直接反応しなかったのに対して、高温で激しく反応して硫化物を作る。

酸化オスミウム (VIII) は水に溶解し、無色である。この溶液はリトマス試験紙では酸性を示さないが、極めて弱い酸として存在すると考えられている。この溶液の主な反応を次に示す。

水酸化ナトリウムは黄色の過オスミウム酸ナトリウムを生じ、これを蒸留すると酸化オスミウム (VIII) を留出し、一部は残留液中で酸素とオスミウム (VI) 酸ナトリウム $\text{Na}_2[\text{OsO}_4]$ に分解する。よう化カリウムは酸性溶液で酸化してよう素を析出する。チオ尿素は酸性溶液で煮沸すると赤色の錯イオンを作る。また、多くの有機試薬と有色のキレートを作る。

イリジウム イリジウムは銀白色のもろい金属で原子価は通常3価及び4価で、1, 2 及び6価も知られている。

化学的性質は周期表の上の位置にあるロジウムと類似して、酸にはほとんど侵されない。王水を初めとして、すべての酸に溶解しない。しかし、酸素を含んだ塩酸には加圧下で125°C以上に加熱すると溶解する。

イリジウムは空気又は酸素気流中で800°Cに加熱すると酸化イリジウム (IV) IrO_2 となり、1000°Cで揮発するが、これは更に高温では酸素を解離してイリジウムが析出する。なお、1140°C以上ではイリジウムは酸化されない。

ふっ素とはわずかの加熱で容易に反応してふっ化イリジウム (VI) IrF_6 を、また、塩素とは赤熱すると塩化イリジウム (III) を生ずる。

イリジウムと塩素の反応は、塩化ナトリウムを存在させると $2\text{NaCl} \cdot \text{IrCl}_4$ の複塩を生成するので反応速度が早くなる。臭素及びよう素は塩化ナトリウムの存在においてのみ反応する。

りんと赤熱すると融点の低い化合物を作り、これは白熱すると分解して金属イリジウムを生ずるので、塊状イリジウムの製造に利用できる。

イリジウムは水酸化アルカリには融解されない。

イリジウムは通常イリジウム (IV) イオン Ir^{4+} 又は $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ のような錯イオンとして存在し赤色を呈する。イリジウム (III) イオン Ir^{3+} 、又は $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ のような錯イオンなども知られており、緑色を呈し、空気中で徐々に酸化されて赤色のイリジウム (IV) イオンに変わる。

イリジウム (IV) イオンは水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウムと反応して水酸化物を沈殿するが、これは還元されて緑色ゾルの水酸化イリジウム (III) $\text{Ir}(\text{OH})_3$ となる。また、種々の

有機試薬と反応して着色化合物を作る。

白金 白金は銀白色の展性・延性のある金属で、原子価は通常 2 及び 4 価であるが、まれに 1, 3, 6 価も知られている。

白金族元素の中ではパラジウムと共に、比較的酸・アルカリに侵されやすい。しかし、いわゆる貴金属の性質を持っているので酸素とは直接化合しない。王水には容易に溶解してヘキサクロロ白金(IV)酸 H_2PtCl_6 を作るが、他の酸には溶解しない。ふっ素とは常温では反応しないが、暗赤熱に加熱するとふっ化白金(IV) PtF_4 を生じ、この際少量のふっ化白金(II) PtF_2 も副生する。

湿った塩素及び塩素水には常温で徐々に侵されるが、乾燥した塩素には 250°C 以上で初めて反応して塩化白金(II) PtCl_2 を生ずる。セレン及びテルルとは容易に反応し、場合により硫黄とも反応する。りんには激しく侵されて低融点の合金を作り、少量のりんと熱するともろくなる。ひ素、ビスマス、すず、鉛及び銀は白金との合金を作りやすい。鉄、コバルト、ニッケル、銅及び金とは任意の割合で合金を作るが、銀との相互溶解度に限度があり、この点がパラジウムと相異なる。

過酸化アルカリと加熱すると激しく侵されるので、水酸化アルカリとの融解の際には空気の供給を断っておかないと、生成する微量の過酸化アルカリによってかなり侵されるから白金器具を使用する場合は注意を要する。

白金は白金(IV)イオン Pt^{4+} よりもヘキサクロロ白金(IV)酸イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ のような錯イオンとして存在し、黄だいたい色を呈する。この錯イオンは王水処理で得られる。

ヘキサクロロ白金(IV)酸イオンの主な反応を次に示す。

水酸化カリウム、アンモニア水は対応する黄色結晶性のヘキサクロロ白金(IV)酸塩 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ を沈殿し、この沈殿は試薬の過剰に熱時溶解する。これに対して水酸化ナトリウムは沈殿せずに脱色し、その溶液を弱酸性にすると白色の水酸化白金(IV) $\text{Pt}(\text{OH})_4$ を沈殿する。

カリウム又はアンモニウム塩の水溶液は黄色結晶性の対応するヘキサクロロ白金酸塩を沈殿する。

塩化第一すずはヘキサクロロ白金酸を還元してコロイド状白金溶液を生じ、濃厚な赤色又は赤かつ色を呈し、これはエチルエーテルや酢酸エステルに抽出されて赤色を呈する。*p*-ニトロソジメチルアニリンは赤だいたい色のキレートを生ずる。

ルベアン酸は赤紫色の沈殿を生ずる。

41.3 分析方法概論

41.3.1 分解方法

白金族元素を含有する岩石、鉍石の分解方法としては後述の湿式法と乾式法があるが、一般に天然に存在する白金族元素は微量であるから乾式法によって分離濃縮を行うことが多い。

1) 湿式法 王水などによる酸分解と、ピロ硫酸カリウム、過酸化ナトリウムなどによる融解がある。

熱王水は白金、パラジウムを容易に溶解し、ロジウムもかなり溶解するが、オスmium、ルテニウム及びイリジウムを溶解しない。塩酸は白金族元素のミリグラム量を溶解する程度であ

る。硝酸はパラジウムを容易に溶解するが、白金、イリジウム及びロジウムを溶解せず、オスミウムに対しては加熱すると定量的に揮散させる。

ピロ硫酸カリウムによる融解は、ロジウムを水溶性の硫酸塩に変える。過酸化ナトリウムによる融解²⁾は硫化物鉱石、セレン化物鉱石（セレン銅鉱 berzelianite Cu_2Se など）、クロム鉄鉱及び超苦鉄質岩に含まれる微量の白金族元素の定量に適している。

2) 乾式法 重金属（特に鉛、すず、銅、アンチモン、ビスマスなど）の酸化物や硫化物を還元して生じた金属中に白金族元素を溶解させる還元融解法³⁻¹³⁾や塩素気流中で加熱して白金族元素を直接塩化物に変える方法^{14,15)}がある。

従来の還元融解法^{3,4)}では、試料と酸化鉛をアルカリ系の融解剤で融解して生ずる鉛ボタン中に白金族元素を捕集したが、鉛との乾式分離時にオスミウムとルテニウムが揮散するのでこれら2元素には不適當である。白金族元素を分離濃縮するための新還元融解法としては、鉄-銅-ニッケルボタンによる捕集法⁷⁻⁹⁾とすずボタンによる捕集法¹⁰⁻¹³⁾がある。

鉄-銅-ニッケルボタンによる捕集法は、融解剤として鉄(II)、銅(II)、ニッケル(II)の各硫化物、シリカ、石灰、アルミナ、炭酸ナトリウム、ほう砂及びグラファイトを用いて試料を1480°Cで融解し、白金族元素を分離濃縮する。

すずボタンによる捕集法は、融解剤として酸化すず(IV)、炭酸ナトリウム、シリカ、ほう砂及び小麦粉を用いて試料を1250°Cで融解し、白金族元素を分離濃縮する。

すず捕集法は融解温度が低いこと、ボタン中の卑金属量の少ないことなどの点で、鉄-銅-ニッケル捕集法よりも優れているので推奨される。

白金族元素を直接塩化物に変える方法は、試料を塩化ナトリウムで覆い、塩素気流中に約700°Cで数時間加熱して水溶性の塩化物とする。

なお、乾式法を用いる時は排気に十分注意しなければならない。

41.3.2 分離方法

ここでは、すずボタンを塩酸と過酸化水素水で溶解した後の溶液中の白金族元素の分離方法について述べる。

1) 蒸留分離 オスミウムとルテニウムは酸化物として蒸留分離することができる。

オスミウムは塩酸と過酸化水素水を加えて約115°Cで蒸留すると酸化オスミウム(VIII)として留出する。ルテニウムはすずをハロゲン化物として揮散除去後、過塩素酸を加えて蒸留すると酸化ルテニウム(VIII)として留出する。

2) イオン交換樹脂分離 白金族元素をクロロ錯体の形で含む溶液のpHを1.0~1.5に調節して陽イオン交換樹脂カラムを通すと、鉄などの卑金属は樹脂に吸着されるが、白金族元素は吸着されずに流出するので分離することができる。

3) 抽出分離 オスミウムとルテニウムを分離後の溶液から残りの白金族4元素を抽出分離する。

白金とパラジウム、ロジウムとイリジウムの分離は、溶液を塩酸酸性(6N)とし、よう化ナトリウム溶液とりん酸トリ-*n*-ブチル（以下、TBPと略記）ヘキサン溶液を加えて抽出する。白金とパラジウムは有機相に、ロジウムとイリジウムは水相に分離する。

白金とパラジウムの分離は有機相を硝酸で逆抽出し、蒸発した後、塩酸処理を行い塩化物とする。pHを2.2に調節し、*p*-ニトロロジメチルアニリン溶液を加えてクロロホルムで抽出す

ると、パラジウムは有機相に、白金は水相に分離する。

ロジウムとイリジウムの分離は、水相に硝酸を加えてよう化物を分解した後、塩酸で処理して塩化物とする。塩酸酸性 (6N) で TBP-塩酸溶液を加え、ヘキサンで抽出すると、イリジウムは有機相に、ロジウムは水相に分離する。なお、有機相のイリジウムは臭化水素酸 (1+9) で逆抽出する。

41.3.3 定量方法

天然に存在する白金族元素は一般に微量であるから、重量法や容量法を用いることはまれであり、感度の高い吸光光度法や原子吸光法を用いることが多い。重量法と容量法については BEAMISH 及び VAN LOON の著書¹⁰⁾を参照されたい。

1) 吸光光度法 白金族元素については多くの発色試薬が知られており、主な方法の概要を述べる。

ルテニウム

p-ニトロソジメチルアニリン法 他の白金族元素が反応して妨害するので、あらかじめ酸化ルテニウム (VIII) として蒸留分離し、試料溶液とする。酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 4.1) を加えて pH を調節した後、*p*-ニトロソジメチルアニリンを加え、約 70°C の水浴上で加熱すると緑色の錯体を生ずるので、波長 610 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 0.1~1.5 $\mu\text{g/ml}$ である。

チオシアン酸ナトリウム法 あらかじめ酸化ルテニウム (VIII) として蒸留分離した試料溶液を四塩化炭素で抽出する。有機相をチオシアン酸ナトリウム溶液で逆抽出すると青色の錯体を生ずるので、波長 590 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 1~10 $\mu\text{g/ml}$ である。

ロジウム

p-ニトロソジメチルアニリン法 ロジウムのみを含む試料溶液に塩酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 4.5) を加えて pH を調節した後、*p*-ニトロソジメチルアニリンを加え、90°C の水浴上で加熱すると赤色の錯体を生ずるので、波長 510 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 0.3~1.1 $\mu\text{g/ml}$ である。加熱時の液量及び時間を厳密にする必要がある。

塩化第一すず法 ロジウムのみを含む試料溶液を塩酸酸性 (1~2N) とする。塩化第一すず溶液を加え、水浴上で加熱すると赤色を生ずるので、波長 475 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 4~20 $\mu\text{g/ml}$ である。塩化第一すず溶液と塩酸の添加量は厳密にする必要はなく、白金との同時定量も可能である。

パラジウム

p-ニトロソジメチルアニリン法 パラジウムのみを含む試料溶液に塩酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 2.2) を加えて pH を調節した後、*p*-ニトロソジメチルアニリンを加えると赤色の錯体を生ずるので、波長 525 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 0.25~1 $\mu\text{g/ml}$ である。

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール法 (PAN 法) パラジウムのみを含む試料溶液の pH を 3~4 に調節した後、PAN エチルアルコール溶液を加えて水浴上で加熱すると緑色の錯体を生ずるので、波長 678 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 1~10 $\mu\text{g/ml}$ である。

オスミウム

ピロガロール法 あらかじめ酸化オスミウム (VIII) として蒸留分離した試料溶液に塩酸-酢

酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 2.2) とピロガロール溶液を加える。炭酸水素ナトリウム溶液で pH を 3 に調節した後、水浴上で加熱すると青色の錯体を生ずるので、波長 585 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 1~15 $\mu\text{g/ml}$ である。この錯体は *n*-アミルアルコールに抽出される。

アントラニル酸法 あらかじめ酸化オスミウム (VIII) として蒸留分離した試料溶液にアントラニル酸を加え、pH を 5.5~6.5 に調節した後、水浴上で加熱すると暗紫色の錯体を生ずるので、波長 460 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 2~6 $\mu\text{g/ml}$ である。

イリジウム

臭化すず法 イリジウムのみを含む試料溶液の塩酸濃度を 0.5 N 以下とし、臭化水素酸を加えて沸騰水浴中で加熱する。臭化すず-臭化水素酸溶液を加え、更に加熱すると黄色を呈するので、波長 402 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 0.5~3 $\mu\text{g/ml}$ である。加熱時間を厳密にする必要がある。

過塩素酸-りん酸-硝酸法 イリジウムのみを含む試料溶液に混酸 (過塩素酸 10+りん酸 10+硝酸 1) を加え、110°C で 1 時間、150°C で 20 分間加熱して紫色になった後、更に 7 分間加熱する。これを波長 564 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 10~75 $\mu\text{g/ml}$ である。

白金

p-ニトロソジメチルアニリン法 白金のみを含む試料溶液を水酸化ナトリウム溶液 (1 N) 又は塩酸 (0.1 N) で pH を 2~3 に調節する。塩酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 2.2) を加えた後、*p*-ニトロソジメチルアニリン-エチルアルコール溶液を加え、沸騰水浴中で加熱すると赤だいたい色の錯体を生ずるので、波長 525 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は 0.7~2.4 $\mu\text{g/ml}$ である。緩衝溶液の種類及び濃度、エチルアルコールの濃度及び加熱時間の影響を受ける。

塩化第一すず法 白金のみを含む試料溶液に塩酸と塩化第一すず溶液を加えると黄色ないし赤色のコロイド状白金溶液を生ずるので、波長 403 nm 付近で吸光度を測定する。この呈色は塩酸濃度により変化し、0.7 N 以上が安定である。なお、このコロイド状白金は酢酸エステルやエチルエーテルに抽出することができる。有機相を波長 398 nm 付近で吸光度を測定する。定量範囲は両者共に 3~25 $\mu\text{g/ml}$ である。

2) 原子吸光法 白金族元素は原子吸光法で定量できる。各元素の測定波長と検出限界を第 II-11 表に示す。

第 II-11 表 原子吸光法による測定波長と検出限界

元 素 名	測定波長 [nm]	検出限界 [$\mu\text{g/ml}$]	使用 フ レーム
ル テ ニ ウ ム	349.9	0.3	空気-アセチレン
ロ ジ ウ ム	243.5	0.03	"
パ ラ ジ ウ ム	247.6	0.02	"
オ ス ミ ウ ム	290.9	1	亜酸化窒素-アセチレン
イ リ ジ ウ ム	285.0	2	空気-アセチレン
白 金	265.9	0.1	"

分析化学辞典 (1971) 共立, p. 2078~2079

ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金は比較的感度が良く、原子吸光法が用いられるが、オスミウムとイリジウムは感度が低いので通常吸光光度法が用いられる。

原子吸光法でルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金を定量する場合、試料を乾式法ですずボタンとして分離濃縮し、これを塩酸と過酸化水素水で溶解してオスミウムを蒸留分離した後、すずを揮散し、陽イオン交換樹脂で卑金属を除去したものを試料溶液とし、吸光度を測定する。

41.4 岩石・鉱石・貴金属濃集物中の白金族元素の定量方法 (すず捕集法による系統分析法)¹⁰⁾

41.4.1 分析方法の概略

この方法は試料を還元融解法で処理し、白金族元素をすずボタンに濃縮・捕集した後、各元素を系統的に分離・分析するもので、その分析系統図を第 II-17 図に示す。

白金族元素を濃縮したすずボタンを酸分解・蒸留によってまずオスミウムを分離し、吸光光度法によって定量する。次にすずを揮散除去した後、陽イオン交換樹脂を通して、鉄、銅、ニッケルなどの卑金属元素と分離し、試料溶液とする。ルテニウム、ロジウム、パラジウム及び白金は原子吸光法で定量する。イリジウムは試料溶液の一部を分取して抽出分離した後、吸光光度法で定量する。

なお、イリジウム定量の過程において、パラジウム、白金及びロジウムも吸光光度法で定量できるので、これらの方法も記述した。

41.4.2 試料の前処理

試料を融解し、すずボタンを作製する場合、試料の種類によってある種の成分を除去したり、あるいはあとの操作に支障のないような形に変える必要があり、次のような前処理を行う。

1) ばい焼 硫化物を含む試料は、ばい焼^{注1)}することによって硫化物を酸化物に変えると共に、ひ素やアンチモンが存在する時にはそれらを揮散させる。これによって、以後の融解過程における、かわ(鉸)やひかわ(砒鉸)の形成を防ぐことができる。しかし、オスミウムは揮散するおそれがある。

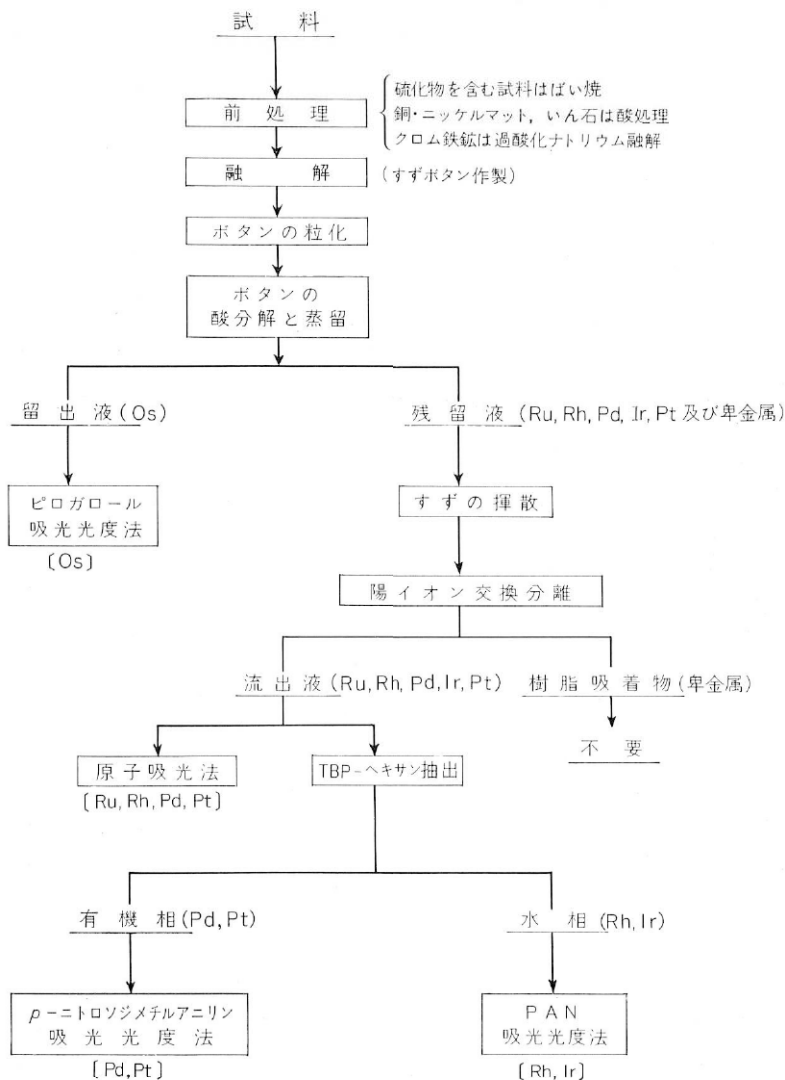
試料 30.0 g (W g) を上ざらはかりで浅い素焼きのばい焼ざらにはかり取り、750~800°C で時々かき混ぜて、約 1 時間ばい焼^{注2)}する。

2) 酸処理

銅-ニッケルマット 酸処理によって銅及びニッケルを溶解し、貴金属類を残さ中に濃集させる。

試料 60.0 g (W g) を上ざらはかりでピーカー (1 l) にはかり取り、塩化アンモニウム 25 g と塩酸 200 ml を加え、時計ざらでふたをして不溶解残さが約 2 g 以下になるまで加熱溶解^{注3)}する。約 100 ml とした溶液を同量の水でうすめ、約 70°C まで加熱した後、マグネチックスターラーでかき混ぜて更にできるだけ溶解する。すず粉末 (粒径 0.074 mm 以下) 5 g を加えて約 15 分間かき混ぜる。この溶液を沓紙 (5 種 B) で沓過し、大部分のニッケルを分離する。沓紙上の残さを塩酸 (1+19) で十分に洗浄した後、沓紙と共に残さを 110°C 以下で約 1 時間乾燥する。

いん石 いん石中の鉄-ニッケル合金は、41.4.3 の融解過程ではほとんど分解しないので



第 II-17 図 白金族元素の分析法概略図

次のように酸処理を行う。

いん石^{註4)} 5g 以上 (W g) をビーカー (200 ml) に正しくはかり取り、塩酸を必要量加えて加熱溶解する。磁器平底蒸発ざら (径 9~9.5 cm) に移し入れ、引き続き加熱して蒸発乾固する。析出した塩類を先端を平らにしたガラス棒で押しつぶし^{註5)}、砂浴上で加熱脱水する。

3) 過酸化ナトリウム処理 クロム鉄鉱のように 41.4.3 の融解で完全に分解されない試料は、過酸化ナトリウムによって融解して前処理を行う。

試料 30.0 g (W g) とその 1.5 倍量 (重量) の過酸化ナトリウムを混合し、あらかじめシリカ 10 g を入れたばい焼ざらに入れ、700°C で約 1 時間融解する。塊状焼成物とシリカを一緒

に粉碎して、融剤と混合^{註9)}する。

- 注 1) 銅-ニッケルマットのようなある種の白金含有物質については、ばい焼を行わない。
- 2) 少量の試料（特に硫化物）をばい焼する時には、焼成物の一部がさらに付着して損失するのを防ぐために、シリカ 5~10g を敷き、その上に試料を置く。この時に用いたシリカの重量は融剤（41.4.3 1）で使用する）中のシリカの重量に含める。
- 3) 不溶解残さが多量の時には、汙過し、残さを更に酸で 1, 2 回処理する必要がある。
- 4) 粒状物又は薄く削った物がよい。
- 5) 析出した塩類に吸着している遊離酸を除去するために行う。これによってオスミウムが揮発性の酸化オスミウム（VIII）として損失することを防ぐ。
- 6) 使用した過酸化ナトリウムとシリカの重量は融剤（41.4.3 1）で使用する）中の炭酸ナトリウムとシリカの重量に含める。

41.4.3 試料の融解（すずボタンの作製）

試料の融解は、試料と融剤の混合、融解（すずボタンの作製）、すずボタンの粒化の順に三つの操作を行う。

- 1) 融剤 次の組成の融剤がほとんどの試料に適している。

酸化すず (IV) SnO_2	35~40 g
無水炭酸ナトリウム Na_2CO_3	50 g
シリカ SiO_2	10~20 g
四ほう酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	10 g
小麦粉	40 g

試料 30 g と上記の融剤 160 g からすずボタン 27~29 g が得られる。

試料の種類に応じて、融剤の組成を次のように若干変更する。

(i) 銅やニッケルなどの卑金属^{註7)}が 1~2g 以上存在すると考えられる時には、すず約 10g を加える。

(ii) けい酸質鉱石や岩石の場合には、試料 30g 中の推定される二酸化けい素含有量によって、融剤中のシリカの量を 20g から 10g の間で加減する。

- 2) 試料と融剤の混合 試料 30.0 g (W g)^{註8)} を次のように融剤と混合する。

乾燥試料（ばい焼、過酸化ナトリウム処理した試料を含む）の場合には、光沢紙の上で試料を融剤と混合して試金るつぼ（4号、300ml）に移す。

酸処理を行った試料は次のようにする。

銅-ニッケルマットの場合は、汙紙上の残さを融剤の 8 割と混合して試金るつぼに入れ、乾燥汙紙をその上に置き、更に融剤の残りて覆う。

いん石の場合は、融剤の約 3 分の 1 を試金るつぼの底に敷く。乾燥した塩類を蒸発ざらから光沢紙上に移し、融剤の約半分と混合し、試金るつぼに入れる。蒸発ざらに付着した塩類を、湿した汙紙でふき取り、混合物の上に載せ、更に残りの融剤で覆う。

3) 融解 るつぼを約 1250°C の試金炉中に置いて約 1 時間融解する。最初の 15 分間は数回るつぼを調べて、気体の発生によるあわ立ちが過度にならないように注意する^{註9)}。融解の終了時にるつぼを揺り動かして融成物を均一にし、円錐形の鉄製鑄型に移して放冷する。融成物をハンマーで軽くたたいて固着したスラッグからすずボタンを分離する。

4) ボタンの粒化 すずボタンをグラファイトるつぼに入れて約 400°C の電気炉中に入れ、ボタン上にセラミック管から窒素ガスを流して空気を断ちながらボタンを溶融する。特にニッケルを多く含んでいる時は、600~700°C にする必要がある。溶融後、窒素導入管を取り除き、るつぼを取り出し、すずボタンが溶融しているうちに、水 400~500 ml を入れたほうろう引きの容器中に注ぎ込む。粒化したボタンを取り出し、乾燥する。

注 7) これらの金属、特にニッケルはすずボタンの融点を上昇させるので、ボタン中の含有率を低くする必要がある。

8) 推定される試料中の白金族元素の含有量から、第 II-12 表によって採取量を決める。

第 II-12 表 吸光光度法及び原子吸光法による白金族元素の定量感度

元 素	分析法	吸 光 光 度 法*	原子吸光法**
ル テ ニ ウ ム		0.45 (<i>p</i> -ニトロソジメチルアニリン法)	2
ロ ジ ウ ム		0.19 (PAN 法)	0.35
パ ラ ジ ウ ム		0.7 (<i>p</i> -ニトロソジメチルアニリン法)	0.3
オ ス ミ ウ ム		0.047 (ピロガロール法)	1
イ リ ジ ウ ム		0.056 (PAN 法)	13
白 金		0.3 (<i>p</i> -ニトロソジメチルアニリン法)	2

* 1 cm セルを用いた時に濃度 1 µg/ml の溶液が示す吸光度

** 10 cm パーナーを用いた時に 1% 吸収を示す溶液の濃度 [µg/ml]

注 9) この状態が生じた時は、るつぼばさみでるつぼ内の融成物を揺り動かして発ぼうが静まった後、再び融解を続ける。

41.4.4 オスミウムの蒸留分離と定量 (吸光光度法)

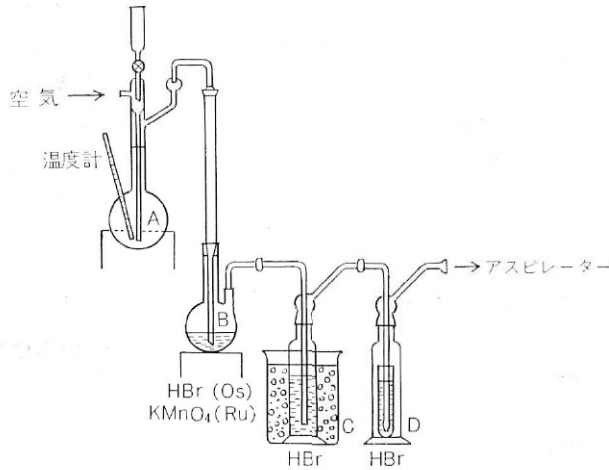
すずボタンを酸で分解し、オスミウムを酸化オスミウム (VIII) として蒸留分離して吸光光度法で定量する。なお、オスミウムを定量しない時は、41.4.5 の備考 1 を参照されたい。

粒化したすずボタンを第 II-18 図に示した蒸留フラスコ A (500 ml) に入れる。受器 B, C, D には臭化水素酸をそれぞれ 25, 40, 15 ml を入れて蒸留フラスコに接続し、受器 C は氷浴中で冷却する。受器 D に接続したアスピレーターによって毎秒 3, 4 個の割合であわが出るように空気を吸引する。

すずボタン 1 g について塩酸約 5 ml を加え、過酸化水素水を漏斗から滴加し、すずボタンが分解して過剰の過酸化水素からのあわ立ちが明らかになるまで加える。過酸化水素水の滴加の際は、発生するガスが漏斗に逆流することもあるから注意を要するが、装置を通る空気の量を調節すれば防ぐことができる。

ボタンを分解後、蒸留フラスコ A をマントルヒーターで加熱し、液温を 110~118°C とし蒸留する。この範囲に温度が保たれている間に、過酸化水素水約 15 ml を滴加する。次に素早く塩酸 30~35 ml を漏斗から加えて、再び 115°C になるまで蒸留を続ける。オスミウムの蒸留を完全にするために、過酸化水素水 15 ml と塩酸 30 ml の添加と 115°C までの蒸留を更に 2 回繰り返す。塩化すず (II) が揮散するおそれがあるので、120°C を越えてはならない。

加熱を止めて装置をやや放冷した後、受器をはずしてその内容物をビーカー (500 ml) に移



第 II-18 図 オスミウムとルテニウムの蒸留装置¹⁰⁾

す¹⁰⁾。受器を臭化水素酸 (1+4) で洗浄し、洗液をビーカーに合わせる。

蒸留残留液は他の白金族元素の定量に用いるため、別のビーカー (500 ml) に保存¹¹⁾する。

留出液を合わせた溶液を、まず臭素が激しく発生しない程度に低温で加熱して蒸発する。次に焼き付けないように注意して、やや高温で乾固近くまで蒸発する。

残さを水 10 ml で溶解してビーカー (100 ml) に洗い移す。緩衝溶液 [pH 2.2, 酢酸ナトリウム溶液 (4 M, 酢酸ナトリウム 33 g を水に溶解して 100 ml とする) 50 ml と塩酸 (2+1) 53 ml を混合する] 1 ml とピロガロール溶液 (2%, ピロガロール 2 g を塩酸 2, 3 滴を含む水 100 ml に溶解する。使用の都度調製する) 5 ml を加える。pH メーターを用いて、炭酸水素ナトリウム飽和溶液を滴加しながら、pH を 2.9~3.1 に調節する。ビーカーを水浴上で約 30 分間加熱する¹²⁾。流水中で室温まで冷却し、溶液をメスフラスコ (25 ml) に水で洗い移し、定容とする。15 分間放置後、波長 585 nm 付近で空試験液を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線¹³⁾からオスミウム量 ($a \mu\text{g}$) を求める。

次式によって試料中のオスミウム含有量 (Os ppm) を求める。

$$\text{オスミウム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 10) ルテニウムがオスミウムの定量を妨害するから、オスミウムに対するルテニウムの割合が大きければ、二つの元素を完全に分離するためにオスミウムの蒸留を繰り返した方がよい。この時の残留液は先に保存した液に合わせる。

11) すずボタン中にオスミウムとイリジウムが多量に含まれている時には、これらの元素の約 10% がすずとの金属間化合物として溶解せずに残ることが知られている。このため、試料中にミリグラム量のイリジウムとオスミウムが含まれていることがわかっている時には、蒸留フラスコ中に残っている不溶解残さを濾過して回収し、蒸留操作以降の処理を繰り返す、留出液を前の留出液に合わせる。

注 12) 呈色は 10~15 分間で最大となるが、完全に発色させるために、より長時間加熱した方がよい。

13) 標準オスmium溶液 [100 μg Os/ml, 標準オスmium原液 (1.0 mg Os/ml) を塩酸 (1+2) で正しく 10 倍にうすめる] 0~4 ml (Os として 0~400 μg) をビーカー (100 ml) に段階的に正しく分取し、わずかに乾固近くまで蒸発し以下、本文に準じて操作し、溶液の吸光度とオスmium量の関係線を求めて検量線とする。

41.4.5 卑金属類の除去

オスmium分離後の溶液中の他の白金族元素を定量する時に、すず、鉄、銅、ニッケル等の卑金属類が妨害するので除去しなければならない。まず、すずをハロゲン化すず(II)として揮散除去し、次に鉄、銅、ニッケルなどを陽イオン交換樹脂に吸着させて分離除去する。

1) すずの揮散 41.4.4 で保存した蒸留残留液の入ったビーカーを熱板上で加熱蒸発してできるだけ少量とした後、熱板で下から加熱しながら、上から赤外線ランプで加熱^{注14)}して大部分のすずを揮散させる。

ハロゲン化すず(II)の白煙がほとんど発生しなくなった後、短時間冷却する。ビーカーの側壁を混酸(塩酸 7+臭化水素酸 2) 約 10 ml で洗い落とし、再び蒸発乾固する。ほとんどすべてのすずが揮散するまで、混酸 5~10 ml で処理して蒸発乾固を繰り返す。冷却後、塩酸 10~15 ml を加える。ビーカーを揺り動かしながら臭素蒸気の発生が激しくなるまで、少量ずつ過酸化水素水を加えた後、加熱蒸発して完全に臭素を追い出す。

注 14) この時、多量のハロゲン化すず(II)の白煙が発生し、銅やニッケルが多量に存在すると局所的な強い加熱によって塩類が飛散することがあるので注意する必要がある。

備考 1 オスmiumを定量しない場合は、次の方法で粒化すずボタンを分解した後、本文に従ってすず揮散操作を行う。

すずボタンの分解には、塩酸による分解と、塩酸と過酸化水素水の混合溶液による分解の二つの方法がある。

塩酸による分解では、各貴金属は大部分がすずとの金属間化合物になっているので溶解しない。しかし、ロジウム、イリジウム及びルテニウムは一部がすずと共に溶解するので、溶解したものは粉末すずを加えて回収する。

この操作は大過剰のすずを塩化すず(II)として、すずの揮散操作の前に除去できる点が優れている。

塩酸と過酸化水素水の混合溶液による分解は、すずボタン中にミリグラム量の白金族元素が含まれている時に優れている。残存する不溶解物は回収して再びすずボタンを作製し処理するが、引き続きボタンのすべてのすずを揮散させなければならないことに若干の欠点がある。

i) 塩酸による分解 粒化したすずボタンをビーカー (600 ml) に移し、塩酸約 150 ml を加え、時計ざらで覆って加熱分解し、黒い不溶解残さからの激しいあわの発生が止むまで加熱を続ける。これを水でうすめて約 400 ml とし、約 70°C まで加熱した後、マグネチックスターラーでかき混ぜながら粉末すず(粒径 0.074 mm 以下) 約 5 g を加え、約 15 分間かき混ぜて貴金属をすべて沈殿させる。再びビーカーを約 70°C に加熱して、粉末すず 5 g を加えて約 15 分間かき混ぜる^{注15)}。

この操作で得た不溶解物は試料中のすべての銅、過剰の粉末すず及びすべての貴金属を含んでおり、ニッケルは溶液中に残る。

濾紙 (5 種 B) 上に濾紙パルプを加え、上澄み液を濾過する。塩酸 (1+11) でビーカーと残さを数回洗浄し、上澄み液を濾過する。ビーカー内の不溶解物に塩酸 25~30 ml を加えた後、過酸化水素水を少しずつ加えて不溶解物を溶かし¹⁶⁾、更に過酸化水素水を過剰に加える。溶液を数分間煮沸して残さを溶解した後、このビーカーを漏斗の下に置き、濾紙に塩酸混液 (塩酸約 10 ml と過酸化水素水 3 ml を混合する) 13 ml を注いで、濾紙上に付着したすべての微粒子を溶解し、水で 2, 3 回洗浄する。

ii) 塩酸と過酸化水素水による分解 この操作は主としてミリグラム量の白金族元素が含まれる時に行う。

粒化したすずボタンを氷浴中に侵したビーカー (500 ml) に入れる。塩酸約 200 ml を加えてかき混ぜながら、過酸化水素水を少量ずつ、すずボタンが分解して過剰の過酸化水素水からのあわ立ちが明らかになるまで加える。更に塩酸 50 ml と過酸化水素水 10 ml を加え、液量が約 100 ml となるまで加熱蒸発する。水約 100 ml でうすめた後、約 30 分間静置する。

上澄み液を濾紙 (6 種) で濾過し、ビーカー (500 ml) に受ける。ビーカーと残さを少量の塩酸 (1+1) で数回洗浄し、上澄み液を濾過する。濾・洗液を主液として保存する。ビーカー内の残さに塩酸 10 ml と過酸化水素水 5 ml を加えて加熱分解した後、王水 5~10 ml を加える。再び溶液を加熱蒸発して 1~2 ml とした後、塩酸 5~10 ml を加え、加熱蒸発を繰り返す。硝酸塩を分解して白金族元素をクロロ錯体に変える。少量の水で希釈してから、前に用いた濾紙で濾過し、塩酸 (1+1) で数回洗浄し、濾・洗液は主液と合わせる。

濾紙と残さを乾燥して灰化後、41.4.3 の操作に従って融解し、二つ目のすずボタンを作る。これを塩酸と過酸化水素水で分解する。溶液からすべてのけい酸質物質を濾別し、濾液は最初のボタンの主液の入っているビーカーに受ける。

2) 陽イオン交換樹脂による卑金属類の除去 臭素を追い出した試料溶液を蒸発乾固した後、塩酸 5~10 ml を加えて溶解し、再び蒸発乾固¹⁷⁾して白金族元素を完全にクロロ錯体とする。冷却後、塩酸 0.5 ml 及び塩化ナトリウム¹⁸⁾ 1 g を加えた後、水で約 100 ml として加温し、塩類を溶解する。冷却後、pH を 1.0~1.5 に調節する。

試料溶液を陽イオン交換樹脂カラム¹⁹⁾に約 5 ml/min の流速で通す²⁰⁾。流出液をビーカー (500 ml) に受け、カラムを塩酸 (1+120) 300 ml で洗浄する。流出液及び洗液に塩化ナトリウム溶液 (2.5%) 1 ml と塩酸 10 ml を加える。

注 15) イリジウム及びルテニウムを定量しない時は、この操作は不要である。

16) スラッグからの少量のけい酸質物質があっても無視してよい。

17) 卑金属 (通常は銅) が約 0.5 g 以上存在する時には、遊離塩酸を除去するために、先端を平らにしたガラス棒で析出した塩類を押しつぶす。

18) イオン交換過程でロジウム、イリジウム及び特にルテニウムのクロロ錯陰イオンが加水分解する可能性があるが、塩化物イオン濃度が 0.1 M 以上であれば加水分解を防げる。

19) 水洗した H 型陽イオン交換樹脂 (ダウエックス 50-X8, 粒径 0.30~0.84 mm) を使用する。

試料が卑金属約 0.5 g 以下を含む時には、小さいカラム (径 15 mm, 高さ 150 mm) を、それ以上の時には、大きいカラム (径 25 mm, 高さ 450 mm) を使用する。

吸着した卑金属を除去して樹脂を再生するには、塩酸(1+2)を通して流出溶液中に銅及びニッケルを含まなくなるまで(アンモニア水で試験する)洗浄する。

注 20) すずの揮散が完全でないと、イオン交換過程においてゼラチン状あるいは綿状に沈殿して、樹脂層と流出液の両方に混入する。沈殿量が少ない(わずかに曇った懸濁液)場合は、吸着や共沈による白金族元素の損失はわずかであるから、樹脂層に停滞した少量の固形物は無視できる。流出液中の少量のすずは揮散除去の操作を繰り返す。

41.4.6 白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの定量(原子吸光法)

陽イオン交換樹脂カラムを通して卑金属を分離した流出液を加熱して蒸発乾固する。硫酸銅-硫酸カドミウム混合溶液〔硫酸銅(II)・5水塩 98.0g と硫酸カドミウム・8/3水塩 57.0g を塩酸 500 ml と水 300 ml に溶解した後、水で 1 l に希釈する〕5 ml を加え、加温溶解する。冷却後、メスフラスコ(25 ml)に水で洗い移して定容とし、試料溶液とする。

標準混合原液^{注21)} 0~10 ml を段階的にメスフラスコ(100 ml)に正しく分取し、硫酸銅-硫酸カドミウム混合溶液 20 ml を加えた後、水で定容として標準混合溶液系列(白金、ルテニウム 0~40 μg/ml, パラジウム, ロジウム 0~20 μg/ml)を作製する。

試料溶液及び標準混合溶液系列を各元素の中空陰極ランプを用いた原子吸光装置(空気-アセチレンフレーム)により、各元素の測定波長^{注22)}における吸光度を測定する。

標準混合溶液系列から各元素の検量線を作成し^{注23)}、これらから試料溶液中の各元素濃度(a_{Pt} μg/ml, a_{Pd} μg/ml, a_{Rh} μg/ml, a_{Ru} μg/ml)を求める。

次式によって試料中の各元素の含有量(ppm)を求める。

$$\text{白金 (ppm)} = \frac{a_{Pt} \times 25}{W}$$

$$\text{パラジウム (ppm)} = \frac{a_{Pd} \times 25}{W}$$

$$\text{ロジウム (ppm)} = \frac{a_{Rh} \times 25}{W}$$

$$\text{ルテニウム (ppm)} = \frac{a_{Ru} \times 25}{W}$$

注 21) 標準白金原液(1.0 mg Pt/ml) 40 ml, 標準パラジウム原液(1.0 mg Pd/ml) 20 ml, 標準ロジウム原液(1.0 mg Rh/ml) 20 ml 及び標準ルテニウム原液(1.0 mg Ru/ml) 40 ml を正しくピーカー(200 ml)にはかり取り、塩酸 5 ml を加えて加熱し、蒸発乾固する。塩酸 5 ml に溶解した後、メスフラスコ(100 ml)に洗い移し、水で定容とし、標準混合原液とする。

22) 各元素の測定波長は、白金 265.9 nm, パラジウム 247.6 nm, ロジウム 243.5 nm, ルテニウム 349.9 nm である。

23) 検量線は測定の都度作成する。

41.4.7 イリジウム、白金、パラジウム及びロジウムの定量(吸光光度法)

イリジウムを吸光光度法で定量する場合、他の白金族元素が妨害するので、イリジウムを分離する必要がある。ここではイリジウムとロジウムの同時定量法及び分離した白金、パラジウムの吸光光度法を述べる。

なお、ルテニウムについては蒸留分離吸光光度法を備考 2 に述べる。

1) イリジウムとロジウム、白金とパラジウムの分離 41.4.6 で原子吸光に用いた試料溶液から 10 又は 15 ml (v ml) をビーカー (100 ml) に正しく分取し、加熱して蒸発乾固する。放冷後、塩酸 (1+11) 8~10 ml を加えて加温溶解し、数分間放置して共存する銀を塩化銀として沈殿させる。濾紙 (5 種 B) で濾過し、塩酸 (1+11) で数回洗浄する。濾・洗液は分液漏斗 (100 ml) に受ける。塩酸 10 ml を加えた後、よう化ナトリウム溶液 (4%) 5 ml を加えて振り混ぜ、約 30 分間静置する。

TBP-ヘキサン溶液 (15 vol. %, TBP 15 ml にヘキサンを加えて 100 ml とする) 15 ml を加えて 1 分間激しく振り混ぜた後、静置する。2 層に分離後、水相を別の分液漏斗 (100 ml) に分離し、これに TBP-ヘキサン溶液 15 ml を加えて再び抽出を行い、水相を別の分液漏斗 (100 ml) に分離し、有機相を前の分液漏斗中の有機相に合わせる。

この抽出操作によってイリジウム、ロジウム、ルテニウムは水相に、白金、パラジウムは有機相に分離する。分液漏斗中の有機相は白金、パラジウムの定量用に保存する。

2) イリジウム、ロジウムの定量 (PAN による同時定量法)²⁴⁾ TBP-ヘキサン抽出で白金、パラジウムを分離した分液漏斗中の水相にヘキサン 10 ml を加えて振り混ぜ洗浄する。水相はビーカー (200 ml) に移し入れ、硫酸 (1+1) 2 ml を加えて加熱蒸発し、白煙を発生させる。放冷後、過塩素酸数滴を加えて加熱し、蒸発乾固してルテニウムを揮散除去する。

放冷後、塩酸 10 ml を加えて再び加熱し、蒸発乾固する。放冷後、硝酸数滴を加えて加熱し、よう化物を分解した後、塩酸 2~3 ml と過酸化水素水 1 ml を加えて加熱し、蒸発乾固する。再び塩酸 2~3 ml と過酸化水素水 1 ml を加えて蒸発乾固を繰り返す。イリジウムとロジウムを塩化物に変える。放冷後、水 10 ml と塩酸数滴を加えて加温溶解した後、メスフラスコ (25 ml) に洗い移し、水で定容とする。

定容とした試料溶液から、10 ml を試験管 (30 ml) に正しく分取し、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 [pH 5.1, 酢酸 (2 M) 25 ml と酢酸ナトリウム溶液 (2 M) 50 ml を混合する] 4 ml と PAN 溶液 [PAN 50 mg をエチルアルコール (95 vol. %) 100 ml に溶解する。2 週間は安定である] 4 ml を加え、沸騰水浴中で 1 時間加熱する。流水で冷却後、分液漏斗 (50 ml) に洗い移す。クロロホルム 5 ml を加え、30 秒間振り混ぜ、静置後、イリジウムとロジウムを抽出した有機相をメスフラスコ (25 ml) に移し入れる。クロロホルム 5 ml による抽出を 2 回繰り返す。有機相を同じメスフラスコに加える。クロロホルムで定容とし、空試験液を対照液として波長 550 nm における吸光度 (E_1) と 598 nm における吸光度 (E_2) を測定する。

あらかじめ求めたイリジウムの 550 及び 598 nm における吸光係数 (それぞれ C_{Ir_1} , C_{Ir_2})²⁴⁾ とロジウムの 550 及び 598 nm における吸光係数 (それぞれ C_{Rh_1} , C_{Rh_2})²⁵⁾ を用いて、次式により試料中のイリジウム及びロジウム含有量 (ppm) を求める。

$$\begin{aligned} \text{イリジウム (ppm)} &= \frac{C_{Rh_2} \times E_1 - C_{Rh_1} \times E_2}{C_{Ir_1} \times C_{Rh_2} - C_{Ir_2} \times C_{Rh_1}} \times 25 \times \frac{25}{10} \times \frac{25}{v} \times \frac{1}{W} \\ \text{ロジウム (ppm)} &= \frac{C_{Ir_1} \times E_2 - C_{Ir_2} \times E_1}{C_{Ir_1} \times C_{Rh_2} - C_{Ir_2} \times C_{Rh_1}} \times 25 \times \frac{25}{10} \times \frac{25}{v} \times \frac{1}{W} \end{aligned}$$

注 24) 標準イリジウム溶液 [50 μ g Ir/ml, 標準イリジウム原液 (1.0 mg Ir/ml) を水で正しく 20 倍にうすめる] 0~5 ml (Ir として 0~250 μ g) を試験管 (30 ml) に段階的に正しく分取し、水で

10 ml とした後、緩衝溶液 2 ml を加え、以下本文に準じて操作する。空試験液を対照液として溶液の 550 及び 598 nm における吸光度とイリジウム濃度 ($\mu\text{g Ir/ml}$) の関係線を求める。これからイリジウム溶液 1 $\mu\text{g Ir/ml}$ 当りの示す吸光度 (C_{Ir_1} , C_{Ir_2}) を計算して吸光係数とする。

注 25) 標準ロジウム溶液 [20 $\mu\text{g Rh/ml}$, 標準ロジウム原液 (1.0 mg Rh/ml) を水で正しく 50 倍にうすめる] 0~5 ml (Rh として 0~100 μg) を試験管 (30 ml) に段階的に正しく分取し、注 24) と同様に操作してロジウムの吸光係数 (C_{Rh_1} , C_{Rh_2}) を計算する。

3) 白金, パラジウムの定量¹⁸⁾ 41.4.7 1) の TBP-ヘキサン抽出で分液漏斗中に保存した有機相に硝酸 10 ml を加え、30 秒間振り混ぜて白金とパラジウムを水相に逆抽出する。2 層に分離後、水相をビーカー (100 ml) に分離する。有機相に再び硝酸 10 ml を加えて逆抽出を繰り返し、水相を前の水相に合わせる。

水相に塩化ナトリウム溶液 (2.5%) 1 ml を加えて蒸発乾固する。次に塩酸 2~3 ml を加えた後、再び蒸発乾固する。塩酸添加、蒸発乾固を更に 2 回繰り返して白金, パラジウムを塩化物の形にした後、水 10 ml を加えて加温溶解する。放冷後、メスフラスコ (25 ml) に洗い移し、水で定容とし、試料溶液とする。

試料溶液 10 ml をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、塩酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 [pH 2.2, 酢酸ナトリウム溶液 (4 M, 33 g/100 ml) 50 ml と塩酸 (4 M) 53 ml を混合する] 1 ml と *p*-ニトロソジメチルアニリン溶液 [0.5%, *p*-ニトロソジメチルアニリン 0.5 g をエチルアルコール (95 vol. %) 100 ml と混合し、一夜間放置 (又は超音波水浴中に数分間放置) した後、残さを濾紙 (3 種) で分別する] 1 ml を加えて振り混ぜる。5 分間室温に放置後、エチルアルコール (95 vol. %) で定容とし、波長 525 nm で空試験液を対照液として吸光度 (E_{Pd}) を測定する。あらかじめ作成した検量線²⁶⁾からパラジウム量 (a_{Pd} μg) を求める。

別に試料溶液 10 ml を試験管 (30 ml) に正しく分取し、塩酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 2.2) 1 ml, *p*-ニトロソジメチルアニリン溶液 (0.5%) 1 ml 及び水 5 ml を加えて振り混ぜた後、沸騰水浴中で 20 分間加熱する。放冷後、メスフラスコ (50 ml) に洗い移し、エチルアルコール (95 vol. %) で定容とし、空試験液を対照液として波長 525 nm の吸光度 (E_{Pd+Pt}) を測定する。先に測定したパラジウムの吸光度 (E_{Pd}) を差し引いて白金の吸光度 (E_{Pt}) とする。あらかじめ作成した検量線²⁷⁾から白金量 (a_{Pt} $\mu\text{g/ml}$) を求める。

次式によって試料中の白金及びパラジウム含有量 (ppm) を求める。

$$\text{白金 (ppm)} = a_{Pt} \times 25 \times \frac{25}{10} \times \frac{25}{v} \times \frac{1}{W}$$

$$\text{パラジウム (ppm)} = a_{Pd} \times 25 \times \frac{25}{10} \times \frac{25}{v} \times \frac{1}{W}$$

注 26) 標準パラジウム溶液 [10 $\mu\text{g Pd/ml}$, 標準パラジウム原液 (1.0 mg Pd/ml) を塩酸 (1+100) で正しく 100 倍にうすめる] 0~5 ml (Pd として 0~50 μg) をメスフラスコ (50 ml) に段階的に正しく分取し、水で 10 ml とする。緩衝溶液 1 ml を加え、以下本文に準じて操作して溶液の吸光度とパラジウム量の関係線を作成して検量線とする。

27) 標準白金溶液 [10 $\mu\text{g Pt/ml}$, 標準白金原液 (1.0 mg Pt/ml) を塩酸 (1+100) で正しく 100 倍にうすめる] 0~10 ml (Pt として 0~100 μg) を試験管 (30 ml) に段階的に正しく分取し、水

で 10 ml とする。緩衝溶液 1 ml を加え、以下本文に準じて操作して溶液の吸光度と白金量の関係線を作成して検量線とする。

備考 2 ルテニウムの蒸留分離吸光度法　　すずを揮散除去した溶液を蒸発乾固後、過塩素酸を加えて蒸留するとルテニウムは酸化ルテニウム (VIII) として留出するので、これを吸光度法で定量する。

蒸留装置はオスmiumと同じものを用いる (第 II-18 図参照)。

41.4.5 1) ですずを揮散させた溶液を蒸発乾固して塩酸を除去する。放冷後、少量の水を加えて加温溶解して蒸留フラスコ A (500 ml) に移し、ビーカーをできるだけ少量の水で洗浄して洗液をフラスコに加える。

受器 B には過マンガン酸カリウム 2 g と水 25 ml を入れ、受器 C, D には臭化水素酸をそれぞれ 40 ml, 15 ml を入れて蒸留フラスコに接続し、受器 C は氷浴中で冷却する。受器 D に接続したアスピレーターによって毎秒 2, 3 個の割合であわがでるように空気を吸引する。

過塩素酸約 50 ml を蒸留フラスコ A に漏斗から加え、蒸留フラスコ A と受器 B をそれぞれ別のマントルヒーターで加熱する。蒸留フラスコ A は溶液が沸騰した後、30 分間加熱を続け過塩素酸の白煙が消えたならば加熱をやめる。受器 B は液量が約 10~15 ml となるまで激しく煮沸する。

装置をやや放冷した後、受器 C, D の内容物をビーカー (200 ml) に移し、受器を臭化水素酸 (1+4) で洗浄し、洗液をビーカーに合わせる。

蒸留フラスコ A に残った過塩素酸溶液はビーカー (500 ml) に移し、加熱して蒸発乾固し、過塩素酸塩を完全に分解する。残さに王水約 15 ml を加えて加熱し、時計ざらで覆い蒸発乾固する。時計ざらを取り除き、塩酸 10 ml を加えて蒸発乾固する操作を繰り返し、白金族元素を完全にクロロ錯体に変えた後、陽イオン交換樹脂による卑金属類の除去操作 (41.4.5 2)) を行う。

受器中の臭化水素酸溶液を合わせたビーカーに塩化ナトリウム溶液 (2.5%) 1 ml を加えて加熱し、乾固近くまで蒸発する。水 5 ml を加えて溶解し、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 [pH 4.1, 酢酸 (4 M) と酢酸ナトリウム溶液 (1 M) を等量混合する] 1 ml と *p*-ニトロソジメチルアニリン溶液 [0.15%, *p*-ニトロソジメチルアニリン 150 mg を水に溶解して 100 ml とし、沸騰水浴中で約 25 分間加熱後、流水で冷却する。2 週間は安定であり、使用前に冷却しておく必要がある] 2 ml を加える。70±4°C の熱板上で 50 分間加熱後、流水で冷却する。メスフラスコ (25 ml) に水で洗い移して定容とする。波長 610 nm で空試験液を対照液として吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線^{注28)}からルテニウム量 (*a* μg) を求める。

次式によって試料中のルテニウム含有量 (ppm) を求める。

$$\text{ルテニウム (ppm)} = \frac{a}{W}$$

注 28) 標準ルテニウム溶液 [10 μg Ru/ml, 標準ルテニウム原液 (1.0 mg Ru/ml) を水で正しく 100 倍にうすめる] 0~4 ml (Ru として 0~40 μg) をビーカー (50 ml) に段階的に正しく分取し、水で液量を 5 ml に調節する。緩衝溶液 1 ml と *p*-ニトロソジメチルアニリン溶液 2 ml を加え、以下本文に準じて操作して溶液の吸光度とルテニウム量の関係線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) GOLDSCHMIDT, V. M. (1954) *Geochemistry*. Oxford Univ. Press, London, p. 677~695.
- 2) DOLEŽAL, J., POVONDRA, P. and ŠULCEK, Z. (1968) *Decomposition techniques in inorganic analysis*. (Eng. ed.). American Elsevier Co. Inc., New York, p. 164.
- 3) ALLAN, W. J. and BEAMISH, F. E. (1952) Fire assay for osmium. *Anal. Chem.*, vol. 24, p. 1569~1572.
- 4) PLUMMER, M. E. V., LEWIS, C. L. and BEAMISH, F. E. (1959) Fire assay for platinum and palladium in ores and concentrates. *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 254~258.
- 5) BANBURY, L. M. and BEAMISH, F. E. (1965) Fire assay collection of platinum and palladium by copper. *Z. Anal. Chem.*, vol. 211, p. 178~187.
- 6) BANBURY, L. M. and BEAMISH, F. E. (1966) Fire assay collection of rhodium by copper. *Z. Anal. Chem.*, vol. 218, p. 263~272.
- 7) PLUMMER, M. E. V. and BEAMISH, F. E. (1959) Determination of platinum and palladium in ores and concentrates. *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 1141~1143.
- 8) SANT, B. R. and BEAMISH, F. E. (1961) New fire assay method for rhodium. *Anal. Chem.*, vol. 33, p. 304~305.
- 9) SEN GUPTA, J. G. and BEAMISH, F. E. (1962) New fire assay methods for the analysis of iridosmines. *Anal. Chem.*, vol. 34, p. 1761~1764.
- 10) FAYE, G. H. and MOLOUGHNEY, P. E. (1972) The tin-collection scheme for the determination of platinum-group metals, gold and silver. *Talanta*, vol. 19, p. 269~284.
- 11) FAYE, G. H. and INMAN, W. R. (1961) The determination of platinum and palladium in copper-nickel matte and ore concentrates. *Anal. Chem.*, vol. 33, p. 278~283.
- 12) FAYE, G. H. and INMAN, W. R. (1962) New fire assay method for rhodium in ores and concentrates. *Anal. Chem.*, vol. 34, p. 972~974.
- 13) FAYE, G. H., INMAN, W. R. and MOLOUGHNEY, P. E. (1964) New fire assay method for iridium. *Anal. Chem.*, vol. 36, p. 366~368.
- 14) WESTLAND, A. D. and BEAMISH, F. E. (1958) Use of chlorine in the attack of noble metals. *Anal. Chem.*, vol. 30, p. 414~418.
- 15) SEN GUPTA, J. G. and BEAMISH, F. E. (1962) New fire assay methods for the analysis of iridosmines. *Anal. Chem.*, vol. 34, p. 1761~1764.
- 16) BEAMISH, F. E. and VAN LOON, J. C. (1972) *Recent advances in the analytical chemistry of the noble metals*. Pergamon Press, Oxford, p. 426~468.

- 17) STOKELY, J. R. and JACOBS, W. D. (1963) Simultaneous spectrophotometric determination of rhodium and iridium with 1-(pyridylazo)-2-naphthol. *Anal. Chem.*, vol. 35, p. 149~152.
- 18) YOE, J. H. and KIRKLAND, J. J. (1954) Separation of platinum and palladium and their subsequent colorimetric determination with *p*-nitrosodimethylaniline. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 1335~1339.

付 録

まえがき

この付録には、地球科学的試料の化学分析法 1, 2, 3 中の方法についての共通取り決め事項及びこれらの中で使用される滴定用及び検量線用各種標準溶液の調製法と標定法、指示薬溶液の調製法、有機試薬の説明、標準溶液の各成分に対する滴定濃度、元素と化合物及び化合物相互間の換算係数表などを記載した。

また、原子量表、周期表、各元素のイオン半径、各元素の地殻における平均存在量、海水及び河川水中の各元素の平均含有量なども表示した。

このほか、環境庁告示による水質汚濁に係る環境基準、総理府令による水質汚濁防止法に基づく排水基準、厚生省令による水質基準の大略を記載した。

このうち、共通取り決め事項は、I.1 と重複しているが、ここにも記載した。

1979 年 化学分析法編集委員会

付録執筆者

大森貞子 加藤甲壬 竹田栄蔵

目 次

まえがき

1. 原子量表及び周期表	1
2. 本書分析方法の共通取り決め事項	4
2.1 分析試料の調製	4
2.2 はかり及び量器	4
2.3 その他	5
3. 試 薬	5
3.1 試薬濃度表示法	6
3.1.1 一般試薬	6
3.1.2 標準溶液（滴定用標準溶液）	7
3.1.3 標準原液（検量線用標準溶液）	8
3.2 標準溶液調製法	8
3.2.1 滴定用標準溶液の調製及び標定	8
3.2.2 標準原液の調製	18
3.2.3 電気伝導率用標準溶液の調製	32
3.3 指 示 薬	32
3.3.1 中和指示薬	32
3.3.2 混合指示薬	33
3.3.3 酸化還元指示薬	34
3.3.4 沈殿滴定用指示薬	34
3.3.5 キレート滴定用指示薬	34
3.3.6 その他の指示薬	35
3.4 有機試薬	35
4. 標準溶液の相当量	53
5. 元素と化合物相互間の換算係数表	57
6. 乾燥剤の吸収能力	62
7. ふるいの規格（細目網）	62
8. 各元素のイオン半径	63
9. 地殻・岩石中の元素の存在量	65
9.1 地殻及び火成岩中の元素の存在量	65
9.2 岩石中の元素の存在量	68
9.3 地球化学的標準岩石試料 GSJ JG-1, JB-1 の分析値	72
9.4 硫化鉱物中の微量成分含有量	74
10. 海水中の元素の存在量と化学組成	76
11. 河川水の平均化学組成	79

11.1	世界及び日本の河川水の平均化学組成	79
11.2	日本の主要河川の水質比較表	80
12.	公示による各種基準	82
12.1	環境庁告示による水質汚濁に係る環境基準	82
12.2	総理府令による水質汚濁防止法に基づく排水基準	85
12.3	厚生省令による水質基準	87

1. 原子量表及び周期表

原子量表 (1977) Ar(¹²C)=12

多くの元素の原子量は不変ではなく、物質の起源と処理に依存している。脚注は個々の元素について考えられる変動の様式を詳細に示している。本表に記した原子量の値、Ar(E) は地球上に自然に存在する元素およびいくつかの人工元素に適用される。脚注に適切な考慮をはらって用いねば信頼度は最後の桁で ±1, * 印を付けたものは ±3 までと考えてよい。() を付けた値は、起源の知識なしでは原子量を正確に示すことのできないいくつかの放射性元素に対するものであり、表の値はその元素の既知の最長半減期をもつ同位体の質量数である。

原子番号	元素記号	元 素 名	原子量	脚注	原子番号	元素記号	元 素 名	原子量	脚注
89	Ac	アクチニウム	227.0278	z	26	Fe	鉄	55.847*	
47	Ag	銀	107.868	x	100	Fm	フェルミウム	(257)	
13	Al	アルミニウム	26.98154		87	Fr	フランシウム	(223)	
95	Am	アメリカシウム	(243)		31	Ga	ガリウム	69.72	
18	Ar	アルゴン	39.948*	w, x	64	Gd	ガドリニウム	157.25*	x
33	As	砒素	74.9216		32	Ge	ゲルマニウム	72.59*	
85	At	アスタチン	(210)		1	H	水素	1.0079	w
79	Au	金	196.9665		2	He	ヘリウム	4.00260	x
5	B	ほう素	10.81	w, y	72	Hf	ハフニウム	178.49*	
56	Ba	バリウム	137.33	x	80	Hg	水銀	200.59*	
4	Be	ベリリウム	9.01218		67	Ho	ホルミウム	164.9304	
83	Bi	ビスマス	208.9804		53	I	ヨウ素	126.9045	
97	Bk	バーカリウム	(247)		49	In	インジウム	114.82	x
35	Br	臭素	79.904		77	Ir	イリジウム	192.22*	
6	C	炭素	12.011	w	19	K	カリウム	39.0983*	
20	Ca	カルシウム	40.08	x	36	Kr	クリプトン	83.80	x, y
48	Cd	カドミウム	112.41	x	57	La	ランタン	138.9055*	x
58	Ce	セリウム	140.12	x	3	Li	リチウム	6.941*	w, x, y
98	Cf	カリホルニウム	(251)		103	Lr	ローレンシウム	(260)	
17	Cl	塩素	35.453		71	Lu	ルテチウム	174.967*	
96	Cm	キュリウム	(247)		101	Md	メンデレビウム	(258)	
27	Co	コバルト	58.9332		12	Mg	マグネシウム	24.305	x
24	Cr	クロム	51.996		25	Mn	マンガン	54.9380	
55	Cs	セシウム	132.9054		42	Mo	モリブデン	95.94	
29	Cu	銅	63.546*	w	7	N	窒素	14.0067	
66	Dy	ジスプロシウム	162.50*		11	Na	ナトリウム	22.98977	
68	Er	エルビウム	167.26*		41	Nb	ニオブ	92.9064	
99	Es	アインスタイニウム	(252)		60	Nd	ネオジウム	144.24*	x
63	Eu	ユウロピウム	151.96	x	10	Ne	ネオン	20.179*	y
9	F	フッ素	18.998403		28	Ni	ニッケル	58.70	

原子量表 (つづき)

原子 番号	元素 記号	元 素 名	原子量	脚注	原子 番号	元素 記号	元 素 名	原子量	脚注
102	No	ノーベリウム	(259)		34	Se	セ レ ン	78.96*	
93	Np	ネプツニウム	237.0482	z	14	Si	け い 素	28.0855*	
8	O	酸 素	15.9994*	w	62	Sm	サ マ リ ウ ム	150.4	x
76	Os	オ ス ミ ウ ム	190.2	x	50	Sn	す ず	118.69*	
15	P	り ん	30.97376		38	Sr	ス ト ロ ン チ ウ ム	87.62	x
91	Pa	プロトアクチニウム	231.0359	z	73	Ta	タ ン タ ル	180.9479*	
82	Pb	鉛	207.2	w, x	65	Tb	テ ル ビ ウ ム	158.9254	
46	Pd	パ ラ ジ ウ ム	106.4	x	43	Tc	テ ク ネ チ ウ ム (98)		
61	Pm	プロメチウム	(145)		52	Te	テ ル ル	127.60*	x
84	Po	ポ ロ ニ ウ ム	(209)		90	Th	ト リ ウ ム	232.0381	x, z
59	Pr	ブラセオジウム	140.9077		22	Ti	チ タ ン	47.90*	
78	Pt	白 金	195.09*		81	Tl	タ リ ウ ム	204.37*	
94	Pu	プルトニウム	(244)		69	Tm	ツ リ ウ ム	168.9342	
88	Ra	ラ ジ ウ ム	226.0254	x, z	92	U	ウ ラ ン	238.029	x, y
37	Rb	ル ビ ジ ウ ム	85.4678*	x	23	V	バ ナ ジ ウ ム	50.9415	
75	Re	レ ニ ウ ム	186.207		74	W	タ ン グ ス テ ン	183.85*	
45	Rh	ロ ジ ウ ム	102.9055		54	Xe	キ セ ノ ン	131.30	x, y
86	Rn	ラ ド ン	(222)		39	Y	イ ッ ト リ ウ ム	88.9059	
44	Ru	ル テ ニ ウ ム	101.07*	x	70	Yb	イ ッ テ ル ビ ウ ム	173.04*	
16	S	硫 黄	32.06	w	30	Zn	亜 鉛	65.38	
51	Sb	ア ン チ モ ン	121.75*		40	Zr	ジ ル コ ニ ウ ム	91.22	x
21	Sc	スカンジウム	44.9559						

脚注: w. 正常な地球物質における同位体組成の既知の変動により、より高い精度の原子量値を示し得ない元素。Ar(E) は、“正常な”物質すべてに適用されるものとする。x. その元素について異常な同位体組成をもつ地質学的試料が知られており、そのような試料中の当該元素の原子量と表に記した値との差が示された不確かさをかなりの程度こえるような元素。y. 同位体組成が不注意あるいは不明な原因で変化し、そのため、市販品中における Ar が表記の値とかなり異なることがありうる元素。z. Ar が最長半減期の放射性同位体の値である元素。

©日本化学会 原子量小委員会・化合物命名小委員会

周期表

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		0		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B			
1	1 H 水素																2 He ヘリウム		
2	3 Li リチウム	4 Be ベリリウム							5 B ほう素	6 C 炭素	7 N 窒素	8 O 酸素	9 F ふっ素				10 Ne ネオン		
3	11 Na ナトリウム	12 Mg マグネシウム			13 Al アルミニウム				14 Si けい素	15 P りん	16 S 硫黄	17 Cl 塩素					18 Ar アルゴン		
4	19 K カリウム	20 Ca カルシウム	21 Sc スカンジウム	22 Ti チタン	23 V バナジウム	24 Cr クロム	25 Mn マンガン	26 Fe 鉄	27 Co コバルト	28 Ni ニッケル	29 Cu 銅	30 Zn 亜鉛	31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン	
5	37 Rb ルビジウム	38 Sr ストロンチウム	39 Y イットリウム	40 Zr ジルコニウム	41 Nb ニオブ	42 Mo モリブデン	43 Tc テクネチウム	44 Ru ルチウム	45 Rh ロジウム	46 Pd パラジウム	47 Ag 銀	48 Cd カドミウム	49 In インジウム	50 Sn すず	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン	
6	55 Cs セシウム	56 Ba バリウム	57 ランタノイド (希土類)	72 Hf ハフニウム	73 Ta タンタル	74 W タングステン	75 Re レニウム	76 Os オスマニウム	77 Ir イリジウム	78 Pt 白金	79 Au 金	80 Hg 水銀	81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン	
7	87 Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	89~103 アクチノイド																
	57 La ランタン (希土類)	58 Ce セリウム	59 Pr プラセオジム	60 Nd ネオジム	61 Pm プロメチウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユークロピウム	64 Gd ガドリニウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスプロシウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イットリウム	71 Lu ルテチウム				
	89 Ac アクチノイド	90 Th トリウム	91 Pa プロトアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリフォルニウム	99 Es アイニウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデルビウム	102 No ノーバシウム	103 Lr ローレンシウム				

2. 本書分析方法の共通取り決め事項

2.1 分析試料の調製

当所で取扱う試料は固体、液体、気体の3種にわたるが、ここでは固体試料の調製について述べる。なお、液体試料については第V部を、気体試料については第IV部5、6及び第VI部2をそれぞれ参照されたい。

固体試料には岩石、鉱石、土壌などがある。試料調製の上で最も重要なことは、一回の分析に供する試料が、試料全体を代表するものでなければならないということである。このため、粉碎、縮分の段階での混合を十分に行う必要がある。また、異物の混入を防ぐよう特に注意しなければならない。

岩石、鉱石などの試料はまず、特殊鋼製乳ばちで粉碎するが、大き過ぎる場合は清潔な布製の袋に入れ、鋼鉄製の鉄板上で打ち砕いた後、袋の内容物を特殊鋼製の乳ばちに移し^{注1)}飛散させないように注意しながら径5mm程度になるまで粉碎する^{注2)}。これを清浄な硫酸紙の上に移し、繰り返しまんべんなく混合した後、円錐状に積み上げる。これを上から押しつぶして平らな円形とし、そのほぼ中心を通る2本のすじを入れて円を4つの扇形に分ける。これらの相対する2つを残して他を捨てる。残した分を再びよく混合し、前と全く同じ操作を繰り返して試料の分量を減らしてゆき、約120gとする。これを特殊鋼製乳ばちで再び粉碎して砂粒程度とした後、前記円錐四分法で約30gとする。次にこれをめのう乳ばちで粒径0.074~0.149mmにすりつぶし、広口びん(30~50ml)に入れて分析試料とする。

土壌は紙袋に入れたまま風通しのよいところで風乾状態とし、紙袋の外側から木片などで軽くたたき、団塊を細かく砕く。次に前記の円錐四分法を行い試料を縮分して約30gとした後、めのう乳ばちで粒径0.149mm以下にすりつぶして分析試料とする。

注 1) 一度に全部入れず数回に分けて粉碎したほうが能率的である。

2) この段階までに試料は全く損失してはならない。

2.2 はかり及び量器

化学分析で用いられるはかりは、化学はかりと上ざらばかりである。化学はかりは、ひょう量100g又は200g、感量0.1mg以下のものを用いる。ひょう量とはそのはかりで正確にはかることのできる最大重量をいい、感量とは最大荷重、すなわちその化学はかりに示されているひょう量で釣合っているとき、このはかりで感ずる最小の重量差をいうのである。

上ざらばかりは試料の調製や試薬類の調製などのように、特に精密を要しないものに用いる。いろいろ種類があるが、一般の実験室ではひょう量2kgで感量1gのもの、ひょう量500gで感量500mgのもの及びひょう量100gで感量100mgのもの3種類位用意しておけば

十分であらう。

その他の計量器としては、温度計、ピペット、ビュレット、メスフラスコ及びメスシリンダーなどがあるが、これらはいずれも検定を受けたものを使用する。

なお本書では、固体又は液体の試料、試薬などをはかる場合、10 g とあるときは上ぎらばかり、正しく 10 g とあるときは化学ばかりを使用し、また、約 10 ml とあるときは目分量、10 ml とあるときはスポイト付ピペット又はメスシリンダー、正しく 10 ml とあるときはピペット、ビュレットあるいはメスフラスコを使用する。

2.3 その他

- 1) 分析は同一試料について2回以上行うことを原則とする。
- 2) 分析に際しては、全操作を通じて空試験を行い、分析値を補正することを原則とする。
- 3) 分析結果は、求める値より一けた下まで求めて、最後のけたを四捨六入する。最後のけたが5の場合、上のけたの数値が偶数のときは切捨て、奇数のときは切上げる。通常は%で示すが、ppm, ppb, epm, mg/l などでも示すこともある。
- 4) 温度は 20°C を標準温度とし、15~20°C を常温とする。1~15°C の場所を冷所とする。また、水については 60~70°C を温水、約 100°C を熱水、10°C 以下を冷水とする。
- 5) 単に水とあるときは蒸留水又は脱塩水とする。
- 6) 分析用ガラス器具、陶磁器類は特に規定のない限り、JIS R 3503 (1966) などに規定されているものを用いる。
- 7) 濾紙類は JIS P 3801 (1956) に規定されているものを用いる。

3. 試薬

試薬は純良なものを使用し、特に規定のない限り、JIS K の規格による最上級品位のものを使用する。

標準用を使用する固体試薬は、乾燥温度、保存条件などを特に指定したもの以外は、適当な大きさの平形はかりびんに入れ、平らにならし、その層の厚さを 5 mm 以下とし、105~110°C で恒量となるまで乾燥し、塩化カルシウム入りデシケーター中で放冷したものをを用いる。乾燥温度が 500°C 前後の場合には、白金るつぼ中に約 5 g 以内を取り、恒量となるまで乾燥した後、前記のように保存する。

金属類は、表面が酸化していたり、油、汚れなど付着物がある場合は、酸又はアルカリ、水、アルコール類などで順次洗浄し、デシケーター中で放冷したものをを用いる。

固体試薬のうち、標準試薬とあるときは、JIS K 8005 (1966) に規定されている容量分析に用いる標準試薬を言い、これを次のページに示す。

液体試薬のうち、単に塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、ふっ化水素酸、りん酸、酢酸及びアンモニア水とあるときは JIS K 8002 (1961) などで規定されている試薬試験溶液類とその調製法によるもので、これらのほか、過酸化水素水も加え、常用液体試薬として次のページに示す。

標準試薬

亜鉛	Zn	塩酸 (1+3), 水, アセトンで順次洗う→直ちに塩化カルシウムデシケーター又は硫酸デシケーター中で 24 時間以上保つ.
塩化ナトリウム	NaCl	白金るつぼ中で 500~650°C に 40~50 分間保つ→硫酸デシケーター中で放冷する.
三酸化砒素	As ₂ O ₃	105°C に 3~4 時間保つ→硫酸デシケーター中で放冷する.
重クロム酸カリウム	K ₂ Cr ₂ O ₇	めのう乳ぼち中で砕く→100~110°C に 3~4 時間保つ→硫酸デシケーター中で放冷する.
しゅう酸ナトリウム	Na ₂ C ₂ O ₄	150~200°C に 1~1.5 時間保つ→硫酸デシケーター中で放冷する.
スルファミン酸	HOSO ₂ NH ₂	減圧硫酸デシケーター中に約 48 時間保つ.
炭酸ナトリウム (無水)	Na ₂ CO ₃	白金るつぼ中で 500~650°C に 40~50 分間保つ→硫酸デシケーター中で放冷する.
銅	Cu	酢酸 (2+98), 水, エチルアルコール (99.5 vol. %) 又はメチルアルコールで順次洗う→直ちに塩化カルシウムデシケーター又は硫酸デシケーター中で 24 時間以上保つ.
ふッ化ナトリウム	NaF	白金るつぼ中で 500~550°C に 40~50 分間保つ→硫酸デシケーター中で放冷する.
よう素酸カリウム	KIO ₃	120~140°C に 1.5~2 時間保つ→硫酸デシケーター中で放冷する.

JIS K 8005-1966 参照

常用液体試薬

名 称	比重 (d)	濃 度	規定度	沸点 (760 mm Hg)
塩 酸 HCl	1.18	約 35%	約 12N	108.6°C (20.4%)
硫 酸 H ₂ SO ₄	1.84	" 97%	" 36N	330°C (98.3%)
硝 酸 HNO ₃	1.38	" 60%	" 14.5N	120.5°C (68%)
過 塩 素 酸 HClO ₄	1.54	" 60%	" 9N	203°C (72%)
ふッ化水素酸 HF	1.14	" 47%	" 27N	120°C (34%)
りん 酸 H ₃ PO ₄	約 1.7	" 85%	" 15N	—
酢 酸 CH ₃ CO ₂ H	1.05	" 99.5%	" 17N	—
アンモニヤ水 NH ₄ OH	約 0.90	" 28% (NH ₃)	" 15N	—
過酸化水素水 H ₂ O ₂	—	" 30%	—	—

JIS K 8002-1961 ほか.

なお、有機試薬については、3.4 にまとめて記述する。

3.1 試薬濃度表示法

3.1.1 一般試薬

酸類などの濃度表示に、塩酸 (1+2) とあるのは塩酸 1 ml に水 2 ml を加えたものである。

固体試薬溶液の濃度は通常、溶液 100 ml 中の溶質 (無水物) の g 数で示すが、本書では特にことわっているもの以外は、結晶水を含んだままの溶質の w/v % でもよいこととし、単に % で表わす。分析試薬の中には結晶水を含んだものがかなり多く、一々無水物に換算すること

はきわめて繁雑であり、実際問題として、これが分析結果に影響を及ぼすような例は少ないからである。

液体試薬溶液の濃度は、溶液 100 ml 中の溶質の ml 数、すなわち v/v % であり、vol. % で表わす。

3.1.2 標準溶液 (滴定用標準溶液)

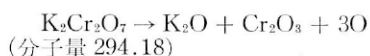
滴定用標準溶液の濃度は一般に規定度 (Normality), モル濃度 (Molarity), 滴定濃度 (Titer) などで示す。

1) 規定度 規定度は通常 N で表示する。1N 溶液は、溶液 1 l 中に 1 g 当量の溶質が溶けている溶液であり、xN 溶液は、溶液 1 l 中に x g 当量の溶質が溶けている溶液である。物質の 1 g 当量は水素 1 g 原子 (1.0079 g) を含むか、又はそれに対応する量である。規定度を用いる利点は、規定度の同じ溶液は反応にあたってその各々の等容積が互いに当量となることである。例えば、N/10 塩酸標準溶液 10 ml と N/10 水酸化ナトリウム標準溶液 10 ml は互いに当量であり、これらを混合すると完全に中和する。

2) モル濃度 モル濃度は通常 M で表示する。1M 溶液は、溶液 1 l 中に 1 モルの溶質が溶けている溶液であり、xM 溶液は溶液 1 l 中に x モルの溶質が溶けている溶液である。

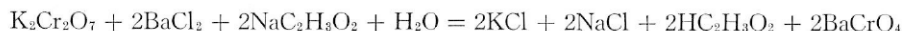
3) 規定度とモル濃度との関係 規定度とモル濃度は 1 塩基酸、1 酸塩基の場合は相等しい。すなわち 1N 溶液はそのまま 1M 溶液であるが、多塩基酸及び多酸塩基の場合はモル濃度は規定度よりも常に大きい。普通の中和滴定や沈殿滴定の場合は両者の換算は簡単であるが、酸化還元滴定の場合は必ずしも簡単ではない。例えば、重クロム酸カリウム溶液を酸化還元滴定に使用する場合は

重クロム酸カリウムが酸化剤として働くのは



の式からわかるように 1 分子の重クロム酸カリウムから 3 原子の酸素を生じ、この酸素が酸化にあずかるのであって、これは 6 原子の水素に相当する。したがってこの場合の重クロム酸カリウムの 1N 溶液は式量 294.18 の 1/6 すなわち、 $294.18/6=49.030$ g を水に溶解して 1 l としたものである。

一方同じ重クロム酸カリウム溶液を沈殿滴定に使用する場合、例えば、酢酸ナトリウムの存在においてクロム酸バリウムを沈殿させる場合を考えると



の式からわかるように、1 分子の重クロム酸カリウムから 2 分子のクロム酸バリウムが沈殿し、これは水素 4 原子に相当する。したがってこの場合の重クロム酸カリウムの 1N 溶液は式量の 1/4 すなわち、 $294.18/4=73.545$ g を水に溶解したものである。

このように重クロム酸カリウムは同じ 1N 溶液でも、使用目的によってそのモル濃度が違う。すなわち、前者の場合は 1/6 M 溶液であり、後者の場合は 1/4 M 溶液であって、換言す

ると重クロム酸カリウムの 1 M 溶液は酸化還元滴定に使用する場合は 6 N 溶液であり、沈殿滴定に使用する場合は 4 N 溶液である。同様の例は、よう素酸カリウムや過マンガン酸カリウムでも見られる。

4) 滴定濃度 滴定に使用する標準溶液の 1 ml が、目的とする成分の何 mg に相当するかを示した値を、その成分に対する標準溶液の滴定濃度又はタイターという。例えば、N/10 重クロム酸カリウム標準溶液の酸化第二鉄 (Fe_2O_3) に対する滴定濃度は 7.985 mg である。本書では各種標準溶液の各成分に対する滴定濃度を一括して 4. に記載した。

3.1.3 標準原液（検量線用標準溶液）

吸光光度分析や原子吸光分析では、あらかじめ目的とする元素について既知濃度の標準溶液系列を作り、それぞれの吸光度を測定して濃度と吸光度との関係を作図し、いわゆる検量線を作成する。この目的に使用する標準原液は、1 ml 中のその元素の相当量が端数のつかない数値（通常 1.0 mg）のものを作り、これを原液として適当にうすめて使用するものとする。そしてこの標準原液は、例えば、標準ナトリウム原液 (1.0 mg Na/ml) のように表示し、滴定用標準溶液と区別した。すなわち、滴定用標準溶液の場合は、例えば、N/10 塩化ナトリウム標準溶液のように表示している。

なお、滴定用標準溶液の調製方法及び標定法は 3.2.1、標準原液の調製方法は 3.2.2 に記載した。

3.2 標準溶液調製法

標準溶液には、滴定用と検量線用（元素の一定量を含む）及び電気伝導率用の 3 種類があり、本書ではそれらを区別した。

ここに用いたはかり取り量は、純度 100% のものとして表示したもので、それ以下の純度のものは 100% になるように計算してはかり取る必要がある。

なお試薬については、3. の取り決め事項による。

調製操作中、時計ざらの使用及びその洗浄、定容後の混合は、繁雑となるので省略した。

また、調製した試薬は、特に記述のない場合は、ポリエチレン製試薬びんに入れ、密栓して保存することを原則とする。

3.2.1 滴定用標準溶液の調製及び標定

滴定用標準溶液の調製及び標定は、3.2.1 1) 以下に示す方法による。ただし、N/10 よりうすい標準溶液で特に規定しないものは、対応する N/10 標準溶液を取り、うすめて作る。なお、標準試薬の規定量を用いた場合、ファクターは 1.000 となるため標定は不要である。

その他、文中 + とあるのは、水又は試薬の添加、溶解及び混合を、→ は操作又は反応の進行を、 f は規定度のファクターを表わす。

1) 中和滴定用標準溶液

N/5 塩酸標準溶液 (HCl 約 17 ml/l)

調製 塩酸 17 ml+水 1L.

標定 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 (標準試薬) 0.2650 g (W g) を正しくはかる+水約 25 ml
+BPB 指示薬 2, 3 滴→本標準溶液で滴定→終点 (青紫色→黄色, v ml).

$$f = \frac{W}{0.01060 \times v}$$

N/10 塩酸標準溶液 (HCl 約 8.4 ml/l)

調製 塩酸 8.5 ml+水 1L.

標定 N/10 炭酸ナトリウム標準溶液 25.0 ml (V ml)+BPB 指示薬 2, 3 滴→本標準溶液で
滴定→終点 (青紫色→黄色, v ml).

$$f = \frac{V}{v}$$

N/20 塩酸標準溶液

調製 N/10 塩酸標準溶液を水で正しく 2 倍にうすめる.

N/6 硝酸標準溶液 (HNO_3 約 11.5 ml/l)

調製 硝酸 11.5 ml+水 1L.

標定 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液 10.0 ml (V ml)+二酸化炭素を含まない水約 50 ml
+BPB 指示薬 2, 3 滴→本標準溶液で滴定→終点 (青紫色→黄色, v ml).

$$f = \frac{V \times 2}{v}$$

N/10 硝酸標準溶液 (HNO_3 約 6.9 ml/l)

調製 硝酸 7 ml+水 1L.

標定 N/10 水酸化ナトリウム標準溶液 25.0 ml (V ml)+BPB 指示薬 2, 3 滴→本標準溶液
で滴定→終点 (青紫色→黄色, v ml).

$$f = \frac{V}{v}$$

N/10 硫酸標準溶液 (H_2SO_4 約 2.8 ml/l)

調製 水 100 ml+硫酸 3 ml→冷却+水 900 ml.

標定 N/10 炭酸ナトリウム標準溶液 25.0 ml (V ml)+MR-MB 混合指示薬 3~5 滴→本標
準溶液で滴定→終点 (緑色→灰紫色, pH 4.8, v ml).

$$f = \frac{V}{v}$$

N/20 硫酸標準溶液

調製 N/10 硫酸標準溶液を水で正しく 2 倍にうすめる.

N/50 硫酸標準溶液

調製 N/10 硫酸標準溶液を水で正しく 5 倍にうすめる.

N/3 水酸化ナトリウム標準溶液 (NaOH 13.33 g/l)

調製 水酸化ナトリウム約 15g+水 1L+水酸化バリウム溶液 (飽和, 使用の都度調製) 沈
殿を生じなくなるまで→二酸化炭素をさえぎり 2~3 日間放置→上澄み液を取る.

保存 ポリエチレンびんにソーダ石灰管を付けて蓄える.

標定-I スルファミン酸 (アミド硫酸) HSO_3NH_2 (標準試薬) 0.8091 g (W g) を正しくは

かる+水 25 ml+BTB 指示薬 2, 3 滴→本標準溶液で滴定→終点 (黄色→青色, v ml).

$$f = \frac{W}{0.03236 \times v}$$

標定-II 安息香酸 $C_6H_5CO_2H$ (標準試薬) 1.0178 g (W g) を正しくはかる+エチルアルコール (95 vol. %) 約 20 ml+PP 指示薬数滴→本標準溶液で滴定→終点 (微紅色, v ml).

$$f = \frac{W}{0.04071 \times v}$$

N/5 水酸化ナトリウム標準溶液 (NaOH 7.999 g/l)

調製 水酸化ナトリウム約 9.5 g+水 1L, 以下 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に準ずる.

保存 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に同じ.

標定-I スルファミン酸 (標準試薬) 0.4855 g (W g) を正しくはかる+水 25 ml, 以下 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に準ずる.

$$f = \frac{W}{0.01942 \times v}$$

標定-II 安息香酸 (標準試薬) 0.6110 g (W g) を正しくはかる+エチルアルコール (95 vol. %) 約 20 ml, 以下 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に準ずる.

$$f = \frac{W}{0.02443 \times v}$$

N/10 水酸化ナトリウム標準溶液 (NaOH 4.000 g/l)

調製 水酸化ナトリウム約 5 g+水 1L, 以下 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に準ずる.

保存 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に同じ.

標定-I スルファミン酸 (標準試薬) 0.2428 g (W g) を正しくはかる+水 25 ml, 以下 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に準ずる.

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

標定-II 安息香酸 (標準試薬) 0.3053 g (W g) を正しくはかる+エチルアルコール (95 vol. %) 約 20 ml, 以下 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に準ずる.

$$f = \frac{W}{0.01221 \times v}$$

N/20 水酸化ナトリウム標準溶液 (NaOH 2.000 g/l)

調製 N/10 水酸化ナトリウム標準溶液を二酸化炭素を含まない水で正しく 2 倍にうすめる.

保存 N/3 水酸化ナトリウム標準溶液に同じ.

N/50 水酸化ナトリウム標準溶液

調製 N/10 水酸化ナトリウム標準溶液を二酸化炭素を含まない水で正しく 5 倍にうすめる.

保存 使用の都度調製する.

N/10 炭酸ナトリウム標準溶液 (Na_2CO_3 5.299 g/l)

調製 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 (標準試薬) 5.299 g (W g) を正しくはかる+水で正しく 1000 ml とする.

$$f = \frac{W}{5.299}$$

N/20 炭酸ナトリウム標準溶液

調製 N/10 炭酸ナトリウム標準溶液を水で正しく 2 倍にうすめる。

N/10 水酸化バリウム標準溶液 [Ba(OH)₂ 8.567 g/l]

調製 水酸化バリウム約 10 g + 水 1 l → 二酸化炭素をさえぎり 2 日間放置 → 上澄み液を取る。

保存 ポリエチレンびんにソーダ石灰管を付けて蓄える。

標定 N/10 塩酸標準溶液 25.0 ml (V ml) + PP 指示薬数滴 → 本標準溶液で滴定 → 終点 (微紅色, v ml)。

$$f = \frac{V}{v}$$

2) 酸化還元滴定用標準溶液

N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液 (KMnO₄ 6.322 g/l)

調製 過マンガン酸カリウム 6.5 g + 水 1050 ml → 三角フラスコ → 1~2 時間穏やかに煮沸 → 一夜间暗所に放置 → 上澄み液をガラス濾過器 (G 4) で濾過 (前後に水洗しない)。

保存 約 30 分間蒸気洗浄したかっ色びんに入れ, 暗所に蓄える。

標定 しゅう酸ナトリウム Na₂C₂O₄ (標準試薬) 0.3350 g (W g) を正しくはかる + 熱水約 200 ml + 硫酸 (1+1) 10 ml → 本標準溶液で滴定 → 終点 (微紅色, v₁ ml)。別に熱水約 200 ml, 以下同様操作して空試験を行う (v₂ ml)。

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

N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液 (KMnO₄ 3.161 g/l)

調製 過マンガン酸カリウム 3.3 g + 水 1050 ml, 以下 N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液に準ずる。

保存 N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液に同じ。

標定-I しゅう酸ナトリウム (標準試薬) 0.2 g (W g) を正しくはかる + 熱水約 200 ml, 以下 N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液に準ずる。

$$f = \frac{W}{0.0067 \times (v_1 - v_2)}$$

標定-II (アンチモン定量用) 金属アンチモン 0.2 g (W g) を正しくはかる + 硫酸 20 ml → 加熱溶解 (遊離した硫黄が無くなるまで) → 放冷 + 塩酸 (1+1) 40 ml → 三角フラスコ (500 ml) + 水で約 200 ml → 2~3 分間煮沸 → 冷却 → 本標準溶液で滴定 → 終点 (微紅色, v₁ ml)。別に三角フラスコ (500 ml) に硫酸 (1+1) 40 ml + 塩酸 (1+1) 40 ml, 以下同様操作して空試験を行い (v₂ ml), 次式によって本標準溶液 1 ml に相当するアンチモン量 (Sb mg) を求める。

$$\text{Sb (mg)} = \frac{W}{v_1 - v_2} \times 1000$$

N/20 過マンガン酸カリウム標準溶液 (KMnO₄ 1.581 g/l)

調製 過マンガン酸カリウム 1.7 g + 水 1050 ml, 以下 N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液に準ずる。

保存 N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液に同じ。

標定 しゅう酸ナトリウム (標準試薬) 0.1 g (W g) を正しくはかる+熱水約 200 ml, 以下
N/5 過マンガン酸カリウム標準溶液に準ずる。

$$f = \frac{W}{0.00335 \times (v_1 - v_2)}$$

N/40 過マンガン酸カリウム標準溶液

調製 N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液を蒸留水 (脱塩水は使用できない) で正しく 4 倍にうすめる。

保存 使用の都度調製する。

N/10 重クロム酸カリウム標準溶液 ($K_2Cr_2O_7$ 4.904 g/l)

調製 重クロム酸カリウム (標準試薬) 4.904 g (W g) を正しくはかる+水で正しく 1000 ml とする。

$$f = \frac{W}{4.904}$$

標定 (標準試薬以外を使用した場合) N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 25.0 ml (V ml)+りん酸 5 ml+水約 100 ml+ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 4, 5 滴
→本標準溶液で滴定→終点 (赤紫色, v ml)。

$$f = \frac{V}{v}$$

N/20 重クロム酸カリウム標準溶液

調製 N/10 重クロム酸カリウム標準溶液を水で正しく 2 倍にうすめる。

N/30 重クロム酸カリウム標準溶液

調製 N/10 重クロム酸カリウム標準溶液を水で正しく 3 倍にうすめる。

N/100 重クロム酸カリウム標準溶液

調製 N/10 重クロム酸カリウム標準溶液を蒸留水 (脱塩水は使用できない) で正しく 10 倍にうすめる。

N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 [$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 39.21 g/l]

調製 硫酸第一鉄アンモニウム・6 水塩 40 g+硫酸 (1+9) 300 ml→冷却+水 700 ml。

標定-I 本標準溶液 25.0 ml (V ml)+水約 25 ml+りん酸約 5 ml→N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定→終点 (微紅色, v ml)。

$$f = \frac{v}{V}$$

標定-II 本標準溶液 25.0 ml (V ml)+水約 25 ml+りん酸約 5 ml+ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 4, 5 滴→N/10 重クロム酸カリウム標準溶液で滴定→終点 (赤紫色, v ml)。

$$f = \frac{v}{V}$$

N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液

調製 N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を硫酸 (1+32, 蒸留水使用) で正しく 3 倍にうすめる。

N/10 硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液 [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 48.22 g/l]

調製 硫酸第二鉄アンモニウム・12 水塩 48.3 g + 硫酸 (1+29) 300 ml + 過マンガン酸カリウム溶液 (約 N/10) → 微紅色 + 水 700 ml.

標定 本標準溶液 25.0 ml (V ml) + 硫酸 (1+1) 15 ml + 水約 100 ml → アマルガム還元装置 (III. 11. 3 参照) で還元剤を約 5 ml → N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定 → 終点 (微紅色, v ml).

$$f = \frac{v}{V}$$

N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 24.82 g/l)

調製 チオ硫酸ナトリウム・5 水塩 26 g + 無水炭酸ナトリウム 0.2 g + 二酸化炭素を含まない水 1 l + イソアミルアルコール 10 ml → 2 日間放置.

標定-I よう素酸カリウム KIO_3 (標準試薬) 0.1 g (W g) を正しくはかる + 水約 25 ml → 共せんフラスコ (100 ml) + よう化カリウム 2 g + 硫酸 (1+5) 5 ml → 直ちにせんをして振り混ぜ暗所に 5 日間放置 → 本標準溶液で滴定 → 淡黄色 + でんぶん指示薬約 2 ml → 終点 (青紫色 → 無色, v_1 ml). 別に水約 25 ml → 共せんフラスコ (100 ml), 以下同様操作して空試験を行う (v_2 ml).

$$f = \frac{W}{0.003567 \times (v_1 - v_2)}$$

標定-II (銅定量用) 金属銅 (標準試薬) 0.2 g (W g) を正しくはかる + 硫酸 (1+1) 2 ml + 硝酸 (1+1) 10 ml → 加熱分解 → 白煙発生 → 放冷 + 水約 25 ml + アンモニア水 (1+1) 濃青色でアンモニア臭を感じずるまで → アンモニア臭のなくなるまで煮沸 → 冷却 + 酢酸 2 ml + 水 60 ml + よう化カリウム 5 g → 本標準溶液で滴定 → 淡黄色 + でんぶん指示薬約 2 ml → 終点 (青紫色 → 無色, v ml). 次式によって本標準溶液 1 ml に相当する銅量 (Cu mg) を求める.

$$\text{Cu (mg)} = \frac{W}{v} \times 1000$$

N/20 チオ硫酸ナトリウム標準溶液

調製 N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液を水で正しく 2 倍にうすめる.

N/40 チオ硫酸ナトリウム標準溶液

調製 N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液を水で正しく 4 倍にうすめる.

N/50 チオ硫酸ナトリウム標準溶液

調製 N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液を水で正しく 5 倍にうすめる.

N/100 チオ硫酸ナトリウム標準溶液

調製 N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液を水で正しく 10 倍にうすめる.

保存 使用の都度調製する.

N/10 よう素標準溶液 (I 12.69 g/l)

調製 よう化カリウム 40 g + 水 25 ml + よう素 13 g → 溶解 + 水 950 ml.

保存 かつびんに入れ, 暗所に蓄える.

標定-I 本標準溶液 25.0 ml (V ml) → N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定 → 淡黄色 + でんぶん指示薬約 2 ml → 終点 (青紫色 → 無色, v ml).

$$f = \frac{v}{V}$$

標定-II (ひ素定量用) 三酸化ひ素 (亜ひ酸) As_2O_3 (標準試薬) 0.2 g (W g) を正しくはかる + 温水酸化ナトリウム溶液 (20%) 10 ml → 溶解 + PP 指示薬 1 滴 + 硫酸 (1+10) 微酸性まで + 水 150 ml + 炭酸水素ナトリウム 10 g → 冷却 + よう化カリウム溶液 (10%) 3 ml + でんぶん指示薬約 2 ml → 本標準溶液で滴定 → 終点 (赤紫色, v ml). 次式によって本標準溶液 1 ml に相当するひ素量 (As mg) を求める.

$$\text{As (mg)} = \frac{W \times 0.7574}{v} \times 1000$$

N/20 よう素標準溶液

調製 N/10 よう素標準溶液を水で正しく 2 倍にうすめる.

N/50 よう素標準溶液

調製 N/10 よう素標準溶液を水で正しく 5 倍にうすめる.

N/100 よう素標準溶液

調製 N/10 よう素標準溶液を水で正しく 10 倍にうすめる.

保存 使用の都度調製する.

N/10 しゅう酸標準溶液 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.304 g/l)

調製 しゅう酸・2 水塩 6.3 g + 水 1 L.

標定 本標準溶液 25.0 ml (V ml) + 水 200 ml + 硫酸 (1+1) 20 ml → 約 70°C に加温 → N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定 → 終点 (微紅色, v ml).

$$f = \frac{v}{V}$$

N/10 しゅう酸ナトリウム標準溶液 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 6.700 g/l)

調製 しゅう酸ナトリウム (標準試薬) 6.700 g (W g) を正しくはかる + 水で正しく 1000 ml とする.

$$f = \frac{W}{6.700}$$

N/40 しゅう酸ナトリウム標準溶液

調製 N/10 しゅう酸ナトリウム標準溶液を水で正しく 4 倍にうすめる.

N/50 亜ひ酸標準溶液 (As_2O_3 0.9892 g/l)

調製 三酸化ひ素 (亜ひ酸, 標準試薬) 0.9892 g (W g) を正しくはかる + 温水酸化ナトリウム溶液 (20%) 15 ml → 溶解 + PP 指示薬 1, 2 滴 + 硫酸 (1+1) → 紅色 → 無色 + 炭酸水素ナトリウム 1 g + 水で正しく 1000 ml とする.

$$f = \frac{W}{0.9892}$$

標定 (標準試薬以外を使用した場合) N/50 よう素標準溶液 25.0 ml (V ml) + 炭酸水素ナトリウム 2 g + 水 150 ml → 2~3 分間かき混ぜる → 本標準溶液で滴定 → 淡黄色 + でんぶん指示薬約 2 ml → 終点 (青紫色 → 無色, v ml).

$$f = \frac{V}{v}$$

N/100 硫酸第二セリウム標準溶液 [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4.043 g/l, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.326 g/l]

調製 硫酸第二セリウム・4水塩 4g 又は硫酸第二セリウムアンモニウム・2水塩 6.5g + 硫酸 (6+100) 500 ml + 水 500 ml → 濁りがあれば汙過 → 2週間放置.

標定-I 三酸化ひ素 (亜ひ酸) As_2O_3 (標準試薬) 0.2 g (W g) を正しくはかる + 炭酸ナトリウム溶液 (5%) 20 ml → 加温溶解 → 冷却 + 硫酸 (1+5) 25 ml + 水で正しく 100 ml とする → 5.0 ml 分取 + 硫酸 (1+20) 50 ml + 四酸化オスミウム OsO_4 溶液 (0.25%) 3 滴 + フェロイン指示薬 1 ml → 本標準溶液で滴定 → 終点 (赤色 → 無色 ~ 淡青色, v_1 ml). 別に硫酸 (1+20) 50 ml, 以下同様操作して空試験を行う (v_2 ml).

$$f = \frac{W \times \frac{5}{100}}{0.0004946 \times (v_1 - v_2)}$$

標定-II N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 2.0 ml (V ml) + 水 50 ml + りん酸 5 ml + フェロイン指示薬 1 ml → 本標準溶液で滴定 → 終点 (赤色 → 無色 ~ 淡青色, v_1 ml). 別に水 50 ml, 以下同様操作して空試験を行う (v_2 ml).

$$f = \frac{V \times 10}{v_1 - v_2}$$

3) 沈殿滴定用標準溶液

N/10 フェロシアン化カリウム標準溶液 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 21.12 g/l)

調製 フェロシアン化カリウム・3水塩 21.6g + 水 1L.

標定 (亜鉛定量用) 金属亜鉛 (標準試薬) 0.25 g (W g) を正しくはかる + 塩酸 (1+1) 20 ml + 水 100 ml + 塩化アンモニウム 14 g → アンモニア水で中和 (リトマス試験紙, 青色) + 塩酸 5 ml + 水で 200 ml とする → 70~80°C に加温 → 本標準溶液で滴定 → 「終点近くで本試験溶液の 1 滴を → 呈色反応さらに点滴した酢酸ウラニル指示薬 1 滴に混ざる」 → 「」を繰り返して終点 (黄緑色 → 淡かっ色, v_1 ml). 別に水 100 ml, 以下同様操作して空試験を行う (v_2 ml), 次式によって本標準溶液 1 ml に相当する亜鉛量 (Zn g) を求め,

III.12.7 では, この数値を用いて計算する.

$$\text{Zn (g)} = \frac{W}{v_1 - v_2}$$

N/10 硝酸銀標準溶液 (AgNO_3 16.99 g/l)

調製 硝酸銀 17g + 水 1L.

保存 かつ色びんに入れ, 暗所に蓄える.

標定 N/10 塩化ナトリウム標準溶液 25.0 ml (V ml) + 水 50 ml + クロム酸カリウム指示薬 2 ml → 本標準溶液で滴定 → 終点 (微かっ色, v ml).

$$f = \frac{V}{v}$$

N/50 硝酸銀標準溶液

調製 N/10 硝酸銀標準溶液を水で正しく 5 倍にうすめる.

N/10 塩化ナトリウム標準溶液 (NaCl 5.844 g/l)

調製 塩化ナトリウム (標準試薬) 5.844 g (W g) を正しくはかる+水で正しく 1000 ml とする.

$$f = \frac{W}{5.844}$$

N/10 チオシアン酸アンモニウム標準溶液 (NH₄SCN 7.612 g/l)

調製 チオシアン酸アンモニウム 8 g+水 1 l.

標定 N/10 硝酸銀標準溶液 25.0 ml (V ml)+水 25 ml+硫酸第二鉄アンモニウム指示薬 1 ml+硝酸 2 ml→本標準溶液で滴定→終点 (赤かった色, v ml).

$$f = \frac{V}{v}$$

N/20 チオシアン酸アンモニウム標準溶液

調製 N/10 チオシアン酸アンモニウム標準溶液を水で正しく 2 倍にうすめる.

4) キレート滴定用標準溶液

M/10 亜鉛標準溶液 (Zn 6.538 g/l)

調製 金属亜鉛 (標準試薬) 6.538 g (W g) を正しくはかる+水 50 ml+硝酸 25 ml→加熱溶解→冷却+水で正しく 1000 ml とする.

$$f = \frac{W}{6.538}$$

M/50 亜鉛標準溶液 (Zn 1.308 g/l)

調製 金属亜鉛 (標準試薬) 1.308 g (W g) を正しくはかる+水 10 ml+硝酸 (1+1) 10 ml →加熱溶解→冷却+水で正しく 1000 ml とする.

$$f = \frac{W}{1.308}$$

M/100 亜鉛標準溶液

調製 M/10 亜鉛標準溶液を脱塩水で正しく 10 倍にうすめる.

M/10 EDTA 標準溶液 [エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・2水塩 (EDTA・2H₂O) 37.22 g/l]

調製 EDTA・2 水塩 37.5 g+水 1 l.

標定 M/10 亜鉛標準溶液 25.0 ml (V ml)+水 100 ml+緩衝溶液 (pH 10, 塩化アンモニウム 70 g+アンモニア水 570 ml+水で 1 l とする) 2 ml+B.T 指示薬 3 滴→本標準溶液で滴定→終点 (赤色→完全な青色, v ml).

$$f = \frac{V}{v}$$

M/50 EDTA 標準溶液 (EDTA・2H₂O 7.445 g/l)

調製 EDTA・2 水塩 7.5 g+水 1 l.

標定 M/50 亜鉛標準溶液 25.0 ml (V ml)+水 100 ml, 以下 M/10 EDTA 標準溶液に準ずる.

$$f = \frac{V}{v}$$

M/100 EDTA 標準溶液 (EDTA·2H₂O 3.722 g/l)

調製 EDTA·2 水塩 3.8 g+水 1 L.

標定 M/100 亜鉛標準溶液 25.0 ml (V ml)+水 100 ml, 以下 M/10 EDTA 標準溶液に準ずる.

$$f = \frac{V}{v}$$

5) その他の標準溶液

N/100 硝酸トリウム標準溶液 [Th(NO₃)₄·4H₂O 5.521 g/l]

調製 硝酸トリウム・4 水塩 5.5 g+水 1 L.

標定 (ふっ素定量用) 標準ふっ化物イオン原液 (1.0 mg F⁻/ml) 5.0 ml (W mg)+水 15 ml +アリザリンスルホン酸ナトリウム指示薬 1.5 ml+水酸化ナトリウム溶液 (0.02%)→濃紫色+塩酸 (1+400)→無色+緩衝溶液 (pH 3.5) 3 ml+中性アルコール 30 ml→本標準溶液で滴定→終点 (空試験と同じ紅色, v₁ ml). 別に水 20 ml+アリザリンスルホン酸ナトリウム指示薬 1.5 ml, 以下同様操作して本標準溶液 0.1 ml (v₂ ml) を正しく加える→紅色. 次式によって本標準溶液 1 ml に相当するふっ素量 (F g) を求める.

$$F (g) = \frac{W/1000}{v_1 - v_2}$$

硝酸第二水銀標準溶液 [Hg(NO₃)₂·H₂O 2.42 g/l, 0.5 mg Cl⁻/ml]

調製 硝酸第二水銀・1 水塩 2.4 g+硝酸 (1+80) 20 ml+水で 1 l とする.

標定 (塩化物イオン定量用) 標準塩化物イオン原液 (1.0 mg Cl⁻/ml) 50.0 ml (W mg)+水 50 ml+ジフェニルカルバゾン混合指示薬 5 滴+硝酸 (1+100)→青色→青緑色~緑黄色 (pH 約 3.7)→本標準溶液で滴定→終点 (青緑色→灰色~灰紫青色→完全な紫色, v ml). 次式によって本標準溶液 1 ml に相当する塩化物イオン量 (Cl⁻ mg) を求める.

$$Cl^- (mg) = \frac{W}{v}$$

M/20 シアン化ナトリウム標準溶液 (NaCN 2.451 g/l)

調製 シアン化ナトリウム 2.5 g+水 200 ml+イソプロピルアルコールで 1 l とする.

標定 (硫黄定量用) 二硫化炭素で再結晶させた硫黄 0.16 g (W g) を正しくはかる+アセトンで正しく 500 ml とする→100.0 ml 分取+水 20 ml+BCP 指示薬 2, 3 滴→本標準溶液で滴定→終点 (黄色→青紫色→約 50°C で→青紫色, v ml). 次式によって本標準溶液 1 ml に相当する硫黄量 (S mg) を求める.

$$S (mg) = \frac{W \times \frac{100}{500}}{v}$$

ジチゾン四塩化炭素溶液 [ジフェニルチオカルバゾン (略称ジチゾン) 0.1 g/300 ml]

調製 ジチゾン 0.1 g+四塩化炭素^{註1)} 300 ml→沓過 (5 種 A)→沓過→分液漏斗 (1 l) [+アンモニア水 (1+100) 400 ml→振り混ぜ→静置→有機相を捨てる+四塩化炭素 10 ml→振り混ぜ洗浄→静置→有機相を捨てる+四塩化炭素 300 ml+塩酸 (1+10) 水相のジチゾンが黒紫色に析出するまで→振り混ぜ→静置→有機相を別の分液漏斗 (1 l) に

移す]→「 」の操作を繰り返し有機相を別の分液漏斗^{注3)} (500 ml)に移す+水 100 ml →振り混ぜ→静置→有機相 (ジチゾン四塩化炭素溶液)を取る。

保存 かつ色ガラスびん^{注3)} (500 ml)に入れ、亜硫酸水 (飽和) 100 ml で表面を覆い 10°C 以下で蓄える。

標定 標準銀溶液 [100 μg Ag/ml, 標準銀原液 (1.0 mg Ag/ml) を水で正しく 10 倍にうすめる] 1.0 ml→分液漏斗 (30 ml)+水 10 ml+硝酸 (1+2) 2 ml [+本溶液をマイクロビュレット (かつ色) で 0.20 ml→激しく 30 秒間振り混ぜ→有機相黄かつ色→有機相を捨てる]→「 」の操作を繰り返し→有機相緑色で本溶液の滴加総量を求める。

別に標準銀溶液 (100 μg Ag/ml) 1.0 ml (W μg)→分液漏斗 (30 ml)+水 10 ml+硝酸 (1+2) 2 ml+本溶液を前記滴加総量より 0.20~0.30 ml 少なく一度に滴加→激しく 1 分間振り混ぜ→静置→有機相を捨てる+四塩化炭素 1 ml→振り混ぜ洗浄→有機相を捨てる [+本溶液 0.20 ml→激しく 30 秒間振り混ぜ→静置→有機相黄かつ色→有機相を捨てる+四塩化炭素 0.5 ml→振り混ぜ洗浄→有機相を捨てる]→「 」の操作を繰り返し→有機相緑色で終点 (本溶液滴加総量-0.10 ml, v ml), この標定操作を 3 回行いその平均値から、次式によって本溶液 1 ml に相当する銀量 (Ag μg) を求める。

$$\text{Ag}(\mu\text{g}) = \frac{W}{v}$$

- 注 1) ジチゾン数 mg を加え蒸留フラスコ (1 l, ガラスすり合せ) を用いて蒸留し、初めの 50 ml と終りの 100 ml は除き留出したものを使用する。
- 2) すり合せ部分から重金属の溶出があるので酸でよく洗う。うすいジチゾン四塩化炭素溶液をすり合せ部分に滴加したとき、緑色に保たれていなければならない。
- 3) 塩酸又は硝酸などの空びんをよく洗って利用するとよい。

3.2.2 標準原液の調製

標準原液は、吸光度分析、原子吸光分析などで検量線作成に用いる標準溶液の基となるもので、ここでは原則として、含有元素又は酸化物が 1 ml 中に 1.0 mg 含まれるものを 1000 ml 調製する方法を述べる。使用量の少ないもの、保存期間の短いもの、有害なものなどは、目的に応じ、適宜調製量を加減されたい。

記載順は、元素記号のアルファベット順とし、原液に 2 種類あるものは、I、II と区別し、使用箇所を記載した。海水用標準原液は 1 ml 中の含有量をマイクログラム-アトム (μg-at) で表示したが、一般用と異なるので別に述べる。

なお、調製方法の概要を表に示し、詳細を本文に記載した。

標準原液調製方法 (概要)

一般用標準原液 (1.0 mg/ml のもの 1000 ml 調製, その他は * 表示, 調製方法の符号については 3.2.1 参照)

元素又は酸化物	使用試薬	採取量	調製方法
Ag	AgNO ₃	1.575 g	+HNO ₃ (1+9) 100 ml+H ₂ O
Al	Al	1.000 g	+HCl (1+1) 100 ml→加熱溶解→冷却+HCl (1+1) 100 ml+H ₂ O

元素又は酸化物	使用試薬	採取量	調製方法
Al ₂ O ₃	Al	0.5293 g	+HCl (1+1) 40 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ O
As	As ₂ O ₃	1.320 g	+NaOH 溶液 (4%) 20 ml→加熱溶解→冷却+PP 指示薬 1 滴+HCl (1+1)→中和+HCl (1+1) 2 ml+H ₂ O
Au*	Au	0.100 g	+王水 8 ml→加熱溶解 (水浴上)→乾固+HCl 1 ml→乾固+HCl (1+1) 20 ml+H ₂ O→100 ml
B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	1.776 g	+熱水約 200 ml→冷却+H ₂ O
Ba	BaCO ₃	1.437 g	+H ₂ O+HCl (1+1) 100 ml→加熱 (CO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Be-I*	Be	0.100 g	+HCl (1+1) 20 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ O→100 ml
Be-II (0.1 mg)*	BeO	0.1388 g	+K ₂ S ₂ O ₇ 2 g (磁器るつぼ)→融解→冷却+HCl (0.13 N) →500 ml
Bi	Bi	1.000 g	+HNO ₃ (1+1) 30 ml→加熱溶解 (NO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Br ⁻	KBr	1.489 g	+H ₂ O
CN ⁻ *	KCN	1.251 g	+H ₂ O→500 ml, N/10 HgNO ₃ で標定
Ca	CaCO ₃	2.497 g	+HCl (1+1) 100 ml→加熱 (CO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Cd-I	Cd	1.000 g	+HNO ₃ (1+1) 20 ml→加熱溶解→乾固 (水浴上)+HCl 5 ml→乾固→冷却+HCl (1+1) 100 ml+H ₂ O
Cd-II	CdO	1.142 g	+HCl (1+1) 10 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ O
Cl ⁻	NaCl	1.648 g	+H ₂ O
Co	Co	1.000 g	+HNO ₃ 50 ml→加熱溶解 (NO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Cr(III)	Cr	1.000 g	+HCl 50 ml→冷却+H ₂ O
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.829 g	+H ₂ O
Cr ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	1.936 g	+H ₂ O
Cs*	CsCl	0.1267 g	+H ₂ O→100 ml
Cu-I	Cu	1.000 g	+HNO ₃ (1+1) 20 ml→加熱溶解 (NO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Cu-II	Cu	1.000 g	+HNO ₃ (1+2) 20 ml+H ₂ SO ₄ (1+2) 5 ml→加熱溶解→ほとんど乾固→冷却+H ₂ O→冷却+H ₂ O
F ⁻	NaF	2.210 g	+H ₂ O
Fe	Fe	1.000 g	+HCl (1+1) 30 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ O
Fe ₂ O ₃ -I	Fe	0.6994 g	+HNO ₃ (1+1) 30 ml→加熱溶解+H ₂ SO ₄ (1+1) 20 ml→加熱蒸発 (白煙発生まで)→冷却+H ₂ O→冷却+H ₂ O
Fe ₂ O ₃ -II	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	6.039 g	+H ₂ O 50 ml+H ₂ SO ₄ (1+1) 10 ml+H ₂ O
Ge*	GeO ₂	0.1441 g	+Na ₂ CO ₃ 2 g (白金るつぼ)→融解→冷却+H ₂ O+H ₂ SO ₄ (1+1)→微酸性→加熱 (CO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O→100 ml
Hg	HgCl ₂	1.353 g	+H ₂ O+HCl (1+1) 20 ml+H ₂ O
I ⁻	KI	1.308 g	+H ₂ O
In*	In	0.100 g	+HNO ₃ 10 ml→加熱溶解 (NO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O→100 ml
Ir*	Ir	0.100 g	+Na ₂ O ₂ 2g (銀るつぼ)→融解→冷却+H ₂ O+HCl (1+1) →中和+HCl 5 ml→加熱溶解→乾固「+HCl 5 ml→乾固」2 回 +HCl (1+10) 1 ml+H ₂ O 30 ml→濾過→濾・洗液+HCl (1+1) 2 ml+H ₂ O→100 ml
K	KCl	1.907 g	+H ₂ O+HCl (1+1) 20 ml+H ₂ O
K ₂ O	KCl	1.583 g	+H ₂ O+HCl (1+1) 20 ml+H ₂ O

元素又は酸化物	使用試薬	採取量	調製方法
Li*	LiCl	0.6108 g	+HCl (1+1) 2 ml+H ₂ O→100 ml
Li ₂ O*	LiCl	0.2837 g	+H ₂ O→100 ml
Mg	Mg	1.000 g	+HCl (1+1) 20 ml→冷却+H ₂ O
MgO	Mg	0.6031 g	+HCl (1+1) 20 ml→冷却+H ₂ O
Mn-I	Mn	1.000 g	+HCl (1+1) 20 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ O
Mn-II	Mn	1.000 g	+HNO ₃ 20 ml+H ₂ SO ₄ (1+1) 20 ml→加熱溶解 (SO ₃ ↑ 10分間)→冷却+H ₂ O
MnO	Mn	0.7745 g	+HNO ₃ 10 ml+H ₂ SO ₄ (1+1) 20 ml→加熱溶解 (SO ₃ ↑ 10分間)→冷却+H ₂ O
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1.840 g	+H ₂ O
Mo	Mo	1.000 g	+HNO ₃ 50 ml→加熱溶解 (NO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
MoO ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1.227 g	+H ₂ O
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	2.965 g	+H ₂ O
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	1.500 g	+H ₂ O
NO ₃ ⁻	KNO ₃	1.631 g	+H ₂ O
Na	NaCl	2.542 g	+H ₂ O+HCl (1+1) 20 ml+H ₂ O
Na ₂ O	NaCl	1.886 g	+H ₂ O+HCl (1+1) 20 ml+H ₂ O
Nb*	Nb ₂ O ₅	0.1431 g	+K ₂ S ₂ O ₇ 3 g (石英るつぼ)→融解→冷却+H ₂ SO ₄ 15 ml→加温溶解→冷却+H ₂ SO ₄ (1+1) 50 ml+H ₂ O→100 ml
Nb*	Nb ₂ O ₅	0.1431 g	+K ₂ S ₂ O ₇ 3 g (石英るつぼ)→融解→冷却+(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 溶液 (2.5%)→100 ml
Ni-I	Ni	1.000 g	+HNO ₃ (1+1) 100 ml→加熱溶解 (NO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Ni-II	Ni	1.000 g	+HNO ₃ (1+1) 40 ml→加熱溶解+HClO ₄ 10 ml→加熱(白煙発生)→冷却+H ₂ O
Os*	OsO ₄	1.0 g	+NaOH 溶液 (8%) 200 ml+H ₂ O→700 ml, N/40 Na ₂ S ₂ O ₃ 標準溶液で標定
P	KH ₂ PO ₄	4.394 g	+H ₂ O
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	1.433 g	+H ₂ O
P ₂ O ₅	KH ₂ PO ₄	1.917 g	+H ₂ O
Pb-I	Pb	1.000 g	+HNO ₃ (1+2) 100 ml→加熱溶解 (NO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Pb-II	Pb(NO ₃) ₂	1.599 g	+H ₂ O+HNO ₃ 1 ml+H ₂ O
Pd*	Pd	0.100 g	+王水 20 ml→加熱溶解→乾固→冷却[+HCl(1+1) 10 ml→乾固] 3回 +HCl 9 ml+H ₂ O→100 ml
Pt*	Pt	0.100 g	+王水 20 ml→加熱溶解→乾固→冷却[+HCl(1+1) 10 ml→乾固] 3回 +HCl 4 ml+H ₂ O→100 ml
Rb*	RbCl	0.1415 g	+H ₂ O+HCl (1+1) 2 ml+H ₂ O→100 ml
Rh*	Rh	0.100 g	+K ₂ S ₂ O ₇ 1~2 g (石英るつぼ)→融解→冷却+温 H ₂ SO ₄ (1+35)→冷却+H ₂ SO ₄ (1+35)→100 ml
Ru*	RuCl ₃	0.2 g	+HCl 2 ml+H ₂ O 20 ml+HCl 15+H ₂ O→100 ml, 10 ml を分取し, 重量法で標定
SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄	1.814 g	+H ₂ O

元素又は酸化物	使用試薬	採取量	調製方法
Sb*	Sb	0.100 g	+王水 30 ml→加熱溶解→冷却+HCl (1+1)→100 ml
Se	Se	1.000 g	+HNO ₃ 20 ml→加熱溶解→乾固(水浴上)→冷却+H ₂ O
Se	SeO ₂	1.405 g	+H ₂ O
Si*	SiO ₂	0.214 g	+Na ₂ CO ₃ 2 g (白金るつぼ)→融解→冷却+熱 H ₂ O→冷却+H ₂ O→100 ml
SiO ₂	SiO ₂	1.000 g	+Na ₂ CO ₃ 10 g (白金るつぼ)→融解→冷却+熱 H ₂ O→冷却+H ₂ O
Sn-I	Sn	1.000 g	+HCl (1+1) 100 ml→加熱溶解→冷却+HCl (1+1)
Sn-II	Sn	1.000 g	+H ₂ SO ₄ (1+5) 50 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ SO ₄ (1+5)
Sr	SrCO ₃	1.685 g	+HCl (1+1) 100 ml→加熱溶解 (CO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
SrO	SrCO ₃	1.425 g	+HCl (1+1) 100 ml→加熱溶解 (CO ₂ ↑)→冷却+H ₂ O
Ta*	Ta ₂ O ₅	0.1221 g	+K ₂ S ₂ O ₇ 5 g (石英るつぼ)→融解→冷却+(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 溶液 (4%) 75 ml+H ₂ O→100 ml
Te	Te	1.000 g	+HCl 30 ml+HNO ₃ 10 ml→加熱溶解(水浴上)→乾固「+HCl 10 ml→乾固」2回 +HCl 80 ml+H ₂ O
Th*	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	1.5 g	+H ₂ O+HNO ₃ 5 ml+H ₂ O→100 ml, M/100 EDTA 標準溶液で標定後うすめる
Ti	Ti	1.000 g	+HCl (1+1) 50 ml→加温溶解→冷却+HCl (1+1)
TiO ₂ -I	TiO ₂	1.000 g	+K ₂ S ₂ O ₇ 10 g (石英るつぼ又は白金るつぼ)→融解→冷却+H ₂ SO ₄ (1+19) 100 ml→加温溶解 (50°C 以下)→冷却+H ₂ SO ₄ (1+1) 90 ml→冷却→H ₂ O
TiO ₂ -II	TiO ₂	1.000 g	+K ₂ S ₂ O ₇ 10 g (石英るつぼ又は白金るつぼ)→融解→冷却+H ₂ SO ₄ (1+9) 50 ml→加温溶解 (50°C 以下)→冷却+H ₂ SO ₄ (1+9)
U ₃ O ₈	U ₃ O ₈	1.000 g	+HCl 20 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ O
V-I	NH ₄ VO ₃	2.296 g	+温 H ₂ O 200 ml→冷却+HCl (1+1) 50 ml+H ₂ O
V-II	NH ₄ VO ₃	2.296 g	+温 H ₂ O 200 ml→冷却+H ₂ SO ₄ (1+1) 10 ml+H ₂ O
W	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	1.794 g	+H ₂ O
W	WO ₃	1.261 g	+NaOH 溶液 (2%) 100 ml→加温溶解→冷却+H ₂ O
WO ₃	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	1.423 g	+H ₂ O
Zn	Zn	1.000 g	+HCl (1+1) 溶液 20 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ O
Zr	Zr	1.000 g	+(NH ₄) ₂ SO ₄ 10 g+H ₂ SO ₄ 25 ml→加熱溶解→冷却+H ₂ SO ₄ (1+1) 120 ml→冷却+H ₂ O

海水用原液 (1000 ml 調製, 調製方法の符号については 3.2.1 参照)

元素又はイオン ($\mu\text{g-at}$)	使用試薬	採取量	調製方法
NH ₄ ⁺ (10)	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.6607 g	+H ₂ O+クロロホルム 0.2 ml
NO ₂ ⁻ (10)	NaNO ₂	0.6900 g	+H ₂ O
NO ₃ ⁻ (10)	KNO ₃	0.1011 g	+H ₂ O
P (2.0)	KH ₂ PO ₄	0.2722 g	+H ₂ O+クロロホルム 0.2 ml
Si (5.0)	SiO ₂	0.300 g	+Na ₂ CO ₃ 1 g (白金るつぼ)→融解+熱水+NaOH 0.5 g →溶解→冷却+H ₂ O

1) 一般用標準原液の調製

標準銀原液 (1.0 mg Ag/ml)

硝酸銀 AgNO_3 1.575 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+9) 100 ml を加えて溶解し、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。かっ色ガラスびんに入れて保存する。

標準アルミニウム原液 (1.0 mg Al/ml)

金属アルミニウム 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 100 ml を加え、加熱溶解する。冷却後、塩酸 (1+1) 100 ml を加えた後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化アルミニウム原液 (1.0 mg Al_2O_3 /ml)

金属アルミニウム 0.5293 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 40 ml を加え、加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ひ素原液 (1.0 mg As/ml)

三酸化ひ素 (亜ひ酸) As_2O_3 (標準試薬) 1.320 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水酸化ナトリウム溶液 (4%) 20 ml を加えて加熱溶解する。冷却後、フェノールフタレイン指示薬 1 滴を加え、塩酸 (1+1) で中和した後、過剰に 2 ml を加え、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準金原液 (1.0 mg Au/ml)

金 0.100 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、王水 8 ml を加え、水浴上で加熱溶解した後、乾固する。塩酸 1 ml を加え、再び乾固した後、塩酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準三酸化ほう素原液 (1.0 mg B_2O_3 /ml)

ほう酸 H_3BO_3 1.776 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、熱水約 200 ml を加えて溶かし、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準バリウム原液 (1.0 mg Ba/ml)

炭酸バリウム BaCO_3 1.437 g を正しくはかり、ビーカー (500 ml) に入れ、水及び塩酸 (1+1) 100 ml を加えて溶解し、加熱して二酸化炭素を追い出す。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ベリリウム原液-I (1.0 mg Be/ml) VII.1

金属ベリリウム 0.100 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 20 ml を加えて加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ベリリウム原液-II (0.1 mg Be/ml) II.6.5

酸化ベリリウム BeO 0.1388 g を正しくはかり、磁器るつぼ (30 ml) に入れ、ピロ硫酸カリウム約 2 g を加えて融解する。放冷後、塩酸 (0.13 N, 1+107) を加えて溶解し、塩酸 (0.13 N) でメスフラスコ (500 ml) に洗い移し、塩酸 (0.13 N) で定容とする。

標準ビスマス原液 (1.0 mg Bi/ml)

金属ビスマス 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+1) 30 ml を加えて加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準臭化物イオン原液 (1.0 mg Br^- /ml)

臭化カリウム KBr 1.489 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶か

し、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準シアニオン原液 (約 1 mg CN⁻/ml)

シアニ化カリウム KCN 1.251 g をはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かした後、メスフラスコ (500 ml) に入れ、水で定容とする。この溶液は、使用の都度調製する。

シアニオン含有量の求め方 原液 100 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、水酸化ナトリウム溶液 (2%) 1 ml と *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン指示薬 (*p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン 0.01 g をアセトン 50 ml に溶解する) 0.5 ml を加え、N/10 硝酸銀標準溶液で滴定し、黄色から赤色になった点を終点 (*v* ml) とする。次式によってシアニオン含有量 (mg/ml) を算出する。

$$\text{CN}^- (\text{mg}) = 0.05204 \times v$$

標準カルシウム原液 (1.0 mg Ca/ml)

炭酸カルシウム CaCO₃ を 180°C に 1 時間保った後、デシケーター中で放冷する。

この炭酸カルシウム 2.497 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 100 ml を加えて溶解後、煮沸して二酸化炭素を追い出す。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準カドミウム原液-I (1.0 mg Cd/ml) II. 9. 5, V. 4. 24. 1~2, VII. 1

金属カドミウム 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解後、水浴上で蒸発乾固する。放冷後、塩酸 5 ml を加えて再び水浴上で蒸発乾固する。放冷後、塩酸 (1+1) 100 ml と水を加えて溶解し、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準カドミウム原液-II (1.0 mg Cd/ml) V. 1. 40

酸化カドミウム CdO 1.142 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解する。放冷後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準塩化物イオン原液 (1.0 mg Cl⁻/ml)

塩化ナトリウム NaCl (標準試薬) 1.648 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準コバルト原液 (1.0 mg Co/ml)

金属コバルト 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 50 ml を加え、加熱溶解し、二酸化窒素を除去する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準クロム (III) 原液 (1.0 mg Cr/ml)

金属クロム 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 50 ml を加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準クロム (VI) 原液 (1.0 mg Cr/ml)

重クロム酸カリウム K₂Cr₂O₇ (標準試薬) 2.829 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準三二酸化クロム原液 (1.0 mg Cr₂O₃/ml)

重クロム酸カリウム K₂Cr₂O₇ (標準試薬) 1.936 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入

れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準セシウム原液 (1.0 mg Cs/ml)

塩化セシウム CsCl 0.1267 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、水を加えて溶かした後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準銅原液-I (1.0 mg Cu/ml) II.12.5, III.8.15, IV.2.2.1, IV.3.4.3, IV.4.3.4, V.1.37.1~2, V.4.19.1~2, VII.1

金属銅 (標準試薬) 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+1) 20 ml を加えて分解し、加熱して二酸化窒素を除去する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準銅原液-II (1.0 mg Cu/ml) II.12.4.2

金属銅 (標準試薬) 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+2) 20 ml 及び硫酸 (1+2) 5 ml を加え、徐熱溶解後、引き続き加熱してほとんど蒸発乾固する。放冷後、水を加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ふっ化物イオン原液 (1.0 mg F⁻/ml)

ふっ化ナトリウム NaF (標準試薬) 2.210 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準鉄原液 (1.0 mg Fe/ml)

電解鉄 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 30 ml を加え、加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化第二鉄原液 I (1.0 mg Fe₂O₃/ml) III.6.6.2, III.7.7

電解鉄 0.6994 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+1) 30 ml を加えて加熱溶解した後、硫酸 (1+1) 20 ml を加えて加熱し、白煙を発生させる。冷却後、水を注意して加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化第二鉄原液-II (1.0 mg Fe₂O₃/ml) III.2.4.2, III.3.6, III.4.8, III.5.6, III.9.7.2

硫酸第二鉄アンモニウム・24 水塩 Fe₂(SO₄)₃·(NH₄)₂SO₄·24H₂O 6.039 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水約 50 ml 及び硫酸 (1+1) 10 ml を加えて溶解する。メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ゲルマニウム原液 (1.0 mg Ge/ml)

二酸化ゲルマニウム GeO₂ を約 900°C で約 1 時間強熱した後、デンケータ中で放冷する。

この二酸化ゲルマニウム 0.1441 g を正しくはかり、白金るつぼ (30 ml) に入れ、無水炭酸ナトリウム 2 g を加えて混ぜ合わせた後、加熱融解する。放冷後、少量の温水を加えて融成物を溶かし、ビーカー (100 ml) に洗い移す。硫酸 (1+1) を注意しながら加えて微酸性 (リトマス試験紙) とした後、煮沸して二酸化炭素を追い出す。冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準水銀原液 (1.0 mg Hg/ml)

塩化第二水銀 HgCl₂ 1.353 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、塩酸 (1+1) 20 ml を加えた後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準よう化物イオン原液 (1.0 mg I⁻/ml)

よう化カリウム KI を硫酸デシケーター中で一週間乾燥する。

このよう化カリウム 1.308 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準インジウム原液 (1.0 mg In/ml)

金属インジウム 0.100 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、硝酸 10 ml を加えて溶解し、煮沸して二酸化窒素を追い出す。冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準イリジウム原液 (1.0 mg Ir/ml)

金属イリジウム 0.100 g を正しくはかり、銀るつぼ (30 ml) に入れ、過酸化ナトリウム 2 g を加えて混合し、穏やかに加熱融解する。放冷後、るつぼごとビーカー (300 ml) に入れ、水約 50 ml を注意深く加える。激しい反応が終了後、るつぼを取り出し、少量の水及び塩酸 (1+1) で洗浄し、洗液を主液に加える。塩酸で中和後、過剰に 5 ml を加え、水浴上で加熱し、融成物を溶解後、蒸発乾固する。

放冷後、塩酸 5 ml を加え、蒸発乾固する。この操作を 2 回繰り返す。次に塩酸 (1+10) 1 ml と水 30 ml を加えて可溶性塩を溶解し、しばらく放置後、濾紙 (5 種 B, 6 cm) で濾過して塩酸 (1+1000) で洗浄する。濾・洗液を冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、塩酸 (1+1) 2 ml を加え、水で定容とする。

標準カリウム原液 (1.0 mg K/ml)

塩化カリウム KCl を 500~650°C に 40~50 分間保った後、デシケーター中で放冷する。

この塩化カリウム 1.907 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、塩酸 (1+1) 20 ml を加えた後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化カリウム原液 (1.0 mg K₂O/ml)

塩化カリウム KCl を 500~650°C に 40~50 分間保った後、デシケーター中で放冷する。

この塩化カリウム 1.583 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準リチウム原液 (1.0 mg Li/ml)

塩化リチウム LiCl 0.6108 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 2 ml と水を加えて溶解し、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化リチウム原液 (1.0 mg Li₂O/ml)

塩化リチウム LiCl 0.2837 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、水を加えて溶かした後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準マグネシウム原液 (1.0 mg Mg/ml)

金属マグネシウム 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化マグネシウム原液 (1.0 mg MgO/ml)

金属マグネシウム 0.6031 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準マンガン原液-I (1.0 mg Mn/ml) V. 1. 36, V. 4. 26. 1~2, VII. 1

金属マンガン 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 20 ml を

加えて加熱溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準マンガン原液-II (1.0 mg Mn/ml) III. 8. 12, III. 11. 7, V. 4. 26. 1 1)

金属マンガン 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 20 ml 及び硫酸 (1+1) 20 ml を加えて加熱溶解後、加熱を続け、濃厚な白煙を約 10 分間発生させる。冷却後、水約 100 ml を注意して加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化マンガン原液 (1.0 mg MnO/ml)

金属マンガン 0.7745 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 10 ml 及び硫酸 (1+1) 20 ml を加えて加熱溶解後、加熱を続け、濃厚な白煙を約 10 分間発生させる。冷却後、水約 100 ml を注意して加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準モリブデン原液 (1.0 mg Mo/ml)

モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.840 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。使用の都度調製する。

参考 金属モリブデン 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 50 ml を加え、加熱溶解して二酸化窒素を除去し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化モリブデン (VI) 原液 (1.0 mg MoO₃/ml)

モリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.227 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。使用の都度調製する。

標準アンモニウムイオン原液 (1.0 mg NH₄⁺/ml)

塩化アンモニウム NH_4Cl を硫酸デシケーター中で一週間放置する。

この塩化アンモニウム 2.965 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準亜硝酸イオン原液 (1.0 mg NO₂⁻/ml)

亜硝酸ナトリウム NaNO_2 1.500 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。使用の都度調製する。

標準硝酸イオン原液 (1.0 mg NO₃⁻/ml)

硝酸カリウム KNO_3 1.631 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ナトリウム原液 (1.0 mg Na/ml)

塩化ナトリウム NaCl (標準試薬) 2.542 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かした後、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化ナトリウム原液 (1.0 mg Na₂O/ml)

塩化ナトリウム NaCl (標準試薬) 1.886 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かした後、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ニオブ原液 (1.0 mg Nb/ml)

五酸化ニオブ Nb_2O_5 0.1431 g を正しくはかり、石英るつぼ (30 ml) に入れ、ピロ硫酸カリウム 3 g を加えて融解する。放冷後、硫酸 15 ml を加え、注意して加温し、融成物を溶解する。冷却後、硫酸 (1+1) 50 ml を入れたビーカー (100 ml) に水で洗い移し、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

参考 五酸化ニオブのピロ硫酸カリウムによる融成物をしゅう酸アンモニウム溶液 (2.5%) に溶解し、メスフラスコ (100 ml) にしゅう酸アンモニウム溶液 (2.5%) で洗い移し、しゅう酸アンモニウム溶液 (2.5%) で定容とする。

標準ニッケル原液-I (1.0 mg Ni/ml) II. 23.4.2, IV. 2.3, IV. 2.6.3, IV. 3.4.5, VII. 1

金属ニッケル 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+1) 100 ml を加え、加熱溶解し、二酸化窒素を除去する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ニッケル原液-II (1.0 mg Ni/ml) II. 23.5, III. 8.16

金属ニッケル 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+1) 40 ml を加え、加温溶解後、過塩素酸 10 ml を加え、加熱して白煙を発生させる。冷却後、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準オスmium原液 (約 1 mg Os/ml)

四酸化オスmium OsO_4 1.0 g を水酸化ナトリウム溶液 (8%) 200 ml を入れた共せん付三角フラスコ (300 ml) に入れ、よく振り混ぜて溶解する。メスシリンダー (1000 ml) に洗い移し、水で約 700 ml にうすめる。

この溶液のオスmium含有量を次に述べる方法で求める。この溶液 25 ml を三角フラスコ (200 ml) に正しく分取し、硫酸 (1+5) 15 ml とよう化カリウム 2 g を加え、振り混ぜながら、N/40 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、溶液が淡黄色となったときにでんぶん指示薬約 2 ml を加え、滴定を続け、青紫色が完全に消失した点を終点 (v ml) とする。次式によってオスmium含有量 (mg/ml) を求める。

$$\text{Os (mg/ml)} = \frac{1.1888 \times v}{25}$$

標準りん原液 (1.0 mg P/ml)

りん酸二水素カリウム KH_2PO_4 4.394 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準りん酸イオン原液 (1.0 mg PO_4^{3-} /ml)

りん酸二水素カリウム KH_2PO_4 1.433 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準五酸化りん原液 (1.0 mg P_2O_5 /ml)

りん酸二水素カリウム KH_2PO_4 1.917 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準鉛原液-I (1.0 mg Pb/ml) IV. 3.4.4, IV. 4.3.5, V. 4.20.1~2, VII. 1

金属鉛 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硝酸 (1+2) 100 ml を加え、

加熱溶解して二酸化窒素を除去し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準鉛原液-II (1.0 mg Pb/ml) II. 25. 5, V. 1. 38. 1~2

硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1.599 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、硝酸 1 ml を加えた後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準パラジウム原液 (1.0 mg Pd/ml)

金属パラジウム 0.100 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、王水 20 ml を加えて穏やかに加熱溶解後、蒸発乾固する。放冷後、塩酸 (1+1) 10 ml を加え、蒸発乾固する。この操作を 3 回繰り返した後、塩酸 9 ml 及び水少量を加えて溶解後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準白金原液 (1.0 mg Pt/ml)

金属白金 0.100 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、王水 20 ml を加えて穏やかに加熱溶解後、蒸発乾固する。放冷後、塩酸 (1+1) 10 ml を加え、蒸発乾固する。この操作を 3 回繰り返した後、塩酸 4 ml 及び少量の水を加えて溶解後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ルビジウム原液 (1.0 mg Rb/ml)

塩化ルビジウム RbCl 0.1415 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、水を加えて溶かした後、塩酸 (1+1) 2 ml を加え、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ロジウム原液 (1.0 mg Rh/ml)

金属ロジウム 0.100 g を正しくはかり、石英るつぼ (30 ml) に入れ、ピロ硫酸カリウム 1~2 g を加え、融解する。放冷後、温硫酸 (1+35) を加えて融成物を溶解し、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に硫酸 (1+35) で洗い移して定容とする。

標準ルテニウム原液 (1.0 mg Ru/ml)

塩化ルテニウム RuCl_3 0.2 g をはかりビーカー (100 ml) に入れ、塩酸 2 ml と水 20 ml を加えて溶解する。塩酸 15 ml を入れたメスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

この溶液のルテニウム含有量を次に述べる方法で求める。この溶液 10 ml をビーカー (100 ml) に正しく分取し、水を加えて約 50 ml とした後、沸点近くまで加熱する。チオナリドールアルコール溶液 (3%) 3 ml を加え、煮沸し、沈殿を析出、凝集させた後、沓紙 (5 種 B) で沓過し、熱水で十分に洗浄する。沈殿を沓紙ごと磁器るつぼ (20 ml) に入れて低温で灰化後、2 分間強熱し、水素気流中で還元し、放冷後、金属ルテニウムとしてその重量をはかる*。

標準硫酸イオン原液 (1.0 mg SO_4^{2-} /ml)

硫酸カリウム K_2SO_4 を白金るつぼ (30 ml) に取り、800°C に約 1 時間保った後、デシケーター中で放冷する。

この硫酸カリウム 1.814 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準アンチモン原液 (1.0 mg Sb/ml)

金属アンチモン 0.100 g を正しくはかり、ビーカー (100 ml) に入れ、王水 30 ml を加え

* ROGERS, W. J., BEAMISH, F. E. and RUSSELL, D. S. (1940) Determination of ruthenium by thionalide. *Ind. & Eng. Chem. Anal. ed.*, vol. 12, p. 561~563.

て加熱溶解し、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、塩酸 (1+1) で定容とする。

標準セレン原液 (1.0 mg Se/ml)

金属セレン 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (200 ml) に入れ、硝酸 20 ml を加えて加熱溶解後、水浴上で蒸発乾固する。冷却後、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

参考 二酸化セレン SeO_2 を五酸化りんデシケーター中で乾燥する。

この二酸化セレン 1.405 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。1 週間以上保存はできない。

標準けい素原液 (1.0 mg Si/ml)

二酸化けい素 SiO_2 を白金るつぼ (30 ml) に取り、1000~1050°C で1時間強熱後、デシケーター中で放冷する。

この二酸化けい素 0.214 g を正しくはかり、白金るつぼ (30 ml) に入れ、無水炭酸ナトリウム 2 g を加えてよく混合した後、加熱融解する。放冷後、熱水を加えて融成物を溶かし、冷却後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準二酸化けい素原液 (1.0 mg SiO_2 /ml)

二酸化けい素 SiO_2 を白金るつぼ (30 ml) に取り 1000~1050°C で1時間強熱後、デシケーター中で放冷する。

この二酸化けい素 1.000 g を正しくはかり、白金るつぼ (30 ml) に入れ、無水炭酸ナトリウム 10 g と混合した後、加熱融解する。放冷後、熱水を加えて融成物を溶かし、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準すず原液-I (1.0 mg Sn/ml) VII.1

金属すず 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 100 ml を加えて加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に塩酸 (1+1) で洗い移して定容とする。2 週間は安定である。

標準すず原液-II (1.0 mg Sn/ml) II.30.5

金属すず 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硫酸 (1+5) 50 ml を加え、水浴上で加熱して溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に硫酸 (1+5) で洗い移して定容とする。

標準ストロンチウム原液 (1.0 mg Sr/ml)

炭酸ストロンチウム SrCO_3 1.685 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 100 ml を加え、加熱溶解し、二酸化炭素を追い出す。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準酸化ストロンチウム原液 (1.0 mg SrO /ml)

炭酸ストロンチウム SrCO_3 1.425 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 100 ml を加え、加熱溶解し、二酸化炭素を追い出す。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準タンタル原液 (1.0 mg Ta/ml)

五酸化タンタル Ta_2O_5 0.1221 g を正しくはかり、石英るつぼ (30 ml) に入れ、ピロ硫酸カリウム 5 g を加えて融解する。放冷後、しゅう酸アンモニウム溶液 (4%) 75 ml を入れたビーカー (100 ml) にくつぼごと入れ、かき混ぜて融成物を溶解する。るつぼを水洗して取り

出した後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準テルル原液 (1.0 mg Te/ml)

金属テルル 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (500 ml) に入れ、塩酸 30 ml、硝酸 10 ml を加え、水浴上で加熱溶解後、蒸発乾固する。放冷後、塩酸 10 ml を加え、蒸発乾固する。この操作を2回繰り返す、硝酸を完全に追い出す。放冷後、塩酸 80 ml を加えて溶解し、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準トリウム原液 (1.0 mg Th/ml)

硝酸トリウム・4水塩 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g をビーカー (100 ml) に入れ、水を加えて溶かし、硝酸 5 ml を加えた後、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容とする。

この溶液のトリウム含有量を以下に述べる方法で求める。この溶液 10 ml をビーカー (300 ml) に正しく分取し、水で約 100 ml にうすめた後、アスコルビン酸溶液 (10%) 1 ml を加え、アンモニア水 (1+5) を滴加して pH を 2.0 ± 0.2 に調節する。XO 指示薬数滴を加え、M/100 EDTA 標準溶液で滴定し、赤色から黄色となった点を終点 (v ml) とする。次式によってトリウム含有量 (mg/ml) を求める。

$$\text{Th (mg/ml)} = \frac{2.3204 \times v}{10}$$

この結果から、溶液の一定量 (Th として 100 mg) をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、水で定容とする。

標準チタン原液 (1.0 mg Ti/ml)

金属チタン 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 50 ml を加え、加温溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に塩酸 (1+1) で洗い移して定容とする。

標準二酸化チタン原液-I (1.0 mg TiO_2 /ml) III. 1. 6, III. 2. 5. 1~2, III. 6. 11, III. 7. 8

二酸化チタン TiO_2 を磁器るつぼ (30 ml) に取り、1050~1100°C で約1時間加熱した後、デンケーター中で放冷する。

この二酸化チタン 1.000 g を正しくはかり、石英るつぼ又は白金るつぼ (30 ml) に入れ、ピロ硫酸カリウム 10 g を加えて融解する。放冷後、るつぼごとビーカー (300 ml) に入れ、硫酸 (1+19) 100 ml を加え、50°C 以下で加温し、融成物を溶解する。冷却後、るつぼを水洗して取り出し、硫酸 (1+1) 90 ml を加え、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準二酸化チタン原液-II (1.0 mg TiO_2 /ml) III. 8. 11, III. 10. 4. 8

二酸化チタン TiO_2 を磁器るつぼ (30 ml) に取り、1050~1100°C で約1時間加熱した後、デンケーター中で放冷する。

この二酸化チタン 1.000 g を正しくはかり、石英るつぼ又は白金るつぼ (30 ml) に入れ、ピロ硫酸カリウム 10 g を加えて融解する。放冷後、るつぼごとビーカー (300 ml) に入れ、硫酸 (1+9) 50 ml を加え、50°C 以下で加温し、融成物を溶解する。るつぼを硫酸 (1+9) で洗って取り出し、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に硫酸 (1+9) で洗い移して定容とする。

標準八三酸化ウラン原液 (1.0 mg U_3O_8 /ml)

八三酸化ウラン U_3O_8 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 20 ml を

加えて加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準バナジウム原液-I (1.0 mg V/ml) VII.1

メタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 2.296 g を正しくはかり、ビーカー (500 ml) に入れ、温水 200 ml を加えて溶かす。冷却後、塩酸 (1+1) 50 ml を加えた後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準バナジウム原液-II (1.0 mg V/ml) II.34.5, III.8.13, III.11.8

メタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 2.296 g を正しくはかり、ビーカー (500 ml) に入れ、温水 200 ml を加えて溶かす。冷却後、硫酸 (1+1) 10 ml を加えた後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準タングステン原液 (1.0 mg W/ml)

タングステン酸ナトリウム・2水塩 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.794 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

参考 酸化タングステン WO_3 1.261 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水酸化ナトリウム溶液 (2%) 100 ml を加え、加温溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準三酸化タングステン原液 (1.0 mg WO_3 /ml)

タングステン酸ナトリウム・2水塩 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.423 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準亜鉛原液 (1.0 mg Zn/ml)

金属亜鉛 (標準試薬) 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、塩酸 (1+1) 20 ml を加えて加熱溶解する。冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準ジルコニウム原液 (1.0 mg Zr/ml)

金属ジルコニウム 1.000 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、硫酸アンモニウム 10 g と硫酸 25 ml を加え、加熱溶解する。冷却後、硫酸 (1+1) 120 ml を加え、冷却後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

2) 海水用標準原液の調製

標準アンモニウムイオン原液 (10 $\mu\text{g-at/ml}$ =0.140 mg N/ml=0.180 mg NH_4^+ /ml)

硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を硫酸デシケーター中で一昼夜乾燥する。

この硫酸アンモニウム 0.6607 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。クロロホルム 0.2 ml を加えて保存する。

標準亜硝酸イオン原液 (10 $\mu\text{g-at/ml}$ =0.140 mg N/ml=0.460 mg NO_2^- /ml)

亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を硫酸デシケーター中で一昼夜乾燥する。

この亜硝酸ナトリウム 0.6900 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準硝酸イオン原液 (10 $\mu\text{g-at/ml}$ =0.140 mg N/ml=0.620 mg NO_3^- /ml)

硝酸カリウム KNO_3 0.1011 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

標準りん原液 (2.0 $\mu\text{g-at/ml}$ =0.0619 mg P/ml)

りん酸二水素カリウム KH_2PO_4 0.2722 g を正しくはかり、ビーカー (300 ml) に入れ、水を加えて溶かし、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。クロロホルム 0.2 ml を加え、ガラスびん中に保存する。

標準けい素原液 (5.0 $\mu\text{g-at/ml}$ = 0.140 mg Si/ml = 0.300 mg SiO_2/ml)

二酸化けい素 SiO_2 を白金るつぼ (30 ml) に入れ、1000~1050°C で1時間強熱後、デンケーター中で放冷する。

この二酸化けい素 0.300 g を正しくはかり、白金るつぼ (30 ml) に入れ、炭酸ナトリウム 1 g を加えてよく混合した後、加熱融解する。放冷後、ポリエチレンビーカー (300 ml) になるつぼごと入れ、熱水を加えて融成物を溶かした後、水酸化ナトリウム 0.5 g を加えて溶解する。冷却後、白金るつぼを水洗して取り除き、溶液をメスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。

3.2.3 電気伝導率用標準溶液の調製

N/10 塩化カリウム標準溶液 (KCl 7.455 g/l)

調製 塩化カリウム 7.455 g を正しくはかる。20±1°C の水で正しく 1000 ml とする。

N/100 塩化カリウム標準溶液

調製 N/10 塩化カリウム標準溶液を 20±1°C の水で正しく 10 倍にうすめる。

N/1000 塩化カリウム標準溶液

調製 N/100 塩化カリウム標準溶液を 20±1°C の水で正しく 10 倍にうすめる。

3.3 指示薬

3.3.1 中和指示薬

* かつびんに入れて保存

指示薬	略称	変色範囲 (pH)	調製方法
メタニルエロー		赤 1.2~2.3黄	0.1 g + 水 (→100 ml)
チモールブルー (酸性側)	TB	赤 1.2~2.8黄	0.1 g + エチルアルコール (95 vol %) 20 ml + 水 (→100 ml)
m-クレゾールパープル	MCP	赤 1.2~2.8黄	0.1 g + NaOH (0.02 N) 13.6 ml + 水 (→250 ml)
トロペオリン OO		赤 1.3~3.2黄	1.0 g + 水 (→100 ml)
2,6-ジニトロフェノール		無色 2.4~4.0黄	0.1 g + エチルアルコール (95 vol %) 50 ml + 水 (→100 ml)
メチル エロー	ME	赤 2.9~4.0黄	0.1 g + エチルアルコール (95 vol %) 90 ml + 水 (→100 ml)
ブロムフェノールブルー	BPB	黄 3.0~4.6青紫	0.1 g + エチルアルコール (95 vol %) 20 ml + 水 (→100 ml)
メチルオレンジ	MO	赤 3.1~4.4橙黄	0.1 g + 水 (→100 ml)
コンゴレッド		青紫 3.0~5.0赤橙	0.1 g + 水 (→100 ml)
ブロムクレゾールグリーン	BCG	黄 3.8~5.4青	0.04 g + エチルアルコール (95 vol %) 20 ml + 水 (→100 ml)
2,5-ジニトロフェノール		無色 4.0~5.8黄	0.1 g + エチルアルコール (95 vol %) 20 ml + 水 (→100 ml)
メチル レッド	MR	赤 4.2~6.3黄	0.2 g + エチルアルコール (95 vol %) 90 ml + 水 (→100 ml)
p-ニトロフェノール	PNP	無色 5.0~7.6黄	0.2 g + 水 (→100 ml)

指 示 薬	略 称	変色範囲 (pH)	調 製 方 法
ブロムクレゾールパープル	BCP	黄 5.2~6.8青紫	0.05 g+エチルアルコール (95 vol %) 20 ml +水 (→100 ml)
クロルフェノールレッド	CPR	黄 5.0~6.6赤	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 20 ml +水 (→100 ml)
ブロムチモール ブルー	BTB	黄 6.0~7.6青	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 20 ml +水 (→100 ml)
フェノール レッド	PR	黄 6.8~8.4赤	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 20 ml +水 (→100 ml)
ニュートラルレッド		赤 6.8~8.0黄	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 70 ml +水 (→100 ml)*
クレゾールレッド	CR	黄 7.2~8.8赤	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 20 ml +水 (→100 ml)
m-クレゾールパープル	MCP	黄 7.4~9.0紫	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) (→100 ml)
チモールブルー (アルカリ側)	TB	黄 8.0~9.6青	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 20 ml +水 (→100 ml)
フェノールフタレイン	PP	無色 8.3~10.0紅色	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 90 ml +水 (→100 ml)
o-クレゾールフタレイン	OCP	無色 8.2~9.8紅色	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 90 ml +水 (→100 ml)
チモール フタレイン	TP	無色 9.3~10.5青	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 90 ml +水 (→100 ml)
アリザリンエロー GG		黄 10.0~12.0褐黄	0.1 g+水 (→100 ml)
トロペオリンO		黄 11.0~13.0橙褐	0.1 g+水 (→100 ml)
1,3,5-トリニトロベンゼン		無色11.5~14.0橙	0.1 g+エチルアルコール (95 vol %) 70 ml +水 (→100 ml)

3.3.2 混合指示薬

指 示 薬	変色範囲 (pH)	調 製 方 法
メチルオレンジ-キシレンシアンオール FF	3.8 (鉛灰色) (アルカリ性) 緑~灰緑 ~鉛灰~赤褐(酸性)	メチルオレンジ 1g+キシレンシアンオール FF 1.4 g+エチルアルコール (50 vol %) 500 ml
メチルオレンジ-インジゴカルミン	4.1 (鉛灰色) (アルカリ性) 緑~鉛灰 ~紫(酸性)	メチルオレンジ 0.1g+インジゴカルミン 0.25g +水 (→100 ml)
ブロムクレゾールグリーン-メチルエロー	4.2 (黄) (アルカリ性) 青~緑~ 黄~赤(酸性)	ブロムクレゾールグリーン 0.8g+ジメチルエ ロー 0.25g+水 (→100 ml)
メチルオレンジ-キシレンシアンオール FF-フェノールフタレイン	4.2 (鉛灰), 8.8 (鉛灰) (アルカリ性) 紅~紫~ 鉛灰(pH8.8)~緑~灰 緑~鉛灰(pH4.2)~赤 紫~橙赤(酸性)	メチルオレンジ-キシレンシアンオール FF 溶液 10 ml+フェノールフタレイン溶液 (1%) 6 ml
ブロムクレゾールグリーン-メチルレッド (MR 混合)	5.0 (赤紫) (アルカリ性) 緑~赤紫 ~紅(酸性)	ブロムクレゾールグリーン 0.3g+メチルレ ッド 0.2g+エチルアルコール (90 vol %) 400 ml
メチルレッド-メチレンブルー (MR-MB 混合)	5.4 (灰青) (アルカリ性) 緑~灰青 ~赤紫(酸性)	メチルレッド 0.1g+メチレンブルー 0.1g+エ チルアルコール (95 vol %) (→200 ml)
ブロムクレゾールグリーン-クロルフェノールレッド	6.1 (微紫青) (アルカリ性) 青紫~微 紫青~青~青緑~黄緑 (酸性)	ブロムクレゾールグリーン 0.1g+クロルフェ ノールレッド 0.1g+エチルアルコール (90 vol %) 200 ml

指 示 薬	変色範囲 (pH)	調 製 方 法
ニュートラルレッド-ブロムチモールブルー	7.1 (淡紅) (アルカリ性)青~灰緑 ~淡紅~赤紅(酸性)	ニュートラルレッド 0.1g+ブロムチモールブルー 0.1g+エチルアルコール(90 vol %) 200ml
ブロムチモールブルー-フェノールレッド	7.4 (淡紫) (アルカリ性)紫~淡紫 ~暗緑~黄(酸性)	ブロムチモールブルー 0.1g+フェノールレッド 0.1g+エチルアルコール(90 vol %) 50ml +水 (→200 ml)
クレゾールレッド-チモールブルー	8.3 (橙赤) (アルカリ性)紫~橙赤 ~黄(酸性)	クレゾールレッド 0.1g+チモールブルー 0.3g +エチルアルコール(95 vol %) 100 ml+水 (→400 ml)
フェノールフタレイン- α -ナフトールフタレイン	8.9 (淡緑) (アルカリ性)紫~淡緑 ~淡紅(酸性)	フェノールフタレイン 0.15g+ α -ナフトールフタレイン 0.05g+エチルアルコール(95 vol %) 100 ml
チモールブルー-フェノールフタレイン (PP 混合)	9.0 (緑) (アルカリ性)紫~緑~ 黄(酸性)	チモールブルー 0.1g+フェノールフタレイン 0.3g+エチルアルコール(50 vol %) 400 ml
フェノールフタレイン-チモールフタレイン	9.9 (赤) (アルカリ性)紫~赤~ 無色(酸性)	フェノールフタレイン 0.1g+チモールフタレイン 0.1g+エチルアルコール(90 vol %) 200 ml

3.3.3 酸化還元指示薬

* かつ色びんに入れて保存

指 示 薬	変色(電位V) 還元→酸化	調 製 方 法
ジフェニルアミン	無→青紫色(0.76)	1g+硫酸 100 ml*
ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム	無→赤紫色(0.83)	0.25g+水 100 ml
<i>o</i> -フェナントロリン第一鉄錯塩(フェロイン)	赤→淡青色(1.14)	<i>o</i> -フェナントロリン・1水塩 0.49g+硫酸第一鉄 0.23g+水 100 ml
でんぶん	無→青紫色	1g+水約 10 ml→混和→熱水 200 ml 中にかきまぜながら加える→約1分間煮沸→冷却(必要があれば濾過する) 使用の都度作る

3.3.4 沈殿滴定用指示薬

指 示 薬	調 製 方 法
クロム酸カリウム	5g+水 100 ml
硫酸第二鉄アンモニウム	10g+硫酸(1+2) 10 ml+水 90 ml

3.3.5 キレート滴定用指示薬

* かつ色びんに入れて保存

指 示 薬	略 称	調 製 方 法	保 存 性
エリオクロムブラックT	BT	0.2g+トリエタノールアミン 15 ml +エチルアルコール(95 vol %) 5 ml	約1カ年*
2-オキシ-1-(2'-オキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸	NN	1g+硫酸カリウム 50g→乳ばち中で粉砕混合する	長期間保存すると色素濃度は低下するが差し支えない
ピリジルアゾナフトール	PAN	0.1g+エチルアルコール(95 vol %) 100 ml	非常に安定

指 示 薬	略 称	調 製 方 法	保 存 性
ピリジリアゾナフトール-Cu-EDTA 混合	Cu-PAN	ピリジリアゾナフトール 0.1 g + Cu-EDTA 1.3 g + ジオキサン (50 vol %) 100 ml	非常に安定
クレゾールフタレインコンプレキソン	PC	0.1 g + メチルアルコール 100 ml	約 6 カ月
チモールフタレインコンプレキソン	TPC	1 g + 硝酸カリウム 100 g → 乳ばち中で粉砕混合する	非常に安定
カルセイン		0.2 g + 硫酸カリウム 20 g → 乳ばち中で粉砕混合する	約 1 年以内
キシレノールオレンジ	XO	0.1 g + 水 100 ml	3~6 カ月
メチルチモールブルー	MTB	1 g + 硝酸カリウム 100 g → 乳ばち中で粉砕混合する	約 1 カ年
ピロカテコールバイオレット	PV	0.1 g + 水 100 ml	約 6 カ月
ピロガロールレッド	PR	0.05 g + エチルアルコール (50 vol %) 100 ml	非常に安定
クロムアズロール S		0.2 g + 水 100 ml	非常に安定
サリチル酸		2 g + エチルアルコール (95 vol %) 100 ml	非常に安定
スルホサリチル酸		2 g + 水 100 ml	非常に安定
タイロン		2 g + 水 100 ml	非常に安定
ジンコン		0.13 g + 水酸化ナトリウム 溶液 (1 N) 2 ml + 水 (→100 ml)	約 1 週間
アリザリン S		0.1 g + 水 100 ml	
ムレキシド	MX	0.4 g + 硫酸カリウム 100 g → 乳ばち中で粉砕混合する	約 1 カ年
バリアミンブルー B	VBB	1 g + 塩化ナトリウム 100 g → 乳ばち中で粉砕混合する	遮光して保存すれば約 6 カ月*
p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン		0.01 g + アセトン 50 ml	

3.3.6 その他の指示薬

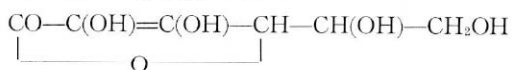
指 示 薬	変 色	調 製 方 法
アリザリンスルホン酸ナトリウム	濃紫~無~紅	0.02 g + 水 (→100 ml)
ジフェニルカルバゾン-ブロムフェノールブルー (ジフェニルカルバゾン混合)	青緑~灰紫青~紫	ジフェニルカルバゾン 0.5 g + ブロムフェノールブルー 0.05 g + キシレンシアノール FF 0.12 g + エチルアルコール (95 vol %) 100 ml

3.4 有機試薬

分析化学に利用される有機試薬には、反応が極めて特異的なもの、選択的なもの、鋭敏なものなどの特長をもったものが多い。ここでは一般に使用している主な有機試薬を取り上げてその性質や用途及び略称などについて記述する。なお極めて通俗的なものは割愛し、容量分析用の指示薬は一括して 3.3 に記載した。

l-アスコルビン酸 (ビタミン C)

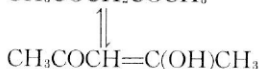
$C_6H_8O_6$ 分子量 176.1



単斜板状又は針状結晶で水によく溶ける。分析試薬としては還元剤として用いられるほか、アルカリ及びよう素滴定における標準物質として用いられる。

アセチルアセトン (ジアセチルメタン, 2-4 ペンタンジオン)

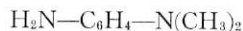
$C_5H_8O_2$ 分子量 100.1



無色可燃性の液体で水に 30°C で 15%, 80°C で 34% 溶ける。希塩酸、エチルアルコール、エーテル、クロロホルムなどによく溶ける。多くの金属と塩を作り、抽出剤として用いられる。

p-アミノジメチルアニリン (N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン)

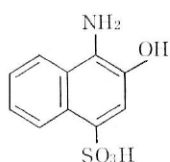
$C_8H_{10}(NH_2)[N(CH_3)_2]$ 分子量 136.2



白色針状結晶で、水、エチルアルコールに溶ける。硫化水素の比色定量に用いられる。

1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸

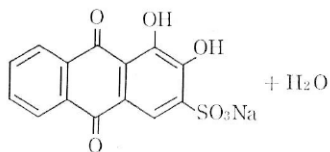
$C_{10}H_9NO_4S$ 分子量 239.3



灰色微針状の結晶で、水、エチルアルコール、エーテル、ベンゼンなどには溶けないが、アルカリに溶ける。還元剤としてけい素、りんの比色定量に用いられる。

アリザリン S (アリザリンスルホン酸ナトリウム)

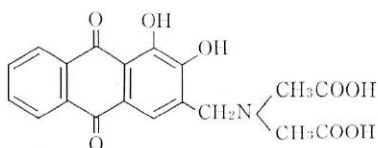
$C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$ 分子量 360.3



黄だいたい色の粉末で水、エチルアルコールに溶ける。アルミニウム、ベリリウム、トリウム、亜鉛などの比色定量に用いられる。

アリザリンコンプレクソン

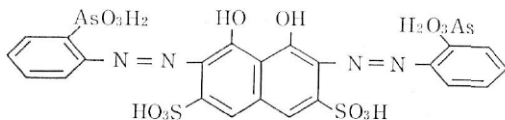
$C_{19}H_{15}NO_8$ 分子量 385.3



黄かった色の粉末で、エチルアルコール、エーテルなどには溶けにくい水には溶け、溶液の pH によって次のように呈色する。すなわち、pH 4.5 以下 黄～黄だいたい色、pH 6～10 赤色、pH 13 以上、青紫色。本試薬はランタン、ふっ素と、1:1:1 の割合で紫色キレートを生じ、ふっ素の比色定量に用いられる。

アルセナゾ-III [2,7-ビス(アゾ-2)-アルソノフェニル-1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸]

$C_{22}H_{18}N_4O_{14}S_2As_2$ 分子量 776.3



暗赤紫色の粉末で、水と弱酸には溶けるが濃鉍酸、飽和食塩水及び有機溶媒には溶けない。トリウムのキレート滴定指示薬、ウラン、トリウム、ジルコニウム、希土類、アルカリ土類元素などの比色試薬として用いられる。

安息香酸

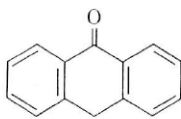
$C_7H_6O_2$ 分子量 122.1

C_6H_5-COOH

無色りん片状又は針状の結晶で、冷水、石油エーテルには難溶であるが、熱水、アセトン、エチルアルコール、エーテルにはよく溶ける。また金属塩の多くは水に溶ける。アルカリ標準溶液の標定などに用いられるほかトリウムの沈殿剤として用いられる。

アントロン

$C_{14}H_{10}O$ 分子量 194.2



無色針状の結晶で熱ベンゼンに溶ける。冷水酸化アルカリ溶液には溶けないが、加熱するとアントラノールになって溶ける。糖の水溶液に硫酸と共に加えると、青緑色を呈し、糖の検出、定量に用いられる。

EGTA [エチレングリコールビス(2-アミノエチルエーテル)-N,N,N',N' 四酢酸]

$C_{14}H_{24}N_2O_{10}$ 分子量 380.4

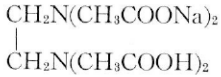


無色の結晶性粉末で水には溶けないが、希アルカリ溶液に溶ける。カルシウムとマグネシウムの共存下でカルシウムと選択的にキレートを作るので、この試薬を併用することによって多

量のカルシウムと共存するマグネシウムを EDTA で直接定量することができる。

EDTA (エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム)

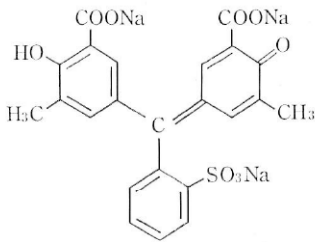
$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ 分子量 372.2



無色の結晶性粉末で水 100 ml に 11 g 溶ける。エチルアルコールやエーテルには溶けない。アルカリ性溶液には四塩基性酸として溶ける。各種金属イオンのキレート滴定試薬として用いられ、特にカルシウム、マグネシウムの定量には不可欠である。また比色用やマスクング剤として用いられるほか、イオン交換樹脂と併用して希土類金属イオンの分離などにも用いられる。

エリオクロムシアニン R

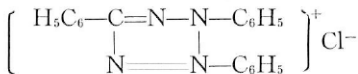
$C_{23}H_{15}O_9SNa_3$ 分子量 536.4



赤かっ色の粉末で水及びエチルアルコールに溶ける。アルミニウム、ふっ素の検出及び比色定量に用いられる。

塩化トリフェニルテトラゾリウム (トリフェニルテトラゾリウムクロリド)

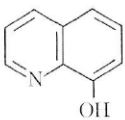
$C_{19}H_{15}ClN_4$ 分子量 334.8



ほとんど無色の針状結晶だが、光にあると黄色に着色する。水、エチルアルコール、アセトンに溶ける。糖を還元して水に不溶性の深赤色色素となる。

オキシシン (8-ヒドロキシキノリン)

C_9H_6NOH 分子量 145.2

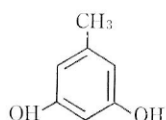


白色の結晶で水、エーテルにはほとんど溶けないが、エチルアルコール、アセトン、クロロホルム、ベンゼン及び鉱酸にはよく溶ける。多くの金属元素と水に不溶性のキレートを作るので、それらの元素の沈殿分離や定量分析などに利用される。例えば、アンモニアアルカリ性溶液ではベリリウム、バリウム、カルシウム、コバルト、鉄(III)、鉛、マグネシウム、水銀、モリブデン、ニッケル、ストロンチウム、すず、チタン、タングステン、ウラン、バナジウム、亜鉛などと、希酢酸性溶液ではアルミニウム、アンチモン、鉄(II, III)、鉛、マンガン、水銀(II)、ニッケル、銀、チタン、ウラン、バナジウム、ジルコニウムなどと、酢酸塩緩衝酢酸酸性溶液ではアルミニウム、ビスマス、カドミウム、コバルト、銅、鉄(III)、ニッケル、マンガン、トリウム、チタ

ン、亜鉛などと、更に酒石酸塩緩衝アンモニアアルカリ性溶液ではカドミウム、銅、マグネシウム、亜鉛などと沈殿を作る。またアルミニウム、ビスマス、コバルト、銅、鉄(III)、マンガ、鉛、ニッケル、バナジウムなどのオキシ塩は、クロロホルムなどで抽出して比色定量に利用することができる。

オルシン (3,5-ジオキシトルエン, オルシノール, 5-メチルレゾルシン)

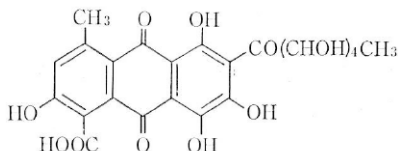
$C_7H_6O_2$ 分子量 124.1



葉片状結晶で、水、エチルアルコール、エーテル、ベンゼンに溶解。クロム(III)の検出に用いられるほか、単糖類の比色定量に用いられる。

カルミン酸 (カーミン酸)

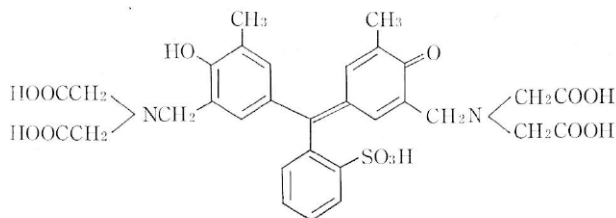
$C_{22}H_{20}O_{13}$ 分子量 492.4



赤色～暗赤色の結晶性粉末で、水、エチルアルコール、ジエチルエーテル、硫酸、水酸化アルカリに溶解、石油エーテル、ベンゼンには溶解しない。アルミニウム、セリウム、鉛、ジルコニウムの検出、及び、ほう素、アルミニウムの比色定量に用いられる。

キシレノールオレンジ (XO)

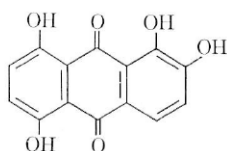
$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$ 分子量 672.7



吸湿性の赤色粉末で、水、エチルアルコールに溶解。金属指示薬及び呈色試薬として、トリウム、ジルコニウムなどの定量に用いられる。

キナリザリン

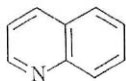
$C_{14}H_6O_6$ 分子量 272.2



赤色～暗赤かっ色の結晶性粉末、水に不溶、エチルアルコールに微溶、酸又はアルカリ水溶液に溶解。金属とも反応するが、ほう素の比色分析に用いる。

キノリン

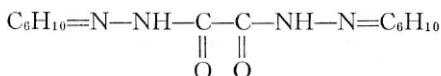
C_9H_7N 分子量 129.2



冷水に難溶だが、熱水、エチルアルコールに溶ける。りんの種類・容量分析に用いる。

キュペラゾン (ビスシクロヘキサノンオキサリルジヒドラゾン, BCOD)

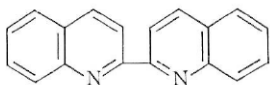
$C_{14}H_{22}N_4O_2$ 分子量 278.4



無色の結晶で、水に難溶だがエチルアルコールに溶ける。銅(II)と反応して青色の錯体を作り、銅の比色定量に用いられる。

クプロイン (2,2'-バイキノリン)

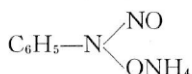
$C_{18}H_{12}N_2$ 分子量 256.3



白色針状結晶で、水に不溶だが有機溶媒に溶ける。銅(I)と選択的に反応して赤色錯塩を生ずる。

クペロン (ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩)

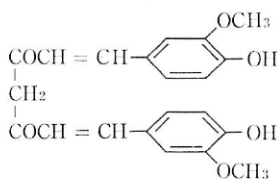
$C_6H_5N(NO)ONH_4$ 分子量 155.2



微黄色の結晶で水及びエチルアルコールに溶ける。種々の金属と難溶性のキレートを作り、アルミニウム、ビスマス、銅、鉄、ガリウム、水銀、モリブデン、ニオブ、すず、タンタル、トリウム、チタン、ウラン、バナジウム、ジルコニウムなどの沈殿分離に用いられる。これらの沈殿はクロロホルムなどの有機溶媒で抽出される。

クルクミン

$C_{21}H_{20}O_6$ 分子量 368.4



黄だいたい色結晶性の粉末で水、エーテルには溶けないが、エチルアルコール、アセトン、酢酸、アルカリ溶液にはよく溶ける。ほう素の比色定量に用いられる。

コリン

$C_5H_{15}NO_2$ 分子量 121.2

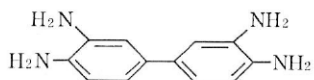


無色の結晶塊で吸収性が強く、無色で粘度の高いアルカリ性溶液となりやすく、空気中から

二酸化炭素を吸収する。エチルアルコールに溶ける。リチウムの沈殿試薬、コバルトの呈色試薬として用いる。

3,3'-ジアミノベンジジン四塩酸塩

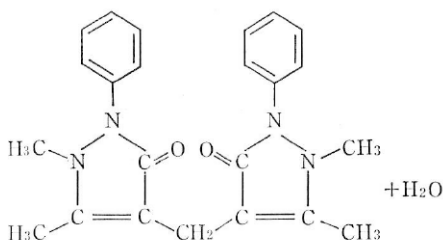
$C_{12}H_{14}N_4 \cdot 4HCl$ 分子量 360.1



無色結晶性の粉末で、水に溶けるが、有機溶媒には溶けない。セレンと濃黄色のキレートを生じ、トルエン、ベンゼンなどで抽出してセレンの比色定量に用いられる。

ジアンチピリルメタン (DAM)

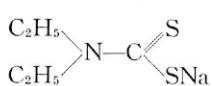
$C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H_2O$ 分子量 406.5



無色の結晶で水には溶けないが、鉍酸及びエチルアルコールにはよく溶ける。チタンと鋭敏に反応して黄色に呈色する。微量のチタンの比色定量に用いられる。

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC)

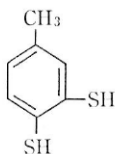
$C_5H_{10}NS_2Na$ 分子量 171.3



白色の結晶で、水、エチルアルコールに溶ける。種々の金属とキレートを作り、四塩化炭素、クロロホルムなどで抽出できる。銅、鉄、バナジウムなどの検出、ビスマス、カドミウム、銅、ニッケル、鉛、パラジウム、バナジウム、亜鉛などの沈殿、抽出及び銅、ビスマスの比色定量などに用いられる。またキレート滴定のマスク剤としても用いられる。

ジチオール (トルエン-3,4-ジチオール, 3,4-ジメルカプトトルエン)

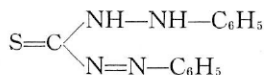
$C_7H_6S_2$ 分子量 156.3



無色の結晶でアルカリ、酢酸アミルに溶ける。多くの重金属と難溶性の錯化合物を作る。すず、モリブデン、タングステンなどの比色定量に用いられる。空気酸化を受け変質しやすいので、チオグリコール酸を添加し、低温で保存して用いる。通常、亜鉛塩として市販されている。

ジチゾン (ジフェニルチオカルバゾン)

$C_{13}H_{12}N_4S$ 分子量 256.3

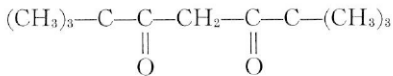


黒紫色結晶性の粉末で、水に溶けないが、エチルアルコールには少し溶け、四塩炭素、クロロホルムにはよく溶けて緑色を呈する。

ジチゾンは多くの金属と錯化合物を作り、溶液の pH によってそれぞれ特有の色を呈するので、カドミウム、コバルト、銅、鉛、水銀、銀、亜鉛などの抽出又は比色定量に用いられる。

ジピバロイルメタン (DPM)

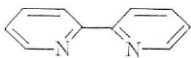
$C_{11}H_{20}O_2$ 分子量 184.2



無色の液体で、類似 β -ジケトンと同様に多くの金属イオンとキレートを生成するほか、アルカリ金属とも反応する。

2,2'-ジピリジル

$C_{10}H_8N_2$ 分子量 156.2



白色の結晶で水にわずかに溶け、エチルアルコール、エーテル、クロロホルム、ベンゼン、石油エーテルなどにはよく溶ける。鉄(II)

の比色定量に用いられる。

ジフェニルアミン

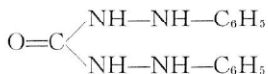
$C_{12}H_{10}NH$ 分子量 169.2



白色又は微灰白色の結晶、又は結晶性粉末で、水には溶けないがエチルアルコールに溶け、ベンゼン、エーテル、酢酸、二硫化炭素などにも溶ける。セリウム、クロム、マンガン、バナジウム、亜鉛、硝酸イオン、亜硝酸イオンなどの検出、バナジウム、硝酸イオン及び亜硝酸イオンの比色定量などに用いられる。

ジフェニルカルバジド

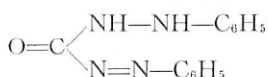
$C_{13}H_{14}N_4O$ 分子量 242.3



白色(徐々に淡紅色に変色)結晶性の粉末で、水にはわずかに溶け、エチルアルコール、アセトン及び酢酸にはよく溶ける。カドミウム、銅、クロム、鉄、水銀、マグネシウム、モリブデン、アルデヒドなどの検出や、クロム、水銀、鉛などの比色定量に用いられる。また、鉄やクロムのクロム酸による滴定の際の指示薬としても用いられる。

ジフェニルカルバゾン

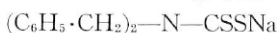
$C_{13}H_{12}N_4O$ 分子量 240.3



赤かった色の結晶性粉末で、水に不溶。エチルアルコール、クロロホルム、ベンゼンに溶ける。カドミウム、クロム、銅、鉄、水銀、モリブデンなどの検出、及び水銀、鉛、亜鉛の比色定量に用いられる。

ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム (DBDTC-Na)

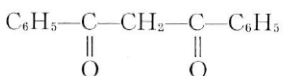
$C_{15}H_{14}NS_2Na$ 分子量 171.3



白色の結晶で、水、アルコールに溶ける。DDTCと同じように種々の金属とキレートを作り、有機溶媒で抽出できる。

ジベンゾイルメタン

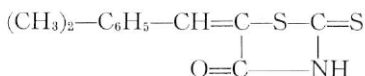
$C_{15}H_{12}O_2$ 分子量 224.3



無色の結晶で、エーテル、クロロホルム、アルカリに溶け、種々の金属とキレートを作る。各種金属イオンの抽出剤として用いられ、特に EDTA を併用するとウランが選択的に抽出される。

p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン (メチルローダニン)

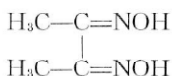
$C_{12}H_{12}N_2OS_2$ 分子量 264.4



赤色針状結晶で、水に不溶。ベンゼン、クロロホルム、ジエチルエーテルに微溶、アセトンにかなり溶ける。金、銀の検出、定量に用いられる。

ジメチルグリオキシム

$C_4H_8N_2O_2$ 分子量 116.1



白色の結晶で水には溶けないが、エチルアルコール、エーテル及び水酸化アルカリに溶ける。ニッケル、銅、コバルト、鉄、パラジウムなどの沈殿分離や比色定量に用いられる。

CyDTA (シクロヘキサン-1,2 ジアミン四酢酸)

$C_{14}H_{22}N_2O_8 \cdot H_2O$ 分子量 364.4

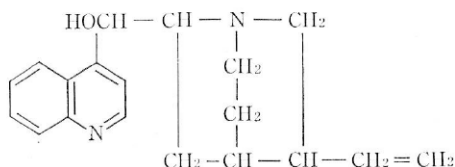


白色結晶性粉末で、水に溶けにくい、アルカリ溶液に溶ける。各種金属とのキレート安定

測定数は特に大きい。また、マスキング剤としても用いられる。

シンコニン

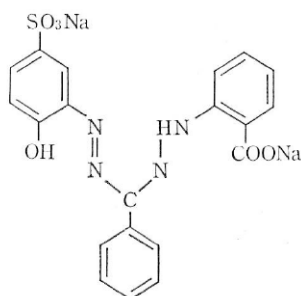
$C_{19}H_{22}N_2O$ 分子量 294.4



白色の結晶で水には難溶であるが、塩酸に溶ける。また、エチルアルコールに約 2%、クロロホルムに約 1% 溶ける。ビスマス、カドミウム、ゲルマニウム、モリブデン、アンチモンなどの検出、タングステンの沈殿分離、ビスマスの比色定量などに用いられる。

ジンコン (2-カルボキシ-2' オキシ, 5' スルホホルマジルベンゼン)

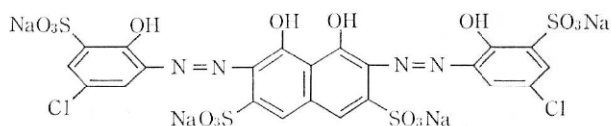
$C_{20}H_{14}N_4O_6SNa$ 分子量 484.4



赤紫色粉末で、水、エチルアルコールに微溶で、銅、亜鉛の吸光光度定量に用いられる。

スルホクロロフェノール S [2,7-ビス(2-ヒドロキシ-3-スルホ-5-クロロフェニルアゾ)-1,8 ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸, 四ナトリウム塩]

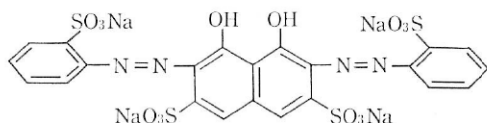
$C_{22}H_{10}N_4O_{16}S_4Na_4Cl_2$ 分子量 877.4



暗紫色の粉末で水には 1% 程度溶解し、酸性溶液は赤色ないし紫色を呈する。ニオブ、ジルコニウム、モリブデンなどと反応して青色のキレートを作る。

スルホナゾ-(III) [4,5 ジヒドロキシ, 3,6-ビス-(*o*-スルホフェニルアゾ)-2,7-ナフタレンジスルホン酸, 四ナトリウム塩]

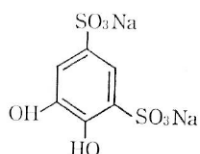
$C_{22}H_{12}N_4O_{14}S_4Na_4$ 分子量 776.6



暗赤紫色の結晶粉末で水によく溶ける。水溶液はバリウム、ストロンチウムと反応して青色となる。

タイロン (4,5-ジオキソベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム, カテコール-3,5-ジスルホン酸ナトリウム)

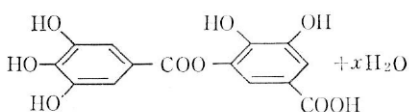
$C_6H_4O_6S_2Na_2$ 分子量 314.2



無色針状の結晶で、有機溶媒には溶けない。鉄、モリブデン、ニオブ、チタンなどの比色定量、アルミニウム、クロム、マンガンなどのマスキング剤として用いられる。

タンニン (タンニン酸, ガロイル没食子酸)

$C_{14}H_{10}O_9 \cdot xH_2O$



白色～黄白色粉末で、水、エチルアルコール、グリセリンに溶け、銀、金、鉄などの検出、銀、クロム、銅、チタン、ニオブ、タンタルなどの沈殿分離に用いられる。

チオグリコール酸 (メルカプト酢酸)

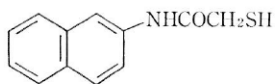
$C_2H_4O_2S$ 分子量 92.1

$HSCH_2COOH$

透明な液体で空気中で酸化される。還元剤として用いられ、また、鉄と反応して赤紫色錯体となるので、鉄の比色定量、マスキングなどに用いられる。

チオナリド (チオグリコール酸-β-ナフタリド)

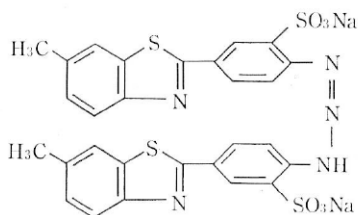
$C_{12}H_{11}NOS$ 分子量 217.3



白色の結晶で、水には溶けず有機溶媒に溶ける。銀、ひ素、ビスマス、カドミウム、銅、水銀などの沈殿分離に用いられる。

チタンイエロー (チタン黄)

$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$ 分子量 695.7



黄かっ色の粉末で、しゃ光保存する。水、エチルアルコールに溶け黄色を呈し、またアルカリ溶液にも溶け赤かっ色を呈する。マグネシウム、ほう素の検出、マグネシウムの比色定量に用いられる。

テトラフェニルほう素ナトリウム

$C_{24}H_{20}BNa$ 分子量 342.2

$[(C_6H_5)_4B]Na$

白色の結晶で、水、アセトンには非常に溶けやすく、エーテルにも溶ける。カリウム、ルビジウム、水銀、タリウム、アンモニウムイオンと難溶性の沈殿を作る。特にカリウムの沈殿試薬として優れている。

トリエタノールアミン (2,2'-トリオキシエチルアミン)

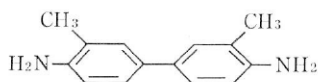
$C_6H_{15}NO_3$ 分子量 149.2

$(HOCH_2CH_2)_3N$

無色粘性の液体でアンモニア臭がある。強アルカリ性溶液中で3価の金属イオンと安定なキレートを生じ、マスクング剤として用いられる。

o-トリジン (2,2'-ジメチルベンジジン)

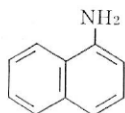
$C_{14}H_{16}N_2$ 分子量 212.3



白色又は微紅色の結晶性粉末で、水にはわずかししか溶けないが、エチルアルコール、エーテル及び希酸に溶ける。遊離塩素の比色定量に用いられる。

α -ナフチルアミン

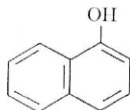
$C_{10}H_9N$ 分子量 143.2



白色の結晶性粉末で水に溶けないが、エチルアルコール、エーテルに溶ける。亜硝酸塩の比色定量に用いられる。

α -ナフトール

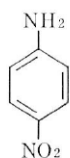
$C_{10}H_8O$ 分子量 144.2



無色柱状の結晶で水には難溶であるが、エーテル、エチルアルコール、クロロホルム、ベンゼン、アルカリ溶液などにはよく溶ける。ニオブ、タングステン、チタンなどの検出や硝酸塩の比色定量に用いられる。

p-ニトロアニリン

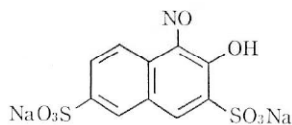
$C_6H_6N_2O_2$ 分子量 138.1



黄金色の板状、又は針状結晶でエーテルによく溶け、エチルアルコール、クロロホルムにも溶ける。フェノールのペーパークロマトグラフ用指示薬として用いられる。

ニトロソ R 塩

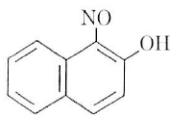
$C_{10}H_8NO_8SNa_2$ 分子量 377.3



黄金色結晶で水に溶け、エチルアルコールに微溶である。
コバルトの比色定量に用いられる。

α -ニトロソ- β -ナフトール

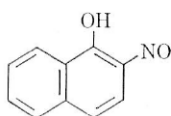
$C_{10}H_7NO_2$ 分子量 173.2



黄かっ色針状の結晶で水に微溶、エチルアルコール、酢酸に溶ける。
コバルト、銅の重量分析、比色定量に用いられる。

β -ニトロソ- α -ナフトール

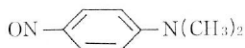
$C_{10}H_7NO_2$ 分子量 173.2



黄色の針状結晶で、メチルアルコール、エチルアルコール、酢酸、アセトンにはよく溶けるが、エーテル、ベンゼン、クロロホルム、二硫化炭素などには難溶で水には溶けない。ジルコニウム、コバルトの検出及びコバルトの比色定量に用いられる。

p-ニトロソジメチルアニリン

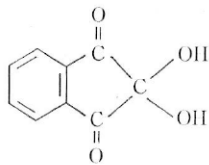
$C_8H_{10}N_2O$ 分子量 150.2



緑色の結晶性粉末で水に不溶、エチルアルコール、エチルエーテルに溶ける。白金族元素（白金、パラジウム、ルテニウム）の検出、比色定量に用いられる。

ニンヒドリン

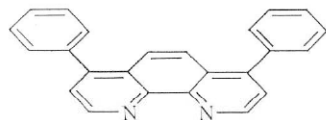
$C_9H_6O_4$ 分子量 178.1



無色柱状の結晶で、アミノ酸と反応して赤紫色を呈するのでアミノ酸の検出に用いられる。

バソフェナントロリン (4-7 ジフェニール, 1,10 フェナントロリン)

$C_{24}H_{16}N_2$ 分子量 332.4



無色粉末性針状結晶、水に不溶、エチルアルコールに溶け、鉄(II)と特異的に赤色錯塩を生ずる。

馬尿酸

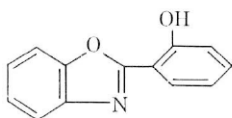
$C_9H_9NO_3$ 分子量 179.2

$C_6H_5CONH-CH_2COOH$

白色の結晶性粉末で、冷水に微溶だが熱水、熱エチルアルコールに溶ける。炭素、水素、窒素の元素分析の標準物質として用いられる。

2-(*o*-ヒドロキシフェニール)ベンゾオキサゾール

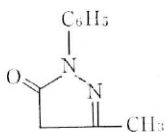
$C_{13}H_9NO_2$ 分子量 211.2



淡赤色の針状結晶で水に不溶、エチルアルコールに溶け青色のけい光を、酢酸に溶け赤紫色のけい光を発する。カドミウム、銅の定量に用いる。

ピラゾン (3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾン)

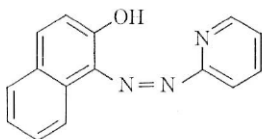
$C_{10}H_{10}N_2O$ 分子量 174.2



無色柱状の結晶で、熱エチルアルコール、ピリジン、クロロホルムに溶けるがエーテル、冷水などには難溶である。少量の2倍体を加えてピリジンに溶解し、シアンの比色定量に用いる。

1-ピリジル, 2-アゾナフトール (α -PAN)

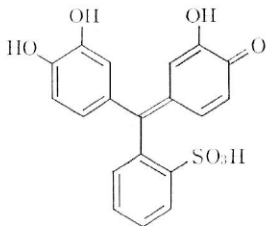
$C_{15}H_{11}N_3O$ 分子量 249.3



赤だいたい色の針状結晶で水には溶けず、有機溶媒に溶ける。金属指示薬及びコバルト、銅、インジウム、ニッケル、ウランなどの比色定量に用いられる。

ピロカテコールバイオレット (PV)

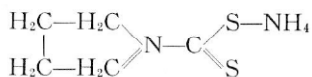
$C_{19}H_{14}O_7S$ 分子量 386.4



吸湿性の暗赤色結晶で、水に溶け、金属指示薬として用いられる。ビスマス、カドミウム、すず、コバルト、銅、マグネシウムなどの検出及び比色定量に用いられる。

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)

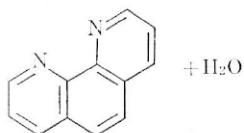
$C_5H_{12}N_2S_2$ 分子量 164.3



カドミウム，コバルト，ビスマス，モリブデンなどの抽出剤として用いられる。

o-フェナントロリン

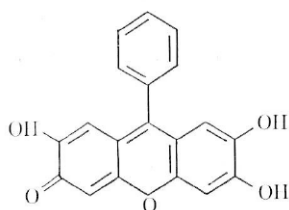
$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ 分子量 198.2



白色の結晶で水には溶けないが，アルコールに溶ける．鉄(II)と特異的に水溶性の赤色キレートを作るので鉄の比色定量に用いられる。

フェニルフルオロン (2,3,7-トリオキシ-9-フェニル-6-フルオロン)

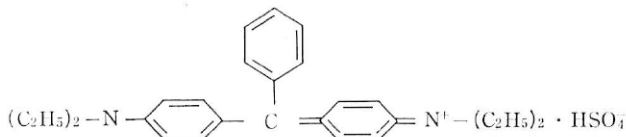
$C_{19}H_{12}O_5$ 分子量 320.3



赤色の結晶で水には溶けない．エチアルコールに難溶だが酸を加えると溶ける．ゲルマニウムの沈殿分離，ゲルマニウムとすずの比色定量に用いられる。

ブリリアントグリーン

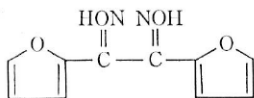
$C_{27}H_{34}N_2O_4S$ 分子量 482.6



光沢のある黄銅色の微結晶で水に溶ける．タンタル，バリウムなどの比色定量に用いられる。

α -フリルジオキシム

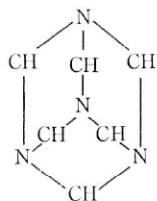
$C_{10}H_8O_4N_2$ 分子量 220.2



白色針状の結晶で，冷水，ベンゼンには不溶であるが，エチルアルコール，エーテルにはよく溶ける．ニッケルと不溶性のキレートを作り，ニッケルの比色などに用いられる。

ヘキサミン (ヘキサメチレンテトラミン)

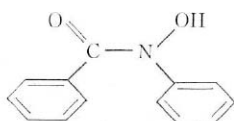
$C_6H_{12}N_4$ 分子量 140.2



白色斜方晶系結晶で $230^{\circ}C$ 以上で昇華する．水，クロロホルム，アルコールに溶けるが，四塩化炭素，アセトン，ベンゼン，エーテルなどには難溶である．マグネシウム，カルシウム，リチウム，モリブデン，銀，マンガン，ニッケル，コバルト，水銀などの検出，ビスマス，銅の重量分析などに用いられる。

N-ベンズイル-N-フェニールヒドロキシルアミン (BPHA)

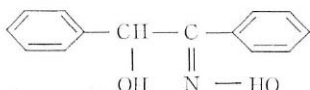
$C_{13}H_{11}NO_2$ 分子量 213.2



無色針状結晶で水に不溶，エチルアルコール，ベンゼンに溶ける．バナジウムの比色定量に用いられる．

α -ベンゾインオキシム (クブロン)

$C_{14}H_{13}NO_2$ 分子量 227.3



淡黄色結晶で，水に溶け，アセトン，アンモニア水，エーテル，エチルアルコールに溶ける．銅，モリブデン，タングステンの検出，沈殿定量に用いられる．しゃ光保存を

必要とする．

ポリエチレンオキシド

$[-CH_2CH_2O-]_n$ 分子量 200~450万

重合条件によって分子量 200~450 万の範囲のものが得られ，液体からろう状の固体まで種々の性質のものが得られる．化学分析では表面活性の性質を利用して，コロイド状沈殿の凝集剤として用いられる．

ホルムアルドキシム

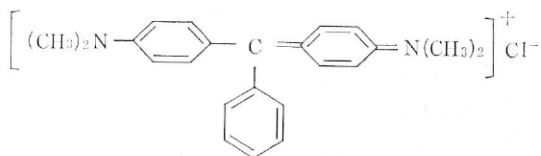
CH_3NO 分子量 45.0

$H_2C=N-OH$

無色の液体で室温で徐々に重合して不溶性のトリホルムオキシムとなる．実際は塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) に 1/20 容のホルマリン溶液を加えて試薬溶液を作成する．この溶液は低温で安定である．マンガן，ニッケル，銅などの検出，比色定量に用いられる．

マラカイトグリーン

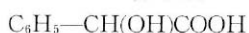
$C_{23}H_{25}N_2Cl$ 分子量 364.9



光沢のある青緑色結晶で，水，エチルアルコールに溶ける．タングステンの検出・定量に用いられる．

マンデル酸

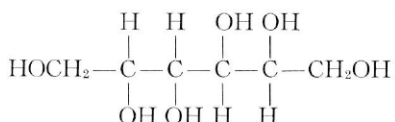
$C_8H_8O_3$ 分子量 152.2



白色結晶粉末で、水、エチルアルコールに溶ける。ジルコニウムの重量分析に用いられる。

マンニト

$C_6H_{14}O_6$ 分子量 182.2



白色針状の結晶で、水、エチルアルコールに溶ける。ほう素の検出、滴定及びほう素、ゲルマニウムの比色定量に用いられる。

メジチルオキシド (4-メチル, 3-ペンテン, 2-オン)

$C_6H_{10}O$ 分子量 98.2



沸点 130~131°C の液体で、トリウムなどの抽出剤として用いられる。

メチルイソブチルケトン (MIBK, 4-メチル, 2-ペンタノン)

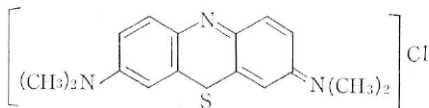
$C_6H_{12}O$ 分子量 100.2



無色の液体で水にわずかに溶け、エチルアルコール、エーテル、ベンゼンには任意の割合で混合する。種々の金属の抽出剤として用いられる。

メチレンブルー

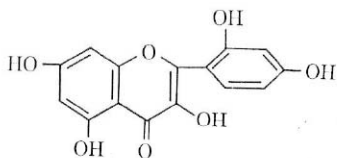
$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ 分子量 373.9



暗緑色光沢のある結晶で、水、クロロホルム、エチルアルコールに溶け、酸化還元による変色が、酸化性還元性イオンの分析に利用される。ほう素、タンタルの比色に用いられる。

モリン

$C_{15}H_{10}O_7$ 分子量 302.2



光輝ある無色の針状結晶で、水には難溶であるがエチルアルコール、酢酸に溶ける。多くの金属と反応して緑色けい光を発する。ベリリウム、アルミニウムの検出と定量に用いられるほか、ガリウム、インジウムなどの EDTA 滴定の指示薬としても用いられる。

らく酸

$C_4H_8O_2$ 分子量 88.1

$CH_3CH_2CH_2COOH$

油状の液体で、水、エチルアルコール、エーテルに溶ける。カドミウムの抽出に用いられる。

りん酸トリブチル (TBP)

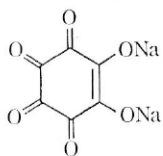
$C_{12}H_{27}O_4P$ 分子量 266.3

$[CH_3(CH_2)_3O]_3PO$

無色の液体で有機溶媒によく溶け、そのまま又はケロシン溶液として多くの金属の抽出剤に用いられる。

ロジゾン酸ナトリウム

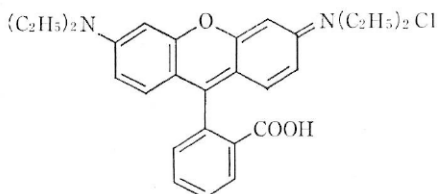
$C_6O_6Na_2$ 分子量 214.0



紫黒色針状結晶で、水に溶け、エチルアルコールには不溶である。また、多くの金属と着色沈殿を生ずる。バリウム、鉛、すず、ストロンチウム、硫酸イオンの検出、定量に用いられる。

ローダミン B (テトラエチルローダミン)

$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ 分子量 479.0



緑色結晶、又は赤紫色粉末で、水、エタノールによく溶けるが、酸、アルカリには、わずかしかならない。金、ビスマス、コバルト、水銀、マンガンなどの検出、アンチモンの沈殿分離、及びアンチモン、タングステンの比色定量に用いられる。

4. 標準溶液の相当量

過マンガン酸カリウム

$\frac{N}{10}$ KMnO₄ 3.1607 g/l

1 ml = 5.585 mg Fe

7.185	"	FeO	
7.985	"	Fe ₂ O ₃	
7.718	"	Fe ₃ O ₄	
11.997	"	FeS ₂	
11.586	"	FeCO ₃	
1.648	"	Mn	ボルハード法
2.128	"	MnO	"
2.608	"	MnO ₂	"
3.448	"	MnCO ₃	"
2.747	"	Mn	しゅう酸法
3.547	"	MnO	"
4.347	"	MnO ₂	"
5.747	"	MnCO ₃	"
1.099	"	Mn	ピスマス酸法
1.419	"	MnO	"
1.739	"	MnO ₂	"
2.299	"	MnCO ₃	"
2.004	"	Ca	
2.804	"	CaO	
3.904	"	CaF ₂	
1.900	"	F	
4.790	"	Ti	
7.990	"	TiO ₂	
3.198	"	Mo	
4.798	"	MoO ₃	
5.335	"	MoS ₂	
1.698	"	V	Zn アマルガム還元法
3.031	"	V ₂ O ₅	"
5.094	"	V	FeSO ₄ , SO ₂ 還元法
9.094	"	V ₂ O ₅	"
6.088	"	Sb	
7.287	"	Sb ₂ O ₃	
1.733	"	Cr	

1 ml = 2.533 mg Cr₂O₃

3.731	"	FeO-Cr ₂ O ₃	
10.360	"	Pb	
11.963	"	PbS	
11.901	"	U	
10.449	"	Bi	
11.649	"	Bi ₂ O ₃	
12.854	"	Bi ₂ S ₃	
14.012	"	Ce	H ₂ O ₂ 法
17.212	"	CeO ₂	"
3.948	"	Se	
5.548	"	SeO ₂	
6.380	"	Te	
7.980	"	TeO ₂	
10.218	"	Tl	
5.801	"	Th	Th(C ₂ O ₄) ₂ 法
6.601	"	ThO ₂	"
6.700	"	(COONa) ₂	
6.303	"	(COOH) ₂ ·2H ₂ O	
7.106	"	(COONH ₄) ₂ ·H ₂ O	

重クロム酸カリウム

$\frac{N}{10}$ K₂Cr₂O₇ 4.9031 g/l

各相当量は KMnO₄ と同様であって KMnO₄ に比べて次のような利点を有する。

HCl 溶液で滴定できる。

有機物に対し KMnO₄ より鈍感である。

長期間の貯蔵に堪える。

基準物質として検定せず使用できる。

硫酸第一鉄及び硫酸第一鉄アンモニウム

$\frac{N}{10}$ FeSO₄·7H₂O 27.8011 g/l

$\frac{N}{10}$ Fe(NH₄)₂·(SO₄)₂·6H₂O 39.2130 g/l

1 ml = 1.733 mg Cr

2.533 " Cr₂O₃

1 ml = 3.731 mg FeO-Cr₂O₃

- 1.099 " Mn
- 1.419 " MnO
- 1.739 " MnO₂
- 2.299 " MnCO₃
- 5.094 " Vアジド法
- 9.094 " V₂O₅ "

チオ硫酸ナトリウム及びよう素

$\frac{N}{10}$ Na₂S₂O₃·5H₂O24.8174 g/l

$\frac{N}{10}$ I12.690 g/l

1 ml = 0.800 mg O

- 3.545 " Cl
- 7.990 " BrKI 法
- 1.733 " Cr
- 2.533 " Cr₂O₃
- 4.903 " K₂Cr₂O₇
- 1.099 " Mn
- 1.739 " MnO₂
- 3.161 " KMnO₄
- 2.747 " Mnベンゼン法
- 4.347 " MnO₂ "
- 6.355 " Cu
- 7.155 " Cu₂O
- 9.561 " CuS
- 7.958 " Cu₂S
- 18.351 " CuFeS₂
- 6.907 " Pb
- 7.975 " PbS
- 4.578 " BaBaCrO₄ 法
- 7.780 " BaSO₄ "
- 6.578 " BaCO₃ "
- 5.934 " Sn
- 7.534 " SnO₂
- 1.498 " AsSnCl₂ 還元法
- 3.746 " As蒸留法, H₂S 分離法
- 4.946 " As₂O₃ " "
- 6.151 " As₂S₃ " "
- 6.088 " Sb
- 7.287 " Sb₂O₃
- 8.492 " Sb₂S₃

1 ml = 4.755 mg Os

- 6.355 " OsO₄
- 5.585 " Feモール氏ヨード法
- 7.185 " FeO "
- 7.985 " Fe₂O₃ "
- 7.718 " Fe₃O₄ "
- 11.997 " FeS₂ "
- 11.586 " FeCO₃ "
- 1.974 " Se
- 2.774 " SeO₂
- 1.069 " SBaCrO₄ 法
- 3.269 " H₂SO₄ "
- 7.780 " BaSO₄ "
- 1.603 " SH₂S 発生法
- 3.190 " TeSnCl₂ 法
- 3.990 " TeO₂ "
- 10.218 " Tl
- 5.094 " VKBr 蒸留法
- 9.094 " V₂O₅ "
- 2.547 " VKI 蒸留法
- 4.547 " V₂O₃ "
- 1.704 " H₂S
- 1.701 " H₂O₂
- 3.203 " SO₂
- 4.904 " H₂SO₄
- 3.567 " KIO₃
- 2.042 " KClO₃
- 2.783 " KBrO₃
- 6.349 " CaOCl₂
- 21.195 " Fe(CN)₆
- 32.925 " K₃Fe(CN)₆

硫酸, 硝酸, 塩酸

$\frac{N}{10}$ H₂SO₄4.9037 g/l

$\frac{N}{10}$ HNO₃6.3013 g/l

$\frac{N}{10}$ HCl3.6461 g/l

1 ml = 3.910 mg K

- 4.710 " K₂O
- 5.611 " KOH
- 2.299 " Na

1 ml = 3.099 mg Na₂O

4.000	"	NaOH
0.694	"	Li
1.494	"	Li ₂ O
2.395	"	LiOH
10.061	"	Na ₂ B ₄ O ₇
19.068	"	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O
2.004	"	Ca
2.804	"	CaO
5.004	"	CaCO ₃
1.215	"	Mg
2.015	"	MgO
4.216	"	MgCO ₃
4.381	"	Sr
5.181	"	SrO
7.381	"	SrCO ₃
6.867	"	Ba
7.666	"	BaO
8.567	"	Ba(OH) ₂
9.867	"	BaCO ₃

水酸化ナトリウム

$$\frac{N}{10} \text{NaOH} \dots\dots\dots 3.9997 \text{ g/l}$$

1 ml = 6.183 mg H₃BO₃

5.030	"	Na ₂ B ₄ O ₇
9.543	"	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O
1.900	"	F
2.001	"	HF
3.904	"	CaF ₂
0.135	"	P
0.309	"	P ₂ O ₅
9.192	"	W
11.592	"	WO ₃
1.401	"	N
1.703	"	NH ₃
1.603	"	S

燃焼法

硝酸銀

$$\frac{N}{10} \text{AgNO}_3 \dots\dots\dots 16.9873 \text{ g/l (10.7868 g} \cdot \text{Ag/l)}$$

1 ml = 2.935 mg Ni

3.735	"	NiO
-------	---	-----

1 ml = 4.538 mg NiS

2.497	"	As
3.297	"	As ₂ O ₃
4.100	"	As ₂ S ₃
7.612	"	NH ₄ CNS
9.718	"	KCNS
13.023	"	KCN
3.545	"	Cl
14.332	"	AgCl
3.910	"	K
7.455	"	KCl
4.710	"	K ₂ O
2.299	"	Na
5.844	"	NaCl
3.099	"	Na ₂ O
0.694	"	Li
4.239	"	LiCl
1.494	"	Li ₂ O
4.381	"	Sr
5.181	"	SrO
7.381	"	SrCO ₃
7.990	"	Br
3.545	"	Cl
12.690	"	I
1.900	"	F

PbClF 法

チオシアン化カリウム及び

チオシアン化アンモニウム

$$\frac{N}{10} \text{KCNS} \dots\dots\dots 9.7176 \text{ g/l}$$

$$\frac{N}{10} \text{NH}_4\text{CNS} \dots\dots\dots 7.6116 \text{ g/l}$$

1 ml = 10.787 mg Ag

16.987	"	AgNO ₃
14.331	"	AgCl
10.030	"	Hg
11.632	"	HgS
2.497	"	As
3.297	"	As ₂ O ₃
4.100	"	As ₂ S ₃
7.990	"	Br
12.690	"	I

Ag₃AsO₄
"
"
ボルハード法
"

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

濃度 各相当量 (1 ml)	M/100 EDTA...3.722 g/l	M/50 EDTA...7.445 g/l	M/40 EDTA...9.306 g/l
Al	0.2698 mg	0.5396 mg	0.6745 mg
Al ₂ O ₃	0.5098 "	1.0196 "	1.2745 "
Ba	1.3733 "	2.7466 "	3.4332 "
BaO	1.5333 "	3.0666 "	3.8332 "
BaCO ₃	1.9734 "	3.9468 "	4.9335 "
BaSO ₄	2.3339 "	4.6678 "	5.8347 "
Bi	2.0898 "	4.1796 "	5.2245 "
Ca	0.4008 "	0.8016 "	1.0020 "
CaO	0.5608 "	1.1216 "	1.4020 "
CaCO ₃	1.0009 "	2.0018 "	2.5022 "
CaSO ₄	1.3614 "	2.7228 "	3.4034 "
Cd	1.1241 "	2.2482 "	2.8102 "
Co	0.5893 "	1.1787 "	1.4733 "
Cu	0.6355 "	1.2709 "	1.5886 "
Fe	0.5585 "	1.1169 "	1.3962 "
FeO	0.7185 "	1.4369 "	1.7962 "
Fe ₂ O ₃	0.7985 "	1.5969 "	1.9962 "
Fe ₃ O ₄	0.7718 "	1.5436 "	1.9295 "
Mg	0.2430 "	0.4861 "	0.6076 "
MgO	0.4030 "	0.8061 "	1.0076 "
MgCO ₃	0.8431 "	1.6863 "	2.1079 "
Mn	0.5494 "	1.0988 "	1.3734 "
MnO	0.7094 "	1.4187 "	1.7734 "
MnCO ₃	1.1495 "	2.2989 "	2.8737 "
MnO ₂	0.8694 "	1.7387 "	2.1734 "
Ni	0.5870 "	1.1740 "	1.4675 "
NiO	0.7470 "	1.4940 "	1.8675 "
Pb	2.0720 "	4.1440 "	5.1800 "
Sr	0.8762 "	1.7524 "	2.1905 "
SrO	1.0362 "	2.0724 "	2.5905 "
SrCO ₃	1.4763 "	2.9526 "	3.6907 "
Th	2.3204 "	4.6408 "	5.8010 "
ThO ₂	2.6404 "	5.2807 "	6.6009 "
Zn	0.6538 "	1.3076 "	1.6345 "
ZnO	0.8138 "	1.6276 "	2.0345 "

5. 元素と化合物相互間の換算係数表

$A \times A' = B, B \times B' = A$ A, B はそれぞれの化学式に相当する重量を表す

A'	A	B	B'	A'	A	B	B'
				8.8198	B	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.1134
				1.7763	B_2O_3	H_3BO_3	0.5630
1.3287	Ag	AgCl	0.7526	2.7390	B_2O_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.3651
1.5748	Ag	AgNO_3	0.6350				
1.0742	Ag	Ag_2O	0.9310			Ba	
1.1486	Ag	Ag_2S	0.8706	1.4370	Ba	BaCO_3	0.6959
0.2474	AgCl	Cl	4.0426	1.5163	Ba	BaCl_2	0.6595
0.4078	AgCl	NaCl	2.4523	1.8446	Ba	BaCrO_4	0.5421
0.8437	AgNO_3	AgCl	1.1853	1.1165	Ba	BaO	0.8957
				1.6995	Ba	BaSO_4	0.5884
				0.8455	BaSO_4	BaCO_3	1.1827
1.8895	Al	Al_2O_3	0.5293	0.8922	BaSO_4	BaCl_2	1.1208
4.5198	Al	AlPO_4	0.2213	0.6570	BaSO_4	BaO	1.5221
17.5816	Al	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.0569	0.8220	BaCrO_4	BaCl_2	1.2165
				0.6053	BaCrO_4	BaO	1.6522
						Be	
1.3203	As	As_2O_3	0.7574	7.6527	Be	BeCO_3	0.1306
1.5339	As	As_2O_5	0.6520	2.7753	Be	BeO	0.3603
1.6419	As	As_2S_3	0.6091	10.6505	Be	$\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.0939
2.0698	As	As_2S_5	0.4831				
2.0718	As	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	0.4827			Bi	
1.1617	As_2O_3	As_2O_5	0.8608	1.1148	Bi	Bi_2O_3	0.8970
1.2435	As_2O_3	As_2S_3	0.8042	1.2462	Bi	BiOCl	0.8024
1.5676	As_2O_3	As_2S_3	0.6379	1.2301	Bi	Bi_2S_3	0.8129
1.5692	As_2O_3	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	0.6373	1.1178	Bi_2O_3	BiOCl	0.8946
1.3507	As_2O_5	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	0.7404	1.1034	Bi_2O_3	Bi_2S_3	0.9063
						Br	
1.5400	Au	AuCl_3	0.6494	2.3500	Br	AgBr	0.4255
2.0910	Au	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.4783	1.0126	Br	HBr	0.9875
				1.3500	Br	Ag	0.7408
				1.7937	Br	AgCl	0.5575
3.2201	B	B_2O_3	0.3106	0.1001	Br	O	9.9884
5.7199	B	H_3BO_3	0.1748				

<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>
		C		1.6485	Cl	NaCl	0.6066
				3.0426	Cl	Ag	0.3287
3.6641	C	CO ₂	0.2729	0.6485	Cl	Na	1.5421
4.9962	C	CO ₃	0.2002	0.2544	AgCl	HCl	3.9308
16.4299	C	BaCO ₃	0.0609	0.5202	AgCl	KCl	1.9224
8.3331	C	CaCO ₃	0.1200	0.4078	AgCl	NaCl	2.4523
4.6690	C	CaO	0.2142				
2.5028	CN	KCN	0.3996			Co	
1.3635	CO ₂	CO ₃	0.7334	1.2715	Co	CoO	0.7865
4.4840	CO ₂	BaCO ₃	0.2230	1.3620	Co	Co ₃ O ₄	0.7342
2.2743	CO ₂	CaCO ₃	0.4397	1.0712	CoO	Co ₃ O ₄	0.9336
1.2743	CO ₂	CaO	0.7848				
		Ca				Cr	
				1.4616	Cr	Cr ₂ O ₃	0.6842
2.4972	Ca	CaCO ₃	0.4004	1.9231	Cr	CrO ₃	0.5200
3.1961	Ca	CaC ₂ O ₄	0.3129	4.8722	Cr	BaCrO ₄	0.2053
1.9480	Ca	CaF ₂	0.5133	3.7347	Cr	K ₂ CrO ₄	0.2678
1.3992	Ca	CaO	0.7147	6.2158	Cr	PbCrO ₄	0.1609
3.3967	Ca	CaSO ₄	0.2944	2.8289	Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.3535
0.4397	CaCO ₃	CO ₂	2.2742	1.3158	Cr ₂ O ₃	CrO ₃	0.7600
1.1089	CaCO ₃	CaCl ₂	0.9018	1.3045	K ₂ CrO ₄	BaCrO ₄	0.7666
0.5603	CaCO ₃	CaO	1.7848				
1.3602	CaCO ₃	CaSO ₄	0.7352			Cs	
1.9791	CaO	CaCl ₂	0.5053	1.2668	Cs	CsCl	0.7894
2.4276	CaO	CaSO ₄	0.4119	1.0602	Cs	Cs ₂ O	0.9432
0.7848	CaO	CO ₂	1.2742	2.5342	Cs	Cs ₂ PtCl ₆	0.3946
1.7144	CaSO ₄	BaSO ₄	0.5833	2.0006	CsCl	Cs ₂ PtCl ₆	0.4999
				2.3903	Cs ₂ O	Cs ₂ PtCl ₆	0.4184
		Cd					
1.1423	Cd	CdO	0.8754			Cu	
1.2852	Cd	CdS	0.7781	1.1259	Cu	Cu ₂ O	0.8882
				1.2518	Cu	CuO	0.7989
		Ce		1.2523	Cu	Cu ₂ S	0.7986
1.1713	Ce	Ce ₂ O ₃	0.8538	3.9291	Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.2545
1.2284	Ce	CeO ₂	0.8141	1.1118	Cu ₂ O	CuO	0.8994
1.0487	Ce ₂ O ₃	CeO ₂	0.9535	1.1122	Cu ₂ O	Cu ₂ S	0.8991
				1.0004	CuO	Cu ₂ S	0.9996
		Cl		1.2019	CuO	CuS	0.8320
4.0426	Cl	AgCl	0.2474	3.1388	CuO	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.3186
1.0284	Cl	HCl	0.9724	1.2014	Cu ₂ S	CuS	0.8323
2.1028	Cl	KCl	0.4756	3.1376	Cu ₂ S	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.3187

<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>
				1.0742	HgO	HgS	0.9310
		F					
2.0548	F	CaF ₂	0.4867		I		
1.0531	F	HF	0.9496	1.8500	I	AgI	0.5405
1.9513	HF	CaF ₂	0.5125	1.0079	I	HI	0.9921
		Fe		1.1294	I	AgCl	0.8855
1.2865	Fe	FeO	0.7773	1.8354	HI	AgI	0.5448
1.4297	Fe	Fe ₂ O ₃	0.6994		In		
1.3820	Fe	Fe ₃ O ₄	0.7236	1.2090	In	In ₂ O ₃	0.8271
1.5741	Fe	FeS	0.6353		K		
2.1481	Fe	FeS ₂	0.4655				
4.9781	Fe	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.2009	1.9068	K	KCl	0.5244
1.1113	FeO	Fe ₂ O ₃	0.8998	3.5436	K	KClO ₄	0.2822
1.0742	FeO	Fe ₃ O ₄	0.9309	1.2046	K	K ₂ O	0.8302
0.9660	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	1.0346	6.2152	K	K ₂ PtCl ₆	0.1609
1.5025	Fe ₂ O ₃	FeS ₂	0.6656	0.3184	K ₂ CO ₃	CO ₂	3.1403
8.9723	Fe ₂ O ₃	(NH ₄) ₂ ·Fe(SO ₄) ₂ ·24H ₂ O	0.1115	1.8584	KCl	KClO ₄	0.5381
		Ga		0.6318	KCl	K ₂ O	1.5829
1.3442	Ga	Ga ₂ O ₃	0.7439	3.2595	KCl	K ₂ PtCl ₆	0.3068
		Ge		1.9224	KCl	AgCl	0.5202
1.4408	Ge	GeO ₂	0.6941	2.9418	K ₂ O	KClO ₄	0.3399
		H		1.4672	K ₂ O	K ₂ CO ₃	0.6816
36.1751	H	HCl	0.0276	5.1595	K ₂ O	K ₂ PtCl ₆	0.1938
8.9370	H	H ₂ O	0.1119		La		
48.6524	H	H ₂ SO ₄	0.0206	1.1728	La	La ₂ O ₃	0.8527
		Hf		0.6642	LaCl ₃	La ₂ O ₃	1.5056
1.1793	Hf	HfO ₂	0.8480		Li		
		Hg		5.3228	Li	Li ₂ CO ₃	0.1879
1.1767	Hg	Hg ₂ Cl ₂	0.8498	6.1078	Li	LiCl	0.1637
1.3535	Hg	HgCl ₂	0.7388	2.1525	Li	Li ₂ O	0.4646
1.0399	Hg	Hg ₂ O	0.9617	7.9196	Li	Li ₂ SO ₄	0.1263
1.0798	Hg	HgO	0.9261	2.8375	Li ₂ O	LiCl	0.3524
1.1598	Hg	HgS	0.8622	3.6792	Li ₂ O	Li ₂ SO ₄	0.2718
1.0384	Hg ₂ O	HgO	0.9631		Mg		
1.1154	Hg ₂ O	HgS	0.8966	3.4690	Mg	MgCO ₃	0.2883
				1.6583	Mg	MgO	0.6030
				4.5783	Mg	Mg ₃ P ₂ O ₇	0.2184

<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>
1.0919	MgO	CO ₂	0.9158	1.9428	NH ₄	NH ₄ OH	0.5147
2.0919	MgO	MgCO ₃	0.4781	3.6626	NH ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.2730
2.7609	MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.3622				
0.5220	MgCO ₃	CO ₂	1.9158				
						Na	
				2.5421	Na	NaCl	0.3934
				1.3480	Na	Na ₂ O	0.7418
1.2912	Mn	MnO	0.7745	0.9068	NaCl	Na ₂ CO ₃	1.1028
1.3883	Mn	Mn ₃ O ₄	0.7203	0.5303	NaCl	Na ₂ O	1.8859
1.4368	Mn	Mn ₂ O ₃	0.6960	1.1440	Na ₂ O	Cl	0.8741
1.5825	Mn	MnO ₂	0.6319				
1.5836	Mn	MnS	0.6315			Nb	
2.2278	MnO	KMnO ₄	0.4489	1.4305	Nb	Nb ₂ O ₅	0.6990
1.0752	MnO	Mn ₃ O ₄	0.9301				
1.1128	MnO	Mn ₂ O ₃	0.8987			Ni	
1.2255	MnO	MnO ₂	0.8160	1.2726	Ni	NiO	0.7858
1.2264	MnO	MnS	0.8154				
1.1399	Mn ₃ O ₄	MnO ₂	0.8773			Os	
1.1013	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	0.9080	1.3365	Os	OsO ₄	0.7482
						P	
1.5003	Mo	MoO ₃	0.6665	2.2914	P	P ₂ O ₅	0.4364
1.6683	Mo	MoS ₂	0.5994	3.0662	P	PO ₄	0.3261
1.8402	Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.5434	3.5926	P	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.2783
1.2266	MoO ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.8153	1.9174	P ₂ O ₅	KH ₂ PO ₄	0.5215
1.1120	MoO ₃	MoS ₂	0.8993	1.5679	P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	0.6378
				1.0001	P ₂ O ₅	Na ₂ HPO ₄	0.9999
						Pb	
1.2159	N	NH ₃	0.8225	1.5598	Pb	PbCrO ₄	0.6411
3.8190	N	NH ₄ Cl	0.2619	1.0772	Pb	PbO	0.9283
4.7168	N	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.2120	1.1544	Pb	PbO ₂	0.8662
3.2845	N	NO ₂	0.3045	1.1547	Pb	PbS	0.8660
4.4268	N	NO ₃	0.2259	1.4636	Pb	PbSO ₄	0.6833
4.4982	N	HNO ₃	0.2223	1.4480	PbO	PbCrO ₄	0.6906
3.6408	NH ₃	NO ₃	0.2747	1.0717	PbO	PbO ₂	0.9331
1.4997	NO ₂	NaN ₂ O ₂	0.6668	1.0720	PbO	PbS	0.9329
1.6306	NO ₃	KNO ₃	0.6133	1.3587	PbO	PbSO ₄	0.7360
				1.3512	PbO ₂	PbCrO ₄	0.7401
				1.2678	PbO ₂	PbSO ₄	0.7888
0.7765	NH ₄	N	1.2878	1.3508	PbS	PbCrO ₄	0.7403
2.9654	NH ₄	NH ₄ Cl	0.3372	1.2675	PbS	PbSO ₄	0.7890

<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>
		Pt				Sn	
2.6548	Pt	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	0.3767	1.1348	Sn	SnO	0.8812
				1.2696	Sn	SnO ₂	0.7877
		Rb		1.5402	Sn	SnS ₂	0.6493
1.4148	Rb	RbCl	0.7068	0.8938	SnO ₂	SnO	1.1188
3.3857	Rb	Rb ₂ PtCl ₆	0.2954			Sr	
2.3931	RbCl	Rb ₂ PtCl ₆	0.4179	1.6849	Sr	SrCO ₃	0.5935
1.2937	Rb ₂ O	RbCl	0.7730	1.1826	Sr	SrO	0.8456
3.0960	Rb ₂ O	Rb ₂ PtCl ₆	0.3230	2.0963	Sr	SrSO ₄	0.4770
		S		1.4247	SrO	SrCO ₃	0.7019
1.9981	S	SO ₂	0.5005	1.7726	SrO	SrSO ₄	0.5641
2.4971	S	SO ₃	0.4005			Ta	
2.9962	S	SO ₄	0.3338	1.2211	Ta	Ta ₂ O ₅	0.8190
7.2797	S	BaSO ₄	0.1374			Te	
1.0629	S	H ₂ S	0.9408			Th	
1.2498	SO ₂	SO ₃	0.8002	1.2508	Te	TeO ₂	0.7995
1.4995	SO ₂	SO ₄	0.6669			Ti	
3.6433	SO ₂	BaSO ₄	0.2745			Th	
2.9152	SO ₃	BaSO ₄	0.3430	1.1379	Th	ThO ₂	0.8788
2.4297	SO ₄	BaSO ₄	0.4116			Ti	
2.3797	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	0.4202	1.6680	Ti	TiO ₂	0.5995
		Sb				Tl	
1.1971	Sb	Sb ₂ O ₃	0.8353	1.1735	Tl	TlCl	0.8522
1.3285	Sb	Sb ₂ O ₅	0.7527	1.0391	Tl	Tl ₂ O	0.9623
1.3950	Sb	Sb ₂ S ₃	0.7169	1.1174	Tl	Tl ₂ O ₃	0.8949
1.6583	Sb	Sb ₂ S ₅	0.6030			U	
1.1098	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅	0.9011	1.1344	U	UO ₂	0.8815
1.1653	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ S ₃	0.8582	1.2017	U	UO ₃	0.8322
1.3853	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ S ₅	0.7219	1.1792	U	U ₃ O ₈	0.8480
1.0500	Sb ₂ O ₅	Sb ₂ S ₃	0.9524	1.0395	UO ₂	U ₃ O ₈	0.9620
1.2482	Sb ₂ O ₅	Sb ₂ S ₅	0.8011	0.9814	UO ₃	U ₃ O ₈	1.0190
		Se				V	
1.4053	Se	SeO ₂	0.7116	1.6282	V	VO ₂	0.6142
		Si		1.7852	V	V ₂ O ₅	0.5602
2.1393	Si	SiO ₂	0.4674				

<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>A'</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	
1.2611	W	W	WO ₃	0.7930	1.2447	Zn	ZnO	0.8034
					1.4904	Zn	ZnS	0.6710
					4.3986	Zn	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.2274
					1.5408	ZnO	ZnCO ₃	0.6490
					1.1974	ZnO	ZnS	0.8352
1.2699	Y	Y	Y ₂ O ₃	0.7874	Zr			
					1.3508	Zr	ZrO ₂	0.7403
1.9179	Zn	Zn	ZnCO ₃	0.5214				

6. 乾燥剤の吸収能力

数種の乾燥剤の吸収能力を次に示す.

乾燥剤の吸収能力

乾燥剤	式	空気 1 l 中に残存する水 (30°C) mg
五酸化りん	P ₂ O ₅	0.000025
酸化バリウム	BaO	0.0007
濃硫酸	H ₂ SO ₄	0.002
過塩素酸マグネシウム	Mg(ClO ₄) ₂	0.0005
酸化カルシウム	CaO	0.003
硫酸カルシウム	CaSO ₄ ·1/2 H ₂ O	0.005
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	0.005
水酸化カリウム (棒状)	KOH	0.014
シリカゲル	SiO ₂ · <i>x</i> H ₂ O	0.03
水酸化ナトリウム	NaOH	0.80
塩化カルシウム (工業用)	CaCl ₂	1.25

7. ふるいの規格 (細目網)

JIS Z 8801 の細目網ふるいの規格を次に示す. 比較のため, 米国のタイラー及び ASTM ふるいの番号, 孔目寸法も記載した.

ふるいの規格 (細目網ふるい)

JIS ふるい (日本)			タイラーふるい (米国)		ASTM ふるい (米国)	
呼び寸法 (μm)	孔眼寸法 (mm)	針 金 径 (mm)	メッシュ	孔眼寸法 (mm)	番 号	孔眼寸法 (mm)
5 660	5.66	1.600	3 $\frac{1}{2}$	5.613	3 $\frac{1}{2}$	5.66
4 760	4.76	1.290	4	4.699	4	4.76
4 000	4.00	1.080	5	3.962	5	4.00
3 360	3.36	0.870	6	3.327	6	3.36
2 830	2.83	0.800	7	2.794	7	2.83
2 380	2.38	0.800	8	2.362	8	2.38
2 000	2.00	0.760	10	1.981	10	2.00
1 680	1.68	0.740	12	1.651	12	1.68
1 410	1.41	0.710	14	1.397	14	1.41
1 190	1.19	0.620	16	1.168	16	1.19
1 000	1.00	0.590	18	0.991	18	1.10
840	0.84	0.430	20	0.833	20	0.84
710	0.71	0.350	24	0.701	25	0.71
590	0.59	0.320	28	0.589	30	0.59
500	0.50	0.290	32	0.495	35	0.50
420	0.42	0.290	35	0.417	40	0.42
350	0.35	0.260	42	0.351	45	0.35
297	0.297	0.232	48	0.295	50	0.297
250	0.250	0.212	60	0.246	60	0.250
210	0.210	0.181	65	0.208	70	0.210
177	0.177	0.141	80	0.175	80	0.177
149	0.149	0.105	100	0.147	100	0.149
125	0.125	0.087	115	0.124	120	0.125
105	0.105	0.070	150	0.104	140	0.105
88	0.088	0.061	170	0.088	170	0.088
74	0.074	0.053	200	0.074	200	0.074
62	0.062	0.040	250	0.061	230	0.062
53	0.053	0.038	270	0.053	270	0.053
44	0.044	0.034	325	0.043	325	0.044
			400	0.037	400	0.037

8. 各元素のイオン半径

イオン性化合物では、イオンの大きさは、その化合物がどういう結晶格子構造をとるかを決める重要な因子となる。

SHANNON と PREWITT が実測値に基づいて整理した値[†]を次に示す。

イオン半径 (Å)†

イオン	<i>n</i>	<i>r</i>	イオン	<i>n</i>	<i>r</i>	イオン	<i>n</i>	<i>r</i>	イオン	<i>n</i>	<i>r</i>	イオン	<i>n</i>	<i>r</i>			
I A 族			Eu ³⁺	6	1.09	Ta ⁵⁺	8	0.83	Fe ³⁺ h	6	0.79	Hg ⁺	3	1.11	N ⁵⁺	6	0.25*
H ⁺	6	1.94*	Gd ³⁺	6	1.08	VIA 族			Co ²⁺ l	6	0.79	Hg ²⁺	4	1.10	P ³⁻	6	1.98*
Li ⁺	4	0.73	Dy ³⁺	6	1.05		h	6	0.88	h	6	0.88		6	1.16	P ⁵⁺	4
	6	0.88	Lu ³⁺	6	0.99	Cr ²⁺ l	6	0.87	Co ³⁺ l	6	0.67	III B 族			As ³⁻	6	2.08*
Na ⁺	4	1.13	Ac ³⁺	6	1.30*	h	6	0.96	h	6	0.75		B ³⁺	3	0.16	As ⁵⁺	4
	6	1.16	Th ⁴⁺	6	1.14	Cr ³⁺	6	0.76	Ni ²⁺	6	0.84		4	0.26		6	0.64
K ⁺	6	1.52	U ³⁺	6	1.20	Cr ⁴⁺	4	0.58	Ni ³⁺ l	6	0.70	Al ³⁺	4	0.53	Sb ³⁺	6	2.31*
	8	1.65	U ⁴⁺	8	1.14		6	0.69	h	6	0.74		6	0.67	Sb ⁵⁺	6	0.75
Rb ⁺	6	1.63	U ⁵⁺	4	0.62	Cr ⁶⁺	4	0.44	Ru ³⁺	6	0.82	Ga ³⁺	4	0.61	Bi ³⁺	6	1.16
	8	1.74		6	0.89	Mo ³⁺	6	0.81	Ru ⁴⁺	6	0.76		6	0.76		8	1.25
Cs ⁺	6	1.84	Pu ³⁺	6	1.14	Mo ⁴⁺	6	0.79	Rh ³⁺	6	0.81		6	0.93	Bi ⁵⁺	6	0.86*
	12	2.02	Pu ⁴⁺	6	0.94	Mo ⁶⁺	4	0.56	Rh ⁴⁺	6	0.76	In ³⁺	6	0.93			
							6	0.74	Pd ²⁺	4s	0.78		8	1.06			
II A 族			IV A 族			W ⁴⁺	6	0.79		6	1.00	Tl ⁺	6	1.64	VIB 族		
Be ²⁺	3	0.31	Ti ²⁺	6	1.00	W ⁵⁺	4	0.55	Pd ³⁺	6	0.90	Tl ³⁺	6	1.20	O ²⁻	3	1.22
	4	0.41	Ti ³⁺	6	0.81		6	0.72	Pd ⁴⁺	6	0.76				4	1.24	
Mg ²⁺	4	0.63	Ti ⁴⁺	6	0.75	VII A 族			Os ⁴⁺	6	0.77	IV B 族				6	1.26
	6	0.86	Zr ⁴⁺	6	0.86		Mn ²⁺ l	6	0.81	Ir ³⁺	6		0.87	C ⁴⁻	6	2.46*	
Ca ²⁺	6	1.14		8	0.98	h	6	0.96	Ir ⁴⁺	6	0.77	C ⁴⁺	3	0.06	S ²⁻	6	1.70*
	8	1.26	Hf ⁴⁺	6	0.85	Mn ³⁺ l	6	0.72	Pt ²⁺	6	0.72*	Si ⁴⁻	6	2.57*	S ⁶⁺	4	0.26
Sr ²⁺	6	1.30		8	0.97	h	6	0.79	Pt ⁴⁺	6	0.77	Si ⁴⁺	4	0.40	Se ²⁻	6	1.84*
	8	1.39	V A 族			Mn ⁴⁺	6	0.68					6	0.54	Se ⁶⁺	4	0.43
Ba ²⁺	6	1.50	V ²⁺	6	0.93	Mn ⁶⁺	4	0.41	I B 族			Ge ⁴⁻	6	2.58*	Te ²⁻	6	2.07*
	12	1.74	V ³⁺	6	0.78	Mn ⁷⁺	4	0.40	Cu ⁺	6	1.08*	Ge ⁴⁺	4	0.54	Te ⁴⁺	3	0.66
Ra ²⁺	6	1.55*	V ⁴⁺	6	0.73	Tc ⁴⁺	6	0.78	Cu ²⁺	4s	0.76		6	0.68	Te ⁶⁺	6	0.68*
III A 族			V ⁵⁺	4	0.50	Re ⁶⁺	6	0.66		6	0.87	Sn ⁴⁻	6	2.80*	VII B 族		
Sc ³⁺	6	0.87		6	0.68	Re ⁷⁺	4	0.54	Ag ⁺	4s	1.16	Sn ²⁺	8	1.36	F ⁻	6	1.19
	8	1.01	Nb ²⁺	6	0.85		6	0.71		6	1.29	Sn ⁴⁺	6	0.83	Cl ⁻	6	1.67*
Y ³⁺	6	1.03	Nb ³⁺	6	0.84	VIII 族			Ag ²⁺	6	1.01*	Pb ²⁺	6	1.32	Cl ³⁺	3	0.26
	8	1.16	Nb ⁴⁺	6	0.83		Fe ²⁺ l	6	0.75	Ag ³⁺	4s	0.79		8	1.45	Cl ⁷⁺	4
La ³⁺	6	1.20	Nb ⁵⁺	4	0.46	h	4	0.77				12	1.63	Cl ⁷⁺	4	0.34	
	8	1.32		6	0.78	h	4	0.77	II B 族			Pb ⁴⁺	6	0.92	Br ⁻	6	1.82*
Ce ³⁺	6	1.17	Ta ³⁺	6	0.81	Fe ³⁺ l	6	0.69	Zn ²⁺	4	0.74		8	1.08	Br ⁷⁺	6	0.51*
	6	0.94	Ta ⁴⁺	6	0.80	h	4	0.63		6	0.89	V B 族			I ⁻	6	2.06*
Nd ³⁺	6	1.14	Ta ⁵⁺	6	0.78	h	4	0.63	Cd ²⁺	4	0.98		N ³⁻	6	1.57*	I ³⁺	6
Eu ³⁺	6	1.31							6	1.09				I ⁷⁺	6	0.62*	

n: 配位数, *r*: イオン半径, l: 低スピン状態, h: 高スピン状態, s: 平面四角形型.

*: SHANNON と PREWITT の表†以外からとったものである.

† R. D. SHANNON, C. T. PREWITT (1969), *Acta Crystallogr.*, B. 25, p. 925~946.

9. 地殻・岩石中の元素の存在量

9.1 地殻及び火成岩中の元素の存在量

地殻及び火成岩中の元素の存在量^{a)}

原子 番号	元素	大陸地殻 ¹⁾ T (1964)	全地殻 ²⁾ V (1962)	全地殻 M (1958)	火 成 岩		
					R (1954)	G (1937)	C&W (1924)
重 量 %							
1	H			0.14			0.13
8	O	46.4	47	46.6	46.6	46.6	46.59
11	Na	2.36	2.50	2.83	2.83	2.83	2.85
12	Mg	2.33	1.87	2.09	2.09	2.09	2.09
13	Al	8.23	8.05	8.13	8.13	8.13	8.13
14	Si	28.15	29.5	27.72	27.72	27.72	27.72
15	P	.105	0.093	.118	.118	.08	.13
19	K	2.09	2.5	2.59	2.59	2.59	2.60
20	Ca	4.15	2.96	3.63	3.63	3.63	3.63
22	Ti	.57	.45	.44	.44	.44	.63
25	Mn	.095	.10	.10	.10	.10	.10
26	Fe	5.63	4.65	5	5	5	5.01
ppm							
2	He			0.003	.003		
3	Li	20	32	30	22	65	40
4	Be	2.8	3.8	2	2	6	10
5	B	10	12	3	3	3	10
6	C	200	230	320	320	320	320
7	N	20	19	46	46.3		
9	F	625	660	700	700	300	300
10	Ne				.00007		
16	S	260	470	520	520	520	520
17	Cl	130	170	200	314	480	480
18	Ar			.04	.04		X
21	Sc	22	10	5	20	5	.X
23	V	135	90	110	150	150	170
24	Cr	100	83	200	200	200	370
27	Co	25	18	23	23	40	10
28	Ni	75	58	80	80	100	200
29	Cu	55	47	45	55	100	100
30	Zn	70	83	65	111	40	40

原子 番号	元素	大陸地殼 ¹⁾ T (1964)	全地殼 ²⁾ V (1962)	全地殼 M (1958)	火 成 岩		
					R (1954)	G (1937)	C & W (1924)
ppm							
31	Ga	15	19	15	16	15	.0000X
32	Ge	1.5	1.4	2	7	7	.0000X
33	As	1.8	1.7	2	5	5	X
34	Se	.05	.05	.09	.09	.09	.0X
35	Br	2.5	2.1	3	1.62		X
36	Kr						
37	Rb	90	150	120	350	310	X
38	Sr	375	340	450	220	150	190
39	Y	33	29	40	28.1	28.1	150 ³⁾
40	Zr	165	170	160	185	220	260
41	Nb	20	20	24	24	20	30 ⁴⁾
42	Mo	1.5	1.1	1	2.5	1.5	X
43	Tc						
44	Ru			.001			.0000X
45	Rh			.001	.001	.001	.0000X
46	Pd		.013	.01	.01	.01	.0000X
47	Ag	.07	.07	.1	.1	.1	.0X
48	Cd	.2	.13	.2	.15	.5	.X
49	In	.1	.25	.1	.11	.1	.0000X
50	Sn	2	2.5	3	40	40	X
51	Sb	.2	.5	.2	1(?)	1	.X
52	Te		.001	.002	.0018(?)	.0018(?)	.00X
53	I	.5	.4	.3	.3	.3	.X
54	Xe						
55	Cs	3	3.7	1	6	7	.X
56	Ba	425	650	400	1000	250	500
57	La	30	29	18	18.3	18.3	
58	Ce	60	70	46	46.1	46.1	
59	Pr	8.2	9	6	5.53	5.53	
60	Nd	28	37	24	23.9	23.9	
61	Pm						
62	Sm	6	8	7	6.47	6.47	
63	Eu	1.2	1.3	1	1.06	1.06	
64	Gd	5.4	8	6	6.36	6.36	
65	Tb	.9	4.3	.9	.91	.91	
66	Dy	3	5	5	4.47	4.47	
67	Ho	1.2	1.7	1	1.15	1.15	
68	Er	2.8	3.3	3	2.47	2.47	
69	Tm	.48	.27	.2	.20	.20	
70	Yb	3	.33	3	2.66	2.66	
71	Lu	.5	.8	.8	.75	.75	
72	Hf	3	1	5	4.5	4.5	30
73	Ta	2	2.5	2	2.1	15(?)	

原子 番号	元素	大陸地殻 ¹⁾ T (1964)	全地殻 ²⁾ V (1962)	全地殻 M (1958)	火 成 岩		
					R (1954)	G (1937)	C&W (1924)
ppm							
74	W	1.5	1.3	1	1.5	69	50
75	Re		.0007	.001	.05	.001	
76	Os			.001			.000X
77	Ir			.001	.001	.001	.000X
78	Pt			.005	.005	.005	.00X
79	Au	.004	.0043	.005	.005	.005	.00X
80	Hg	.08	.083	.5	.077	.5	.X
81	Tl	.45	1	1	1.3	.3	.000X
82	Pb	12.5	16	15	15	16	20
83	Bi	.17	.009	.2	.2	.2	.0X
84	Po				3×10^{-10}	3×10^{-10}	
85	At						
86	Rn						
87	Fr						
88	Ra				1.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	$X \times 10^{-6}$
89	Ac				3×10^{-10}	3×10^{-10}	
90	Th	9.6	13	10	11.5	12	20
91	Pa				8×10^{-7}	8×10^{-7}	
92	U	2.7	2.5	2	4	4	80

表示 X 1 ~9
.X .1 ~ .9
.0X .01 ~ .09
.00X .001 ~ .009
.000X .0001 ~ .0009
.0000X .00001 ~ .00009

- 1) 苦鉄質岩 1+けい長質岩 1 の平均
- 2) 苦鉄質岩 1+けい長質岩 2 の平均
- 3) イットリウム, セリウムを含む希土類元素の総和
- 4) ニオブ, タンタルの和

文 献

- a) PARKER, R. L. (1967) Composition of the earth's crust. in Data of Geochemistry, 6th ed., U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-D, D-13~16.
- T- TAYLOR, S. R. (1964) The abundance of chemical elements in the continental crust—a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1273~1285.
- (1965) Abundance of chemical elements in the continental crust-amended basaltic rare-earth patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 145~146.
- V- VINOGRADOV, A. P. (1962) Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust. (in Russian) translation in *Geochemistry* (1962), p. 641~664.
- M- MASON, B. (1958) *Principles of Geochemistry* [2nd ed.]. John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 310 p.
- R- RANKAMA, K. (1954) *Isotope Geology*. Univ. Chicago Press, Chicago, 535 p.
- G- GOLDSCHMIDT, V. M. (1937) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente-9. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. *Norske Vidensk.-Akad. Oslo, Mat.-Naturw. Kl.*, no. 4, p. 1~148.
- C & W- CLARK, F. W. and WASHINGTON, H. S. (1924) The composition of the earth's crust. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 127, 117 p.

9.2 岩石中の元素の存在量^{a)}

原子番号	岩石中の元素の存在量 ^{a)}										重量 %				
	超塩基性岩 T&W	V	玄武岩 T&W	V	中性岩 V	けい長質 花こう岩 及び花こう うせん緑 岩 V	花こう岩 (T&W)	高カルシウム 低カルシウム シウム	せん長岩 T&W	V		粘土及び けつ岩	砂岩 T&W	炭酸塩岩 T&W	深成炭酸塩岩 T&W
1 H															
8 O	42.5		43.5		46	48.7	2.84	2.58	4.04	52.8	.66	.96	.04		
11 Na	.42	.57	1.80	1.94	3	2.77	.94	.16	.58	1.34	1.50	.70	4.70	.40	2.10
12 Mg	20.40	25.90	4.60	4.5	2.18	.56	8.20	7.20	8.80	10.45	8	2.50	.42	2	8.40
13 Al	2	.45	7.80	8.76	8.85	7.7	31.40	34.70	29.10	23.8	7.30	36.80	2.40	3.20	25
14 Si	20.50	19	23	24	26	32.3	.092	.06	.08	.077	.07	.017	.04	.035	.15
15 P	.022	.017	.11	.14	.16	.07	2.52	4.20	4.80	2.28	2.66	1.07	.27	.29	2.50
19 K	.004	.03	.83	.83	2.3	3.34	2.53	.51	1.80	2.53	2.21	3.91	30.23	31.24	2.90
20 Ca	2.5	.7	7.6	6.72	4.65	1.58	.34	.12	.35	.45	.46	.15	.04	.077	.46
22 Ti	.03	.03	1.38	.9	.8	.23	.054	.039	.085	.067	.085	.00X	.11	.10	.67
25 Mn	.162	.15	.15	.2	.12	.06	2.96	1.42	3.67	3.33	4.72	.98	.38	.90	6.50
26 Fe	9.43	9.85	8.65	8.56	5.85	2.7									
2 He															
3 Li	.X	.5	17	15	20	40	24	40	28	60	66	15	5	5	57
4 Be	.X	.2	1	.4	1.8	5.5	2	3	1	3	3	.X	.X	.X	2.6
5 B	3	1	5	5	15	15	9	10	9	100	100	35	20	55	230
6 C	100	100	100	100	200	300				10000					
7 N	6	6	20	18	22	20	20	20	30	600					
9 F	100	100	400	370	500	800	520	850	1200	500	740	270	330	540	1300
10 Ne															

16	S	300	100	300	300	200	400	300	300	300	3000	2400	240	1200	1300	1300
17	Cl	85	50	60	300	100	240	130	200	520	160	180	10	150	21000	21000
18	Ar															
21	Sc	15	5	30	24	25	3	14	7	3	10	13	1	1	2	19
23	V	40	40	250	200	100	40	88	44	30	130	130	20	20	20	120
24	Cr	1600	2000	170	200	50	25	22	4.1	2	100	90	35	11	11	90
27	Co	150	200	48	45	10	5	7	1	1	20	19	.3	.1	7	74
28	Ni	2000	2000	130	160	55	8	15	4.5	4	95	68	2	20	30	225
29	Cu	10	20	87	100	35	20	30	10	5	57	45	X	4	30	250
30	Zn	50	30	105	130	72	60	60	39	130	80	95	16	20	35	165
31	Ga	1.5	2	17	18	20	20	17	17	30	30	19	12	4	13	20
32	Ge	1.5	1	1.3	1.5	1.5	1.4	1.3	1.3	1	2	1.6	.8	.2	.2	2
33	As	1	.5	2	2	2.4	1.5	1.9	1.5	1.4	6.6	13	1	1	1	13
34	Se	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.05	.6	.6	.05	.08	.17	.17
35	Br	1	.5	3.6	3	4.5	1.7	4.5	1.3	2.7	6	4	1	6.2	70	70
36	Kr															
37	Rb	.2	2	30	45	100	200	110	170	110	200	140	60	3	10	100
38	Sr	1	10	465	440	800	300	440	100	200	450	300	20	610	2000	180
39	Y	.X		21	20		34	35	40	20	30	26	40	30	42	90
40	Zr	45	30	140	100	260	200	140	175	500	200	160	220	19	20	150
41	Nb	16	1	19	20	20	20	20	21	35	20	11	.0X	.3	4.6	14
42	Mo	.3	.2	1.5	1.4	.9	1	1	1.3	.6	2	2.6	.2	.4	3	27
43	Tc															
44	Ru															
45	Rh															
46	Pd	.12	.12	.02	.019		.01	.00X	.00X							
47	Ag	.06	.05	.11	.1	.07	.05	.051	.037	.0X	.1	.07	.0X	.0X	.0X	.11
48	Cd	.X	.05	.22	.19		.1	.13	.13	.13	.3	.3	.0X	.035	.0X	.42
49	In	.01	.013	.22	.22		.26	.0X	.26	.0X	.05	.1	.0X	.0X	.0X	.08
50	Sn	.5	.5	1.5	1.5	3	3	1.5	3	X	10	6	.X	.X	.X	1.5
51	Sb	.1	.1	.2	1	.2	.26	.2	.2	.X	2	1.5	.0X	.2	.15	1
52	Te	.001	.001	.001	.001	.001	.001	.001	.001	.01						

原子番号	超塩基性岩		玄武岩		中性岩		けい長質花こう岩及び花こう岩		花こう岩 (T&W)		高カルシウムシウス		せん長岩		粘土及びけつ岩		けつ岩		砂岩		炭酸塩岩		深炭酸塩岩		海				
	T&W	V	T&W	V	V	V	けい長質花こう岩及び花こう岩	高カルシウムシウス	せん長岩	T&W	V	T&W	V	T&W	V	T&W	V	T&W	V	T&W	V	T&W	V	T&W	V	T&W	V		
53 I	.5	.01	.5	.5	.3	.4	.5	.5	.5	1	2.2	1.7	1.2	.05	.05														
54 Xe																													
55 Cs	.X	.1	1.1	1		.5	2	4	4	12	5	.X	.X	.4	.4												6		
56 Ba	.4	1	330	300	650	830	420	840	1600	800	580	X0	10	190	2300														
57 La	.X		15	27		60	45	55	70	40	92	30	X	10	115														
58 Ce	.X		48	45		100	81	92	161	50	59	92	11.5	35	345														
59 Pr	.X		4.6	4		12	7.7	8.8	15	5	5.6	8.8	1.1	3.3	33														
60 Nd	.X		20	20		46	33	37	65	23	24	37	4.7	14	140														
61 Pm																													
62 Sm	.X		5.3	5		9	8.8	10	18	6.5	6.4	10	1.3	3.8	38														
63 Eu	.X	.01	.8	1		1.5	1.4	1.6	2.8	1	1	1.6	.2	.6	6														
64 Gd	.X		5.3	5		9	8.8	10	18	6.5	6.4	10	1.3	3.8	38														
65 Tb	.X		.8	.8		2.5	1.4	1.6	2.8	.9	1	1.6	.2	.6	6														
66 Dy	.X	.05	3.8	2		6.7	6.3	7.2	13	4.5	4.6	7.2	.9	2.7	27														
67 Ho	.X		1.1	1		2	1.8	2	3.5	1	1.2	2	.3	.8	7.5														
68 Er	.X		2.1	2		4	3.5	4	7	2.5	2.5	4	.5	1.5	15														
69 Tm	.X		.2	.2		.3	.3	.3	.6	.25	.2	.3	.04	.1	1.2														
70 Yb	.X		2.1	2		4	3.5	4	7	3	2.6	4	.5	1.5	15														
71 Lu	.X		.6	.6		1	1.1	1.2	2.1	.7	.7	1.2	.2	.5	4.5														
72 Hf	.6		1	1		1	2.3	3.9	11	6	2.8	3.9	.3	.41	4.1														
73 Ta	1	.018	1.1	.48	.7	3.5	3.6	4.2	2.1	3.5	.8	.0X	.0X	.0X	.X														
74 W	.77	.1	.7	1	1	1.5	1.3	2.2	1.3	2	1.8	1.5	.6	.X	X														
75 Re																													

9.3 地球化学的標準岩石試料 GSJ JG-1, JB-1 の分析値

当所で作製した地球化学的標準試料 JG-1 (沢入花こうせん緑岩 Sōri granodiorite): 群馬県伊勢郡沢入町産, はん状黒雲母花こうせん緑岩 (Porphyritic biotite granodiorite) 及び JB-1 (北松浦玄武岩 Kitamatsuura basalt): 長崎県佐世保市小川内町妙観寺峠産, チタン輝石かんらん石粗面玄武岩 (Titanaugite-olivine basalt) の主成分及び微量成分の分析値を次に示す。

GSJ JG-1, JB-1 の主成分

	JG-1						JB-1					
	n	\bar{X}	σ	CV%	$\bar{X}(2\sigma)$	$\bar{X}(1\sigma)$	n	\bar{X}	σ	CV%	$\bar{X}(2\sigma)$	$\bar{X}(1\sigma)$
SiO ₂	35	72.28	0.46	0.64	72.28	72.30	27	52.23	0.44	0.85	52.18	52.17
TiO ₂	40	0.26	0.042	16.2	0.27	0.26	31	1.35	0.10	7.53	1.34	1.34
Al ₂ O ₃	35	14.23	0.21	1.49	14.23	14.20	27	14.51	0.20	1.36	14.53	14.53
Fe ₂ O ₃	27	0.38	0.13	32.9	0.38	0.39	20	2.35	0.22	9.47	2.31	2.28
FeO	27	1.63	0.13	7.74	1.64	1.63	20	5.99	0.18	2.92	6.02	6.00
MnO	40	0.062	0.0086	13.9	0.061	0.063	30	0.15	0.011	7.18	0.15	0.16
MgO	39	0.74	0.082	11.1	0.73	0.74	32	7.72	0.14	1.81	7.74	7.73
CaO	42	2.20	0.11	5.05	2.17	2.18	30	9.27	0.18	1.99	9.24	9.29
Na ₂ O	36	3.38	0.091	2.69	3.38	3.39	29	2.80	0.069	2.45	2.80	2.79
K ₂ O	44	3.96	0.094	2.36	3.96	3.95	32	1.43	0.092	6.73	1.42	1.42
P ₂ O ₅	31	0.10	0.022	21.4	0.098	0.097	23	0.26	0.017	6.73	0.26	0.26
H ₂ O ⁺	24	0.53	0.14	25.4	0.52	0.48	17	0.97	0.25	25.3	0.97	1.02
H ₂ O ⁻	25	0.10	0.075	73.3	0.084	0.072	18	0.97	0.14	14.77	0.97	0.95
CO ₂	8	0.089	0.044	49.9	0.074	0.074	6	0.19	0.048	25.1	0.19	0.18
Sum		99.94			99.88	99.83		100.19			100.14	100.12
Total Fe as Fe ₂ O ₃	38	2.19	0.15	6.90	2.17	2.14	30	8.97	0.20	2.25	8.96	8.97
Total H ₂ O	26	0.64	0.15	23.8	0.64	0.62	19	1.92	0.26	13.7	1.96	1.94

n : 分析数; \bar{X} : 幾何平均値; σ : 標準偏差; $\bar{X}(2\sigma)$: $\pm 2\sigma$ 以内の分析値の平均値; $\bar{X}(1\sigma)$: $\pm 1\sigma$ 以内の分析値の平均値; CV: 変動係数 (σ/\bar{X}) $\times 100\%$

安藤 厚 (1978), 標準岩石試料—1978, ぶんせき 1978, p. 532 より引用

GSJ JG-1, JB-1 の微量元素

元 素	JG-1		JB-1		主 な 分 析 方 法
	ppm	n	ppm	n	
Ag	0.05	(5)	0.055	(5)	AA, OS
As	0.27	(3)	2	(3)	NAA, AA
Au	0.14	(1)	0.85	(1)	NAA
B	6	(6)	12	(4)	ID, Photom., OS
Ba	462	(13)	490	(12)	ID, AA, XRF, NAA, OS
Be	3	(3)	1.6	(2)	AA, OS
Bi	<0.5	(4)	<0.5	(2)	OS, AA
Br	0.068	(1)	0.60	(1)	NAA
Cd	0.05	(4)	0.11	(3)	AA
Ce	43	(5)	67	(6)	ID, NAA, PAA
Cl	59	(5)	175	(4)	NAA, Photom.
Co	6.4	(16)	39	(16)	AA, NAA, XRF, OS
Cr	53	(18)	405	(20)	AA, XRF, NAA, Photom., OS
Cs	10	(4)	1	(3)	NAA, Fl. Phot., SM
Cu	4	(17)	56	(16)	AA, XRF, OS
Dy	3.2	(3)	4.1	(3)	ID, NAA, SM
Er	1.6	(2)	2.3	(3)	ID, SM
Eu	0.69	(4)	1.5	(5)	ID, NAA, SM
F	489	(8)	390	(6)	Pyrohyd.-ion meter, Photom.
Ga	18	(7)	20	(6)	NAA, OS, AA
Ge	1.3	(3)	1.3	(2)	NAA, OS
Gd	3.9	(1)	4.8	(2)	ID, SM
Hg	0.014	(4)	0.03	(4)	AA
Hf	3.5	(2)	3.4	(2)	NAA, SM
Ho	0.57	(1)	0.7	(1)	SM
I	0.015	(1)	0.029	(1)	Kinetic
La	22	(4)	36	(5)	ID, NAA, SM
Li	94	(6)	11	(8)	AA, OS
Lu	0.23	(4)	0.3	(5)	ID, NAA
Mo	2	(5)	20	(5)	OS, AA
Nb	15	(1)	31	(1)	SM
Nd	12	(2)	21	(3)	PAA, XRF, OS, SM
Ni	8.2	(16)	135	(16)	AA, XRF, OS, PAA
Os	0.0027	(1)	0.0019	(1)	NAA
Pb	25.9	(18)	11.5	(15)	AA, XRF, OS, SM
Pr	2.3	(1)	8.7	(1)	SM
Pt	4.8	(1)	6.7	(1)	NAA
Ra ($\mu\text{g/g}$)	1.24	(1)	0.72	(1)	Rn
Rb	181	(31)	41.6	(27)	ID, NAA, AA, XRF, Fl. Phot., OS
S	18.5	(2)	50	(2)	XRF, Comb.-Vol., Photom.
Sb	0.1	(3)	0.23	(2)	NAA, AA
Sc	6.5	(3)	27	(3)	NAA, OS
Se	0.0027	(1)	0.026	(1)	NAA
Sm	4.6	(4)	4.8	(5)	ID, NAA, SM
Sn	4	(4)	2	(4)	AA, OS, SM
Sr	184	(28)	435	(25)	ID, PAA, NAA, XRF, AA, OS, SM
Ta	2.9	(1)	4.4	(1)	NAA
Tb	0.63	(1)	0.47	(1)	NAA, SM
Th	13.5	(11)	9.0	(8)	Photom., γ cntg., NAA, XRF, SM
Tl	2	(3)	—	—	OS
U	3.3	(14)	1.8	(10)	Photom., Flu., γ cntg., XRF, NAA, Chl., SM, FT
V	24	(12)	211	(12)	Photom., AA, XRF
Y	30.8	(4)	25.5	(4)	PAA, XRF, OS
Yb	1.5	(4)	2.1	(5)	ID, NAA, SM
Zn	40	(15)	84	(15)	AA, XRF, OS
Zr	111	(9)	153	(10)	XRF, NAA, PAA, Photom., OS, SM

n: 分析数; AA: 原子吸光分析法; OS: 発光分光分析法; NAA: 中性子放射化学分析法; ID: 同位体希釈質量分析法; Photom.: 分光光度法; XRF: けい光X線分析法; PAA: 光子放射化学分析法; Fl. Phot.: フレーム分光分析法; SM: スパーク質量分析法; Pyrohyd.-ion meter: パイロハイドロリンス-イオン電極法; Kinetic: 反応速度法; Rn: ラドン法; Comb.: 燃焼法; Vol.: 容量分析法; γ cntg.: γ 線エネルギー分析法; Flu.: けい光分析法; Chl.: ペーパークロマトグラフ法; FT: フィッシュントラック法
 安藤 厚 (1978), 標準岩石試料—1978, ぶんせき 1978, p. 533 より引用

9.4 硫化鉱物中の微量成分含有量

硫化鉱物中の微量成分含有量

元 素	最高含有量 (ppm)	通常の含有量範囲 (ppm)	試 料 数 (個)	検 出 頻 度 (%)
黄 銅 鉱 (CuFeS ₂)				
Se	2100	10- 50	43	100
Ag	2300	10-1000	8	100
Sn	770	10- 200	10	90
In	1000	<10- 100	33	60
Ni	2000	10- 50	85	54
Co	2000	10- 50	88	38
Mn	2%	10- 50	36	17
方 鉛 鉱 (PbS)				
Cu	3000	10- 200	51	96
Ag	3%	500-5000	233	94
Sb	3%	200-5000	224	84
Bi	5%	200-5000	327	62
Fe	5000	10- 50	89	43
Mn	2000	10- 50	90	41
Ni	100	10- 50	40	38
Tl	1000	<10- 50	148	36
Sn	1300	<10- 50	338	24
As	1%	200-5000	229	22
閃 亜 鉛 鉱 (ZnS)				
Cd	4.4%	1000-5000	921	100
Se	900	<10	41	100
Mn	5.4%	1000-5000	652	87
Ag	1%	10- 100	448	84
Cu	5%	1000-5000	297	80
Ga	3000	10- 200	962	66
In	1%	10- 50	938	52
Co	3000	10- 100	413	49
Ge	5000	50- 200	959	48
Sn	1%	100- 200	585	40
Hg	1%	10- 50	225	37
Ni	300	10- 50	211	33
As	1%	200- 500	235	25

元 素	最高含有量 (ppm)	通常の含有量範囲 (ppm)	試 料 数 (個)	検 出 頻 度 (%)
Tl	5000	10- 50	310	25
Sb	3%	10- 50	197	24
Bi	1000	10- 50	186	22
黄 鉄 鉱 (FeS ₂)				
Se	300	10- 50	115	97
Ni	~2.5%	10- 500	1055	89
Cu	~6%	10-1%	785	87
Co	>2.5%	200-5000	1094	86
V	~1000	10- 50	17	83
Pb	5000	200- 500	24	79
As	~5%	500-1000	99	67
Ti	600	200- 500	21	67
Mn	1%	10- 50	927	54
Ag	200	<10	73	47
Sn	400	10- 50	18	39
Zn	~4.5%	1000-5000	722	36
Tl	100	50- 100	17	35
Bi	100	10- 50	17	35
Sb	700	100- 200	35	23
硫 砒 鉄 鉱 (FeAsS)				
Mn	3000	10- 50	40	98
Co	3.36%	1000-5000	54	87
Ni	3000	200- 500	54	85
磁 硫 鉄 鉱 (Fe _{1-x} S)				
Cu	7000	100- 200	26	100
Se	63	10- 50	20	100
Ni	7.47%	50- 500	244	96
Mn	3000	200- 500	155	88
Ag	100	<10	20	70
Co	8500	200- 500	252	65

~: 大略の意

FLEISCHER, M. (1955)¹⁾ による. LEVINSON (1974)²⁾ が総括

文 献

- 1) FLEISCHER, M. (1955) Minor elements in some sulfide minerals. *Econ. Geol., Fiftieth Anniversary Volume*, p. 970~1024.
- 2) LEVINSON, A. A. (1974) Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing Ltd., Calgary, p. 66~70.

10. 海水中の元素の存在量と化学組成

海水中の元素の存在量

原子番号	元素記号	存在量 ¹⁾ (g/kg)	存在する主な化学種 ²⁾
1	H	107.2	H ₂ O
2	He	7.2×10^{-9}	He (気)
3	Li	1.7×10^{-4}	Li ⁺
4	Be	6×10^{-10}	
5	B	0.00445	
6	C	0.028	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , H ₂ CO ₃ , 有機物
7	N	6.7×10^{-4}	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , 有機物
8	O	859.4	H ₂ O, SO ₄ ²⁻
9	F	0.0013	F ⁻ , MgF ⁺
10	Ne	1.2×10^{-7}	Ne (気)
11	Na	10.77	Na ⁺
12	Mg	1.29	Mg ²⁺ , MgSO ₄ ⁰
13	Al	1×10^{-6}	ヒドロキソ錯体
14	Si	0.0029	Si(OH) ₄ , Si(OH) ₃ O ⁻
15	P	8.8×10^{-5}	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
16	S	0.904	SO ₄ ²⁻ , MgSO ₄ ⁰ , NaSO ₄ ⁻
17	Cl	19.35	Cl ⁻
18	Ar	6.4×10^{-4}	Ar (気)
19	K	0.391	K ⁺
20	Ca	0.412	Ca ²⁺ , CaSO ₄ ⁰
21	Sc	$<4 \times 10^{-9}$	ヒドロキソ錯体
22	Ti	1×10^{-6}	ヒドロキソ錯体
23	V	1.9×10^{-6}	VO ₂ (OH) ₃ ²⁻
24	Cr	2×10^{-7}	ヒドロキソ錯体 CrO ₄ ²⁻
25	Mn	4×10^{-7}	ヒドロキソ錯体
26	Fe	3.4×10^{-6}	ヒドロキソ錯体
27	Co	3.9×10^{-7}	Co ²⁺ , CoSO ₄ ⁰
28	Ni	6.6×10^{-6}	Ni ²⁺ , NiSO ₄ ⁰
29	Cu	9×10^{-7}	Cu ²⁺ , CuOH ⁺
30	Zn	5×10^{-6}	Zn ²⁺
31	Ga	3×10^{-8}	ヒドロキソ錯体
32	Ge	6×10^{-8}	Ge(OH) ₄
33	As	$2.6 \times 10^{-6(2)}$	HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻
34	Se	9×10^{-8}	SeO ₄ ²⁻
35	Br	0.0673	Br ⁻
36	Kr	2.1×10^{-7}	Kr (気)
37	Rb	1.2×10^{-4}	Rb ⁺
38	Sr	0.0081	Sr ²⁺ , SrSO ₄ ⁰
39	Y	1.3×10^{-8}	ヒドロキソ錯体
40	Zr	2.6×10^{-8}	ヒドロキソ錯体
41	Nb	1.5×10^{-8}	
42	Mo	1×10^{-5}	MoO ₄ ²⁻
43	Tc		
44	Ru	7×10^{-10}	
45	Rh		

原子番号	元素記号	存在量 ¹⁾ (g/kg)	存在する主な化学種 ³⁾
46	Pd		
47	Ag	2.8×10^{-7}	AgCl_2^- , AgCl_3^{2-}
48	Cd	1.1×10^{-7}	CdCl_2
49	In		
50	Sn	$8.1 \times 10^{-7(2)}$	ヒドロキソ錯体
51	Sb	3.3×10^{-7}	$\text{Sb}(\text{OH})_5^-$
52	Te		
53	I	6.4×10^{-5}	IO_3^- , I^-
54	Xe	4.7×10^{-8}	Xe (気)
55	Cs	3×10^{-7}	Cs^+
56	Ba	2.1×10^{-5}	Ba^{2+} , BaSO_4^0
57	La	3.4×10^{-9}	La^{3+} , ヒドロキソ錯体
58	Ce	1.2×10^{-9}	$\text{Ce}^{3+}?$
59	Pr	6.4×10^{-10}	
60	Nd	2.8×10^{-9}	
61	Pm		
62	Sm	4.5×10^{-10}	
63	Eu	1.3×10^{-10}	
64	Gd	7.0×10^{-10}	
65	Tb	1.4×10^{-10}	
66	Dy	9.1×10^{-10}	
67	Ho	2.2×10^{-10}	
68	Er	8.7×10^{-10}	
69	Tm	1.7×10^{-10}	
70	Yb	8.2×10^{-10}	
71	Lu	1.5×10^{-10}	
72	Hf	$< 8 \times 10^{-9}$	
73	Ta	$< 2.5 \times 10^{-9}$	
74	W	$< 1 \times 10^{-9}$	WO_4^{2-}
75	Re	8.4×10^{-9}	
76	Os		
77	Ir		
78	Pt		
79	Au	1.1×10^{-8}	AuCl_2^-
80	Hg	1.5×10^{-7}	HgCl_4^{2-}
81	Tl		Tl^+
82	Pb	3×10^{-8}	Pb^{2+} , PbOH^+ , PbCl^+
83	Bi	2×10^{-8}	
84	Po		
85	At		
86	Rn		Rn (気)
87	Fr		
88	Ra	1×10^{-13}	Ra^{2+} , RaSO_4^0
89	Ac		
90	Th	4×10^{-10}	ヒドロキソ錯体
91	Pa	2×10^{-14}	
92	U	3.3×10^{-6}	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$
93	Np		

注 1) 各元素の存在量は主として、トレキアンの表にもとづく。TUREKIAN, K.K., 1969. "Handbook of Geochemistry" p. 309~311, edited by K. H. WEDEFOHL, Springer-Verlag, Berlin.

2) 太平洋における最近の測定結果によれば、As は 1.3×10^{-3} g/kg (金森悟), Sn は 1.6×10^{-6} g/kg (児玉幸雄, 坪田博行) である。

3) 存在する主な化学種は、これまでに実測されたもの以外は、安定度定数の報告値を用いて算出した。堀部純男編 (1970) 海水の化学. 海洋科学基礎講座 10, 東海大学出版会, 東京, p. 378~381 より引用。

海水の化学成分

(塩素量 Cl=19% の海水 1kg に含まれるイオンの g 数及びその百分率)

イオン	g/kg	%
Cl ⁻	18.980	55.04
Br ⁻	0.065	0.19
SO ₄ ²⁻	2.649	7.68
HCO ₃ ⁻	0.140	0.41
F ⁻	0.001	0.00
H ₃ BO ₃	0.026	0.07
Mg ²⁺	1.272	3.69
Ca ²⁺	0.400	1.16
Sr ²⁺	0.007	0.02
K ⁺	0.380	1.10
Na ⁺	10.556	30.61
計	34.476	99.97

半谷高久 (1960) 水質調査法, p. 69, 丸善. より引用

海水成分の塩素化物イオンに対する重量比及び当量比

	重量比	当量比
Na : Cl	0.5526	0.85
K : Cl	0.0200	0.18
Mg : Cl	0.0684	0.20
Ca : Cl	0.0211	0.038
Sr : Cl	0.00042	0.0036
SO ₄ : Cl	0.1396	0.10
HCO ₃ : Cl	0.00738	0.0043
H ₃ BO ₃ : Cl	0.00137	(原子比) 0.00083
Si : Cl	0.00016	(") 0.00020

半谷高久 (1960) 水質調査法, p. 69, 丸善. より引用

11. 河川水の平均化学組成

11.1 世界及び日本の河川水の平均化学組成

世界の河川水の平均化学組成

	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	Ca	Mg	Na	K	Fe	SiO ₂	合計
(mg/l)											
北アメリカ	68	20	8	1	21	5	9	1.4	0.16	9	142
南アメリカ	31	4.8	4.9	.7	7.2	1.5	4	2	1.4	11.9	69
ヨーロッパ	95	4	6.9	3.7	31.1	5.6	5.4	1.7	.8	7.5	182
アジア	79	8.4	8.7	.7	18.4	5.6	9.3		.01	11.7	142
アフリカ	13	13.5	12.1	.8	12.5	3.8	11	—	1.3	23.2	121
オーストラリア	31.6	2.6	10	.05	3.9	2.7	2.9	1.4	.3	3.9	59
世界	58.4	11.2	7.8	1	15	4.1	6.3	2.3	.67	13.1	120
(me/l)											
陽イオン	.958	.233	.220	.017	—	—	—	—	—	—	1.428
陰イオン	—	—	—	—	.750	.342	.274	.059	—	—	1.425

LIVINGSTONE, D. A. (1963) Chemical composition of rivers and lakes. in Data of Geochemistry. 6th ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440 G, G-41.

日本の河川水の平均化学組成

	東北地方 (小林)	関東地方 (小林)	九州地方 (小林)	日 本 (三宅)	日 本 (半谷)
pH	—	—	—	6.7	—
Ca (mg/l)	7.8	13.1	10.0	10.4	10.4~13.0
Mg (")	1.6	2.9	3.0	3.6	3.8~ 4.8
Na (")	6.5	6.2	8.5	6.6	—
K (")	0.94	1.4	1.9	2.0	—
NH ₄ (")	0.07	0.10	0.07	0.19	—
CO ₃ (")	11.1	20.2	20.0	27.4	—
アルカリ度 (me/l)*	0.37	0.67	0.67	(0.71)**	—
SO ₄ (mg/l)	18.6	20.0	13.2	12.0	11.5~16.8
Cl (")	6.6	7.8	5.6	7.1	—
NO ₃ (")	0.94	1.2	1.0	1.3	—
PO ₄ (")	0.015	0.07	0.06	0.06	—
SiO ₂ (")	21.7	24.1	31.3	SiO ₃ : 12.7	12.3~15.9
Fe ₂ O ₃ (")	0.52	0.34	0.18	Fe: 0.11	—
COD (")	—	—	—	0.70	—
NO ₂ (")	—	—	—	0.003	—
無機塩分合計	76.7	97.4	94.9	83.5	—

* CO₃÷30.03=アルカリ度, ** Ca+Mg+Na+K-Cl-SO₄=アルカリ度としての筆者の計算
半谷高久(1960) 水質調査法. p. 53, 丸善. より引用

11.2 日本の主要河川の水質比較表

日本 の 主 要 河 川 の

河 川 名	採 水 場 所	調 査 期 間	調 査 回 数	Ca (%)	Mg (%)
十勝川 石狩川 岩木川 北上川 米代川	北海道豊頃村	1955. 5.15~1956. 4.15	12	8.94	1.87
	北海道江別市	1955. 5.15~1956. 4.15	12	10.86	3.12
	青森県五所川原市	1955. 5.15~1956. 4.15	12	8.56	2.78
	岩手県江刺市	1954. 5.15~1955. 4.15	12	10.17	2.33
	秋田県鷹巣町	1955. 5.15~1956. 4.15	12	9.83	2.31
雄物川 玉川 最上川 阿武隈川	秋田県西仙北町	1955. 5.24~1956. 4.16	12	9.05	2.73
	秋田県白岩村	1955. 5.15~1956. 4.15	12	9.97	2.57
	山形県上郷村	1954. 5.15~1955. 4.15	12	8.66	2.48
	宮城県丸森町	1954. 5.15~1955. 4.15	12	11.46	2.42
阿那珂川	栃木県黒磯町	1953. 5.15~1954. 3.15	6	12.39	3.34
利根川 荒多摩川 相模川 信濃川	千葉県佐原市	1953. 5.15~1954. 3.15	6	14.21	3.03
	埼玉県熊谷市	1952. 4.14~1953. 1.27	6	22.34	2.71
	東京都拜島村	1952. 4.12~1953. 1.28	6	21.66	2.35
	神奈川県相模原町	1953. 5.15~1954. 3.15	6	13.45	3.60
	新潟県小千谷町	1944. 4.28~1945. 2.26	11	11.57	3.47
黒部川 九頭竜川 富士川 矢作川 天竜川	富山県愛本村	1951. 6.15~1952. 5.15	12	17.45	2.08
	福井県下志比村	1951. 4.15~1952. 5.15	12	17.83	3.59
	静岡県岩松村	1952. 6.15~1953. 5.15	12	16.06	2.51
	愛知県挙母市	1952. 6.15~1953. 5.15	12	16.07	1.42
天竜川	静岡県二俣町	1952. 6.15~1953. 5.15	12	19.95	3.55
木曾川 長良川 淀川 紀伊の野川	岐阜県兼山町	1955. 6.15~1956. 5.15	12	12.56	1.72
	岐阜県海西村	1952. 6.15~1953. 4.15	6	18.85	3.90
	大阪府枚方市	1947. 8.15~1948. 6.15	6	15.67	4.43
	和歌山県岩出町	1947. 8.15~1948. 6.15	6	17.59	3.67
熊野川	和歌山県新宮市	1947. 8.15~1948. 6.15	9	12.26	4.94
千代川 高梁川 江太川 田錦川	鳥取県河原町	1946.10.16~1947. 8.15	7	19.68	4.16
	岡山県倉敷市	1954. 4. 2~1955. 2.28	32	17.59	2.33
	鳥根県川本町	1948. 8.15~1949.10.15	8	8.85	3.64
	広島県八木村	1948. 8.15~1949.10.16	8	10.96	3.05
錦川	山口県岩国市	1948. 8.15~1949. 7.16	6	16.40	4.52
吉野川 仁淀川 筑後川 大分川 球磨川	徳島県林町	1949. 7.15~1950. 5.15	10	19.88	4.79
	高知県神谷村	1949. 6.15~1955. 5.15	12	21.75	4.69
	福岡県大堰村	1950. 6.15~1951. 5.15	12	8.93	2.22
	大分県狭間村	1950. 6.15~1951. 5.15	12	9.23	1.88
	熊本県八代市	1943. 4.15~1944. 3.15	11	17.33	3.12
大淀川 内川	宮崎県宮崎市	1943. 4.15~1944. 3.15	11	9.12	3.82
	鹿児島県川内市	1943. 4.15~1944. 3.15	12	8.78	2.60
東北地方	75 河川総平均			10.15	2.11
関東地方	64 河川総平均			13.48	2.93
九州地方	70 河川総平均			10.50	3.20

水質比較表(小林)

Na (%)	K (%)	NH ₄ (%)	CO ₃ (%)	SO ₄ (%)	Cl (%)	NO ₃ (%)	PO ₄ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	合計 (%)	無機塩類 の合計 (mg/l)
6.86	2.44	0.11	17.86	7.55	6.24	5.95	0.05	41.24	0.89	100.00	73.9
12.19	1.32	0.12	20.78	14.69	11.35	2.77	0.02	21.09	1.69	"	99.1
12.00	1.46	0.04	15.47	13.31	14.74	2.05	0.03	28.48	1.08	"	96.6
5.92	1.03	0.12	10.63	37.05	5.47	1.27	0.01	24.67	1.33	"	92.0
8.15	1.12	0.05	4.64	35.66	8.51	1.29	0	26.18	2.26	"	99.7
11.32	1.33	0.06	10.35	19.62	16.38	1.49	0.02	26.92	0.73	"	65.7
9.00	1.25	0.07	4.76	26.32	17.70	1.07	0	27.20	0.09	"	57.3
11.55	1.82	0.11	10.94	25.03	12.11	1.82	0.01	24.59	0.88	"	71.4
8.46	1.48	0.15	13.99	27.49	6.10	1.84	0.04	26.16	0.41	"	89.5
5.26	1.04	0.08	7.94	35.33	6.47	0.24	0.01	27.85	0.05	"	127.1
8.33	1.65	0.16	20.39	20.16	8.85	0.73	0.02	21.94	0.53	"	94.9
5.23	0.85	0.02	34.29	19.75	2.57	0.97	0.03	11.23	0.01	"	95.8
5.00	1.20	0.05	34.93	12.58	3.04	2.16	0.01	17.02	0	"	82.8
5.75	1.14	0.18	26.89	10.00	2.41	1.62	0.08	34.61	0.27	"	89.1
9.22	2.60	0.13	21.28	17.58	7.69	1.71	0.07	24.25	0.43	"	70.0
9.85	1.45	0.13	26.63	12.29	8.16	1.27	0.01	20.60	0.08	"	47.8
8.46	1.18	0.10	32.91	6.22	6.82	1.49	0.02	21.28	0.10	"	52.8
6.69	1.33	0.06	27.45	12.50	3.20	1.20	0.08	28.34	0.58	"	99.9
8.80	2.39	0.22	24.86	3.56	3.50	1.90	0	42.02	0.26	"	34.3
5.71	1.78	0.10	81.89	4.98	3.23	1.54	0.01	19.66	0.60	"	65.6
7.59	2.45	0.10	25.59	4.28	3.10	2.81	0.02	39.47	0.31	"	41.0
6.65	1.60	0.07	33.88	6.76	3.59	2.29	0.07	22.16	0.18	"	54.6
18.74	2.71	0.17	28.83	9.47	9.24	1.33	0.08	13.45	0.88	"	53.6
10.26	1.72	0.04	28.71	12.39	7.06	1.64	0.03	16.64	0.25	"	75.2
11.77	1.86	0.09	19.86	18.87	5.02	0.67	0.10	24.56	0.09	"	46.4
5.31	1.02	0.05	37.40	7.04	3.64	1.04	0.03	20.63	0	"	70.8
6.85	1.45	0.08	33.75	8.94	5.23	2.06	0.03	21.68	0.01	"	67.9
16.84	1.85	0.07	18.49	5.49	18.01	1.11	0.01	25.36	0.28	"	57.2
14.09	2.26	0.06	21.07	3.68	11.06	1.57	0.02	31.97	0.21	"	36.7
9.76	1.97	0.03	26.38	8.86	5.92	1.08	0.01	25.00	0.07	"	50.0
7.23	1.49	0.05	30.10	14.12	4.39	1.06	0	16.80	0.09	"	53.3
7.42	0.90	0.04	35.71	6.17	4.57	1.26	0.02	17.39	0.08	"	52.7
7.57	2.48	0.07	16.25	11.66	6.83	0.83	0.06	42.62	0.48	"	102.8
7.83	2.23	0.04	22.01	8.28	4.55	1.02	0.05	42.73	0.15	"	124.4
6.84	1.51	0.09	31.21	6.08	3.69	0.69	0.03	29.40	0.01	"	58.6
6.53	2.22	0.03	22.10	8.46	4.36	1.01	0.02	42.25	0.08	"	94.2
6.62	2.18	0.05	17.89	11.00	5.22	0.64	0.02	44.85	0.15	"	84.9
8.48	1.23	0.09	14.52	24.37	8.57	1.22	0.02	28.26	0.68	"	76.7
6.32	1.43	0.10	20.73	20.53	8.05	1.25	0.07	24.76	0.35	"	97.4
9.01	2.02	0.07	21.10	13.94	5.90	1.04	0.06	32.97	0.19	"	94.9

半谷高久(1960) 水質調査法, p. 54~55, 丸善, より引用

12. 公示による各種基準

12.1 環境庁告示による水質汚濁に係る環境基準

(昭和 46 年 12 月 28 日 環境庁告示第 59 号)

水質汚濁に係る水質基準について

(前略)

第 1 環境基準

公共用水域の水質汚濁に係る環境基準は、人の健康の保護および生活環境の保全に関し、それぞれ次のとおりとする。

1. 人の健康の保護に関する環境基準

人の健康の保護に関する環境基準は、全公共用水域につき、別表 1* の項目の欄に掲げる項目ごとに、同表の基準値の欄に掲げるとおりとする。

2. 生活環境の保全に関する環境基準

(1) 生活環境の保全に関する環境基準は、各公共用水域につき、別表 2 の水域類型の欄に掲げる水域類型のうち当該公共用水域が該当するものとして (2) により指定する水域類型ごとに、同表の基準値の欄に掲げるとおりとする (後略)。

別表 1 人の健康の保護に関する環境基準

項目	カドミウム	シアン	有機磷	鉛	クロム (6 価)	ヒ素	総水銀	アルキル 水銀	PCB
基準値	0.01 ppm 以下	検出されないこと	検出されないこと	0.1 ppm 以下	0.05 ppm 以下	0.05 ppm 以下	0.0005 ppm 以下	検出されないこと	検出されないこと
測定方法	日本工業規格 K 0102 (以下この表、別表 2 及び附表 2 において「規格」という。) 40 に掲げる方法	規格 29.1.2 及び 29.3 に掲げる方法	規格 23 に掲げる方法 (ただし、メチルジメトンについては薄層クロマト-モリブデン法)	規格 39 に掲げる方法	規格 51.2 に掲げる方法	規格 48 に掲げる方法	原子吸光光度法	ガスクロマトグラフ法及び薄層クロマトグラフ分離-原子吸光光度法の両方法	ガスクロマトグラフ法

備考

1. 基準値は最高値とする。ただし、総水銀に係る基準値については、年間平均値とする。
2. 有機磷とは、パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及び EPN をいう。
3. 「検出されないこと」とは、測定方法の欄に掲げる方法により測定した場合において、その結果が当該方法の定量限界を下回ることをいう。別表 2 において同じ。
なお、アルキル水銀の項目については、ガスクロマトグラフ法及び薄層クロマトグラフ分離-原子吸光光度法の両方法によってアルキル水銀を検出した場合以外の場合をいうものとする。
4. 総水銀に係る基準値は、河川においてその汚染が自然的原因によることが明らかである場合に限り、0.001 ppm 以下とする。
5. 以下省略

* 別表 1 は環境庁告示第 63 号 (昭和 49 年 9 月 30 日) で改正された後、更に環境庁告示第 3 号 (昭和 50 年 2 月 3 日) で PCB が追加されたので、これらの改正後の表を掲載した。

別表 2 生活環境に係る環境基準

1. 河川

(1) 河川 (湖沼を除く)

項 目 類 型	利用目的の 適 応 性	基 準 値					該当水域
		水素イオン濃 度 (PH)	生物化学的 酸素要求量 (BOD)	浮遊物質 量 (SS)	溶存酸素量 (DO)	大腸菌群数	
AA	水道 1 級 自然環境保全お よびA以下の欄 に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	1 ppm 以下	25 ppm 以下	7.5 ppm 以上	50 MPN/100 m ^l 以下	第 1 の 2 の (2)により水 域類型ごと に指定する 水域
A	水道 2 級 水産 1 級 水浴 およびB以下の 欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	2 ppm 以下	25 ppm 以下	7.5 ppm 以上	1,000 MPN/100 m ^l 以下	
B	水道 3 級 水産 2 級 およびC以下の 欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	3 ppm 以下	25 ppm 以下	5 ppm 以上	5,000 MPN/100 m ^l 以下	
C	水産 3 級 工業用水 1 級 およびD以下の 欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	5 ppm 以下	50 ppm 以下	5 ppm 以上	—	
D	工業用水 2 級 農業用水 およびEの欄に 掲げるもの	6.0 以上 8.5 以上	8 ppm 以下	100 ppm 以下	2 ppm 以上	—	
E	工業用水 3 級 環境保全	6.0 以上 8.5 以下	10 ppm 以下	ごみ等の浮 遊が認めら れないこと	2 ppm 以上	—	
測定方法		規格 8 に掲 げる方法	規格 16 に掲 げる方法	規格 10.2.1 に掲げる方 法	規格 24 に掲 げる方法	最確数によ る定量法	—

備 考

1. 基準値は、日間平均値とする (湖沼、海域もこれに準ずる)。
2. 農業利用水点については、水素イオン濃度 6.0 以上 7.5 以下、溶存酸素量 5 ppm 以上とする (湖沼もこれに準ずる)。
3. 省略

- (注) 1. 自然環境保全: 自然探勝等の環境保全
2. 水道 1 級: ろ過等による簡易な浄水操作を行なうもの
 - " 2 級: 沈殿ろ過等による通常の浄水操作を行なうもの
 - " 3 級: 前処理等を伴う高度の浄水操作を行なうもの
 3. 水産 1 級: ヤマメ、イワナ等貧腐水性水域の水産生物用ならびに水産 2 級および水産 3 級の水産生物用
 - " 2 級: サケ科魚類およびアユ等貧腐水性水域の水産生物用および水産 3 級の水産生物用
 - " 3 級: コイ、フナ等、β-中腐水性水域の水産生物用
 4. 工業用水 1 級: 沈殿等による通常の浄水操作を行なうもの
 - " 2 級: 薬品注入等による高度の浄水操作を行なうもの
 - " 3 級: 特殊の浄水操作を行なうもの
 5. 環境保全: 国民の日常生活 (沿岸の進歩等を含む) において不快感を生じない限度

(2) 湖 沼 (天然湖沼および貯水量 1,000 万立方メートル以上の人工湖)

項 目 類 型	利用目的の 適 応 性	基 準 値					該当水域
		水素イオン 濃 (PH)	化学的酸素 要 求 量 (COD)	浮遊物質 量 (SS)	溶存酸素 量 (DO)	大腸菌群数	
AA	水道 1 級 水産 1 級 自然環境保全 および A 以下の 欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	1ppm 以下	1ppm 以下	7.5ppm 以上	50 MPN/100 ml 以下	第 1 の 2 の (2)により水 域類型ごと に指定する 水域
A	水道 2, 3 級 水産 2 級 および B 以下の 欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	3ppm 以下	5ppm 以下	7.5ppm 以上	1,000 MPN/100 ml 以下	
B	水産 3 級 工業用水 1 級 農業用水および C の欄に掲げる もの	6.5 以上 8.5 以下	5ppm 以下	15ppm 以下	5ppm 以上	—	
C	工業用水 2 級 環境保全	6.0 以上 8.5 以下	8ppm 以下	ごみ等の浮 遊が認めら れないこと	2ppm 以上	—	
測 定 方 法		規格 8 に掲 げる方法	規格 13 に掲 げる方法	規格 10.2.1 に掲げる方 法	規格 24 に掲 げる方法	最確数によ る定量法	—

備 考

水産 1 級, 水産 2 級および水産 3 級については, 当分の間, 浮遊物質量の基準値は適用しない。

- (注) 1. 自然環境保全: 自然探勝等の環境の保全
 2. 水道 1 級: ろ過等による簡易な浄水操作を行なうもの
 // 2, 3 級: 沈殿ろ過等による通常の浄水操作, または, 前処理等を伴う高度の浄水操作を行なうもの
 3. 水産 1 級: ヒメマス等貧栄養湖型の水域の水産生物用ならびに水産 2 級および水産 3 級の水産生物用
 // 2 級: サケ科魚類およびアユ等貧栄養湖型の水域の水産生物用ならびに水産 3 級の水産生物用
 // 3 級: コイ, フナ等富栄養湖型の水域の水産生物用
 4. 工業用水 1 級: 沈殿等による通常の浄水操作を行なうもの
 // 2 級: 薬品注入等による高度の浄水操作, または, 特殊な浄水操作を行なうもの
 5. 環境保全: 国民の日常生活 (沿岸の遊歩等を含む) において不快感を生じない限度

2. 海域

項目	利用目的の 適応性	基準値					該当水域
		水素イオン 濃度 (PH)	化学的酸素 要求量 (COD)	溶存酸素量 (DO)	大腸菌群数	n-ヘキサン 抽出物質 (油分等)	
A	水産1級浴 水およびB以下の 欄に掲げるもの	7.8 以上 8.3 以下	2ppm 以下	7.5ppm 以上	1,000 MPN/100 ml 以下	検出されな いこと	第1の2の水 (2)により水 域類型ごと に指定する 水域
B	水産2級 工業用水 およびCの欄に 掲げるもの	7.8 以上 8.3 以下	3ppm 以下	5ppm 以上	—	検出されな いこと	
C	環境保全	7.0 以上 8.3 以下	8ppm 以下	2ppm 以上	—	—	
測定方法		規格8に掲 げる方法	規格13に掲 げる方法 (ただし、B 類型の工業 用水および 水産2級の うちノリ養 殖の利水点 における測 定方法はア ルカリ性 法)	規格24に掲 げる方法	最確数によ る定量法	n-ヘキサン 抽出法	—

備考

1. 以下省略

- (注) 1. 水道1級: マダイ, ブリ, ワカメ等の水産生物用および水産2級の水産生物用
 〃 2級: ポラ, ノリ等の水産生物用
 2. 環境保全: 国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む)において不快感を生じない限度

12.2 総理府令による水質汚濁防止法に基づく排水基準

(昭和46年6月21日 総理府令第35号)

排水基準を定める総理府令

(一般基準)

第1条 水質汚濁防止法 第3条第一項の排水基準は、同条第二項の有害物質による排出水の汚染状態については、別表第1の上欄(左側)に掲げる有害物質の種類ごとに同表の下欄(右側)に掲げるとおりとし、その他の排出水の汚染状態については、別表第2の上欄(左側)に掲げる項目ごとに同表の下欄(右側)に掲げるとおりとする。

(暫定基準)

(以下省略)

別表第 1

有 害 物 質 の 種 類	許 容 限 度
カドミウム及びその化合物	1ℓにつきカドミウム 0.1 mg
シアン化合物	〃 シアン 1 mg
有機磷化合物（パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメト ン及び EPN に限る）	〃 1 mg
鉛及びその化合物	〃 鉛 1 mg
六価クロム化合物	〃 六価クロム 0.5 mg
砒素及びその化合物	〃 砒素 0.5 mg
水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物	水銀につき検出されないこと
アルキル水銀化合物	検出されないこと

備 考

「検出されないこと」とは、第 3 条の規定に基づき経済企画庁長官が定める方法により排出水の汚染状態を検定した場合において、その結果が当該検定方法の定量限界を下回ることをいう。

別表第 2

項 目	許 容 限 度
水素イオン濃度（水素指数）	海域以外の公共用水域に排出されるもの 5.8 以上 8.6 以下 海域に排出されるもの 5.0 以上 9.0 以下
生物化学的酸素要求量（単位 1ℓにつき mg）	160（日間平均 120）
化学的酸素要求量（〃）	160（日間平均 120）
浮遊物質（〃）	200（日間平均 150）
ノルマルヘキサン抽出物質含有量 （鉱油類含有量）（〃）	5
ノルマルヘキサン抽出物質含有量 （動植物油脂類含有量）（〃）	30
フェノール類含有量（〃）	5
銅含有量（〃）	3
亜鉛含有量（〃）	5
溶解性鉄含有量（〃）	10
溶解性マンガン含有量（〃）	10
クロム含有量（〃）	2
ふっ素含有量（〃）	15
大腸菌群数（単位 1 cm ³ につき個）	日間平均 3,000

備 考

1. 「日間平均」による許容限度は、1 日の排出水の平均的な汚染状態について定めたものである。
2. この表に掲げる排水基準は、1 日当たりの平均的な排出水の量が 50 m³ 以上である工場又は事業場に係る排水水について適用する。
3. 水素イオン濃度及び溶解性鉄含有量についての排水基準は、硫黄鉱業（硫黄と共存する硫化鉄鉱を採掘する鉱業を含む）に属する工場又は事業場に係る排水水については適用しない。
4. 生物化学的酸素要求量についての排水基準は、海域及び湖沼以外の公共用水域に排出される排水水に限って適用し、化学的酸素要求量についての排水基準は、海域及び湖沼に排出される排水水に限って適用する。

12.3 厚生省令による水質基準

水質基準に関する省令

(昭和 41 年 5 月 6 日 厚生省令第 11 号)

要件第 1 病原生物に汚染され又は病原生物に汚染されたことを疑わせるような生物若しくは物質を含むものではないこと

- 基準 (1) アンモニア性窒素及び亜硝酸性窒素は同時に検出されないこと
 (2) 硝酸性窒素は 10 ppm 以下であること
 (3) 塩素イオンは 200 ppm 以下であること
 (4) 有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)は 10 ppm 以下であること
 (5) 一般細菌は 1 ml の検水で形成される集落数が 100 以下であること
 (6) 大腸菌群は検出されないこと

要件第 2 シアン 水銀その他の有毒物質を含まないこと

基準 シアン 水銀 有機燐は検出されないこと

要件第 3 銅 鉄 ふっ素 フェノールその他の物質をその許容量をこえて含まないこと

基準	銅	1.0	ppm	砒素	0.05	ppm
	鉄	0.3	"	ふっ素	0.8	"
	マンガン	0.3	"	カルシウム マグネシウム 等の硬度		
	亜鉛	1.0	"		300	"
	鉛	0.1	"		500	"
	六価クローム	0.05	"	蒸発残留物	0.005	"
	* カドミウム	0.01	"	フェノール類	フェノールとして	0.005
	* 水銀	0.001	"	陰イオン活性剤		0.5

要件第 4 異常な酸性又はアルカリ性を呈しないこと

基準 水素イオン濃度は pH 値が 5.8 以上 8.6 以下であること

要件第 5 異常な臭気がないこと ただし 消毒による臭味を除く

基準 臭気 味は異常でないこと

要件第 6 外観はほとんど無色透明であること

基準 (1) 色度は 5 度以下であること

(2) 濁度は 2 度以下であること

* カドミウムについては、昭和 43 年にこの値が「指導」され、水銀については、昭和 49 年に「通知」(環水第 51 号)されている。

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.

地球科学的試料の化学分析法 3

地質調査所技術部化学課

地質調査所化学分析法, no. 52, p. 621~828, 1979

71 illus., 6 pl., 46 tab.

GEOCHEMISTRY and
TECHNICAL SERVICE
DEPARTMENT, CHE-
MISTRY SECTION

本書は、第VI部 有機分析方法、第VII部 機器分析法及び第II部の元素の補遺からなっている。

各部の記述内容は次の通りである。第VI部は、石炭・天然ガスの分析方法と岩石・堆積物などの有機物質の分析方法概論。第VII部は、岩石・鉱石などの原子吸光分析法、けい光X線分析法及び発光分光分析法。第II部の元素の補遺は、リチウム、ストロンチウム、ニオブ・タンタル及び白金族元素について、その存在と資源、化学的性質及び分析方法を記述した。

543.8 : 543.4 : 549+552/553

地球科学的試料の化学分析法 付録

地質調査所技術部化学課

地質調査所化学分析法, no. 52, p. 1~87, 1979

35 tab.

GEOCHEMISTRY and
TECHNICAL SERVICE
DEPARTMENT, CHE-
MISTRY SECTION

本付録は、地球科学的試料の化学分析法第II~VII部に記載された分析法を、実施する際に必要な基本的数表、共通取り決め事項、各種標準溶液の調製と標定方法及び指示薬類の調製方法を記載すると共に、地球科学研究室における常識的な各種資料も併せて集録した。

昭和54年3月15日 印刷

昭和54年3月20日 発行

通商産業省工業技術院 地質調査所

川崎市高津区久本 135

印刷者 松 本 喬

印刷所 啓文堂松本印刷

東京都新宿区西早稲田 2-10-11

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Shigeru SATŌ, Director

**ANALYTICAL METHODS OF
GEOLOGICAL MATERIALS**

Volume 3
with Appendix

By

Geological Survey of Japan

Geochemistry and Technical Service Department, Chemistry Section

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Japan

1979

地調化学分析
Chem. Anal. Geol. Surv.
Japan, No. 52, 1979