

地質調査所化学分析法

深海底堆積物の分析方法

地質調査所

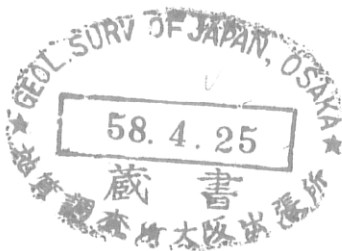
昭和58年3月

543.2 : 551.353

地質調査所化学分析法

所長 陶山 淳治

深海底堆積物の分析方法



加藤甲壬・三田直樹

目 次

1. 序 論	1
2. 標準分析法	2
2.1 標準分析試料の調製法	2
2.1.1 要 旨	2
2.1.2 装 置	2
2.1.3 操 作	2
2.2 分析方法	3
2.2.1 湿分 (H ₂ O-) 定量法	3
2.2.2 化合水 (H ₂ O+) 定量法 (ペンフィールド法)	3
2.2.3 二酸化けい素 (SiO ₂) 定量法	6
2.2.4 二酸化チタン (TiO ₂) 定量法	8
2.2.5 酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃) 定量法	8
2.2.6 酸化第二鉄 (Fe ₂ O ₃) 定量法	10
2.2.7 酸化マンガン (MnO) 定量法	11
2.2.8 酸化マグネシウム (MgO) 定量法	12
2.2.9 酸化カルシウム (CaO) 定量法	12
2.2.10 酸化ナトリウム (Na ₂ O) 定量法	12
2.2.11 酸化カリウム (K ₂ O) 定量法	13
2.2.12 五酸化りん (P ₂ O ₅) 定量法	13
2.2.13 二酸化炭素 (CO ₂) 定量法	14
2.2.14 化合水 (H ₂ O+)・二酸化炭素 (CO ₂) 定量法 (吸収法)	17
3. 微量成分分析法	20
3.1 微量成分分析試料の調製法	20
3.1.1 要 旨	20
3.1.2 操 作	20
3.2 分析方法	20
3.2.1 コバルト (Co), ニッケル (Ni), 銅 (Cu), 亜鉛 (Zn) 及び鉛 (Pb) 定量法	20
3.2.2 燃焼-赤外線吸収法による全炭素 (Total C)・全硫黄 (Total S) 定量法	23
3.2.3 硫酸塩硫黄 (S) 定量法 (硫酸バリウム重量法)	26
3.2.4 水銀 (Hg) 定量法 (無炎原子吸光法)	27
4. 資 料	29
4.1 深海底堆積物に含まれる海水塩の除去と組成に及ぼす影響について	29
4.1.1 はじめに	29
4.1.2 洗浄方法についての予備実験	29
4.1.3 洗浄液遠心分離による海水塩の除去	30

4.1.4	洗浄に伴う底泥成分の溶脱	31
4.1.5	結 論	35
4.2	メスフラスコの加熱による容量変化について	35
4.2.1	はじめに	35
4.2.2	器 具	35
4.2.3	実験とその結果	35
4.2.4	結 論	36
文 献		37

深海底堆積物の分析方法

加藤甲壬*・三田直樹*

1. 序 論

新しい鉱物資源として、深海底に賦存するマンガン団塊を研究する過程で、マンガン団塊形成の要因は、周辺海底の環境に大きく支配されることが分かってきた。

マンガン団塊の成長，組成，賦存量等に影響する環境・条件としては，幾つか挙げられているが，その内，海底堆積物質の組成と分布から堆積環境を考察し，マンガン団塊の成因を解明する試みがなされており，そのための基礎資料として，深海底堆積物の精密な化学分析値が重視されるようになった。

しかし，深海底の特殊な環境から採取された試料に対し，従来の分析法では適用し得ない点もあり，各方面から迅速かつ精度の高い分析法が要望されていることもあって，当所での研究成果をまとめ，「深海底堆積物の分析方法」として，地質調査所化学分析法シリーズに加えることにした。

深海底堆積物は，当然のことながら陸域の地球科学的試料と異なり，海水を含んだ状態で採取されるため，分析法及び分析値の中で海水成分の扱いが問題となる。

当所では，これまでの研究に基づき深海底堆積物の主成分分析及び全分析には，海水塩を除去した分析試料を用いる標準分析法を，また，微量成分の挙動を考察する場合は，海水塩を含む試料でも分析結果に支障がないことから，微量成分分析法として，それぞれ記載することにした。

標準分析法では，海水塩を除去する試料調製法と， SiO_2 ， TiO_2 ， Al_2O_3 ， P_2O_5 の系統的な分析法， Fe_2O_3 ， MnO ， MgO ， CaO ， Na_2O ， K_2O ， CO_2 及び $\text{H}_2\text{O}\pm$ について，それぞれ分析法を記載した。

微量成分分析法では，マンガン団塊との関連で重要な微量成分として， Co ， Ni ， Cu ， Zn 及び Pb を，海水塩を含む風乾試料として，原子吸光法により定量し，同じ試料で定量した H_2O の値から， 110°C 乾燥試料の値に換算する分析法を記載した。

そのほか，必要に応じて定量する成分として， C ， S の燃焼—赤外線吸収法， $\text{H}_2\text{O}+$ ， CO_2 の吸収重量法及び Hg の無炎原子吸光法による分析法も記載した。

* 技術部化学課

2. 標準分析法

2.1 標準分析試料の調製法

2.1.1 要 旨

海水又は海水塩を含む深海底堆積物試料，約 30 g に水を加えてかき混ぜ，静置後，上澄みの除去と遠心分離機により洗浄水を分離する．海水塩を除去した試料は，乾燥後，粉碎して分析試料とする．

2.1.2 装 置

- (1) 遠心分離機 容量・架数 350ml×4 本
回転数 毎分 0-3500 回転以上

2.1.3 操 作

- (1) 海水又は海水塩を含む深海底堆積物試料を，ステンレススプーンでよくかき混ぜ均一な試料とした後，約 30 g をビーカー（500 ml）にはかり取り，水を加えて約 300 ml とし，ガラス棒でよくかき混ぜ一週間放置する．
- (2) 静置した試料が流出しないよう注意しながら，サイフォンを用いて上澄み液を取り去った後，内側にポリエチレン袋をひろげた遠沈管（ ϕ 60 mm，容量 350 ml）に移し入れ^{注1)}，遠心分離機により毎分 3000 回転で 20 分間作動し，試料と洗浄水を分離する．
- (3) 遠沈管上部の洗浄水を取り去った後，前に使用したビーカーに付着している試料を遠沈管に約 150 ml の水で洗い移し，試料と水をガラス棒でよくかき混ぜ，(2)と同じ条件で試料と洗浄水を遠心分離する^{注2)}．
- (4) 遠沈管上部の洗浄水を取り去った後，塩酸（1+2000）150 ml を洗浄液として加え，ガラス棒でよくかき混ぜ，前と同じ条件で遠心分離し洗浄液を捨てる．
- (5) 洗浄と遠心分離を水で 2 回，塩酸（1+2000）で 3 回の計 5 回行った後，試料を蒸発皿（ ϕ 10 cm）等に移し入れ，ほこりの少ない場所で自然乾燥させる^{注3)}．
- (6) 乾燥の途中に固結した試料を，木片などで押し砕きながらよく乾燥させた後，試料番号を記入した紙製試料袋に移し入れ，デシケーター中で数日間放置する．
- (7) デシケーター中で湿気をなるべく除去した後，めのう乳鉢で磨砕し，再び紙製試料袋に戻すか，又は試料容器に入れ，ふたを開けたままデシケーター中で保存し^{注4)}，標準分析用試料とする．

注 1) ビーカーに残った試料は洗い移さず，そのまま(3)の操作まで保存しておく．

2) 試料と洗浄水を遠心分離するとき，通常 2 回までは 20 分間で洗浄水を分離できるが，濁りが取れない場合は塩酸（1+1）を 1 滴加えて遠心分離する．

3) 水銀等の揮散し易い元素や H₂O を定量しない試料の場合は，温度を 105-110°C に設定した定温

乾燥器で乾燥してもよい。

注4) 海水塩を除去し、乾燥した試料は吸湿性が強く、磨砕中や、はかり取り中に吸湿するので注意を要する。

2.2 分析方法

分析系統図を図1-1, 1-2に示す。

2.2.1 湿分(H₂O-)定量法

〔要旨〕

試料をひょう量瓶にはかり取り、105-110°Cで恒量になるまで乾燥したときの重量をはかり、その減量を湿分(H₂O-)とする。

〔操作〕

- (1) ひょう量瓶^{注5)}(例えば、直径30mm×高さ30mm)のふたを開けて、105-110°Cに調節した定温乾燥器で30分間加熱乾燥し、デシケーター中でふたを閉めて放冷後、その重量をはかり、恒量となるまでこれを繰り返す。
- (2) このひょう量瓶に、分析試料1g(Wg)を正しくはかり取り(w₁g)、105-110°Cに温度を調節した定温乾燥器に入れ、ひょう量瓶のふたを開けて2時間乾燥した後、デシケーター中でふたを閉めて放冷後、重量を正しくはかる。
- (3) 更に、1時間乾燥しデシケーター中で放冷後、重量を正しくはかり、恒量(w₂g)となるまでこれを繰り返し、乾燥前の重量(w₁g)から減量を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の湿分(H₂O-%)を算出する。

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

注5) ひょう量瓶の代りに白金るつぼ(30番)を使用してもよく、その場合は、約800°Cの電気炉中で5分間強熱して、白金るつぼの恒量を求める。

2.2.2 化合水(H₂O+)定量法(ペンフィールド法)

〔要旨〕

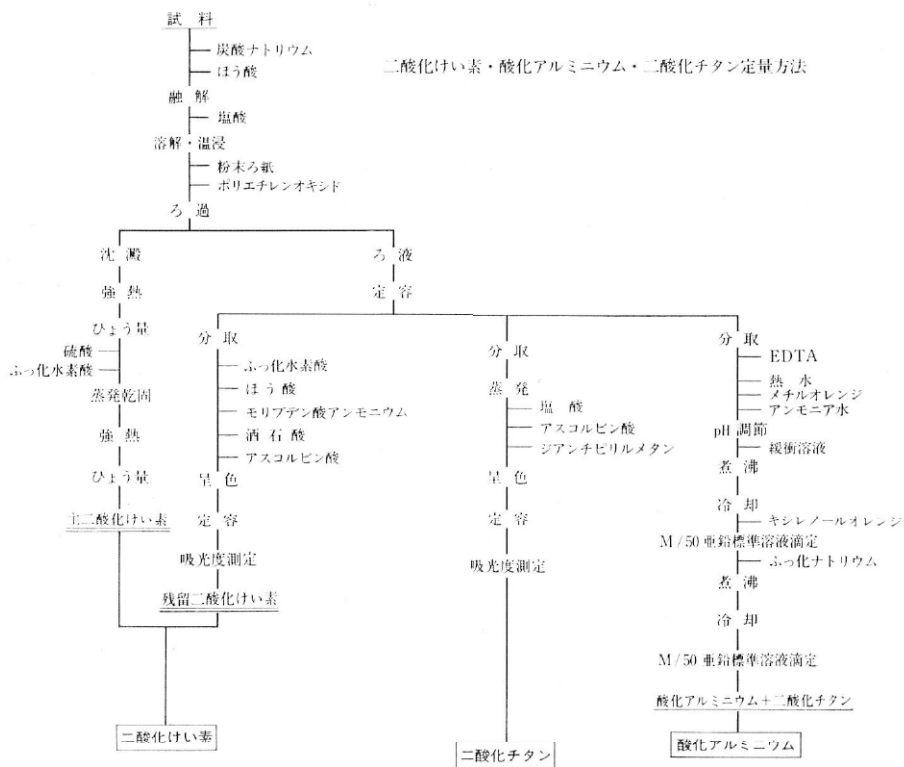
ペンフィールド管(第2-1図)の底球部に試料を入れて加熱し、試料から分離した水分を、冷却した中球部に凝縮させる。試料の入った底球部を融かして切断分離し、水分の集った中球部の重量と、その水分を追い出した後の重量差から全水分(H₂O±)を求め、2.2.1で得られた湿分(H₂O-)を差し引き、化合水(H₂O+)とする。

〔器具〕

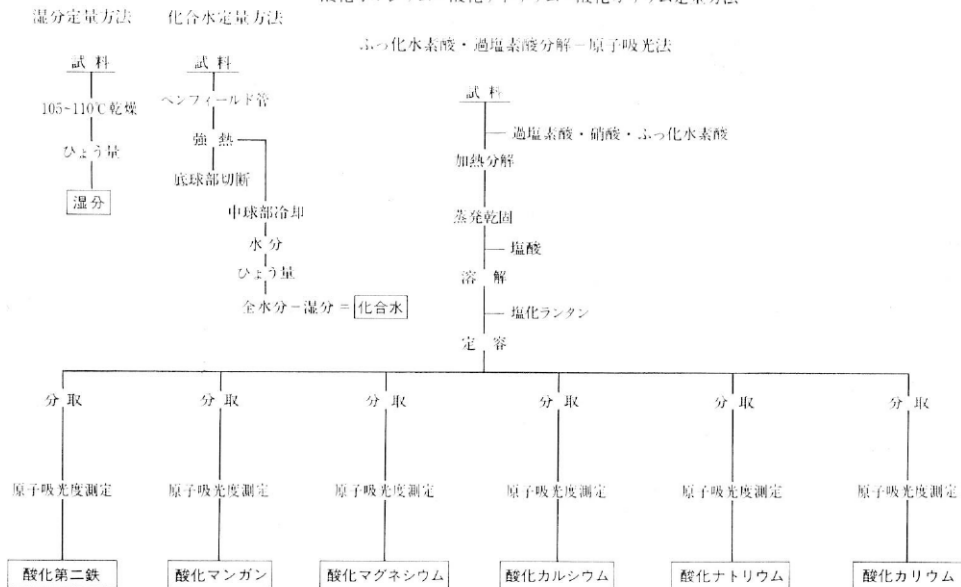
- (1) ペンフィールド管(第2-1図) 軟化点780-820°C程度のガラスで作られたものとする。
- (2) 長脚漏斗(第2-2図) ガラス製で脚の部分がペンフィールド管に挿入できるものとする。

〔操作〕

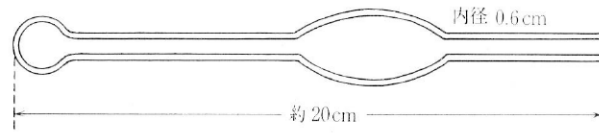
- (1) 分析試料0.5g(Wg)を正しくはかり取り、あらかじめ加熱乾燥後デシケーター中で放冷したペンフィールド管の底球部に、長脚漏斗を用いて入れる^{注6)}。



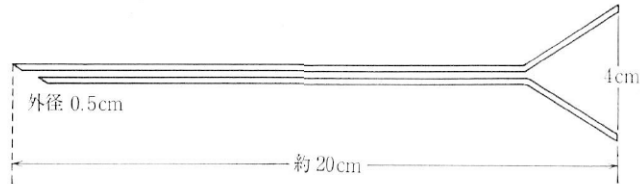
酸化第二鉄・酸化マンガン・酸化マグネシウム・
酸化カルシウム・酸化ナトリウム・酸化カリウム定量方法



第1図 分析系統図



第2-1図 ベンフィールド管



第2-2図 長脚漏斗

- (2) ベンフィールド管の中空部を、冷水で湿した布で包み、水平よりもいくらか底球部を高くして注7) 保持する。
- (3) メッセルバーナー注8) を用い、初めは低温で底球部を加熱し、徐々に温度を上げて底球部が軟化し垂れ下がるまで強熱する。
- (4) 垂れ下がった底球部を、るつぼ挟み注9) で軽く持ち上げて試料を万遍無く10分間強熱した後、軟化している底球部をるつぼ挟みで、管部に試料が残らないよう注意して引き切り、加熱をやめる。
- (5) 中球部を包む布に冷水を補給するなどして冷却し、凝縮した水分が流出しないように、水平に保ちながら管の口に栓注10) をして、水分の揮散を防ぐ。
- (6) 室温まで冷却した後、冷却用の布を取り除き、乾いた布で管の外側の湿気を十分にふき取り、栓をしたまま重量 (w_1g) を正しくはかる。
- (7) 栓をはずし $100^{\circ}C$ 以上に加熱して管内の水分を大部分揮散させた後、ガラス細管とスプレー等で管内に送風し、完全に水分を追い出し、放冷後、元の栓をして重量 (w_2g) を正しくはかる。

〔計算〕

次式によって、試料中の化合水 (H_2O+) 含有率を算出する。

$$\text{化合水 (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{W} \times 100 - (H_2O - \%)$$

注6) 長脚漏斗の内壁に試料が付着することがあるが、ベンフィールド管に漏斗を差し込んだまま、振動させて落せば微量の付着は、結果に影響しない。

7) 底球部が水平より低いと分離凝縮した水分が逆流し、加熱中のガラスを破損することがある。

8) ガスの種類によっては、空気の混合だけでは温度が不十分なことがあるので、このような場合は、酸素を助燃ガスとして使用できる構造のバーナーを使う。

9) 強熱したガラスを急冷すると破損するので、るつぼ挟みの先端は予熱しておく。

10) ゴム栓又はプラスチック製伸縮フィルムを使用する。

2.2.3 二酸化けい素 (SiO₂) 定量法

〔要旨〕

試料を炭酸ナトリウムとほう酸で融解した後、塩酸に溶解し、粉末沓紙とポリエチレンオキシドを加え、けい酸を凝集させて沓過・洗浄し、沈殿を強熱してはかる。これにふっ化水素酸を加え、加熱して二酸化けい素を揮散させ、再び強熱してはかり、減量から主二酸化けい素量を求め、別に沓液から一定量を分取して、モリブデン青吸光光度法により残留二酸化けい素量を求める。主二酸化けい素量と残留二酸化けい素量から、二酸化けい素含有率を求める。

〔試薬〕

- (1) 塩酸 (1+1, 1+4, 1+50)
- (2) 硫酸 (1+1)
- (3) 炭酸ナトリウム (無水)
- (4) ほう酸
- (5) ほう酸溶液 (4 w/v%)
- (6) ピロ硫酸カリウム
- (7) ポリエチレンオキシド溶液 ポリエチレンオキシド (例えば、商品名 polyox WSR-301 のように平均分子量 400 万程度のもの) 0.1 g を水 200 ml にかき混ぜながら少量ずつ加えて溶解させ、ポリエチレン瓶に入れ冷蔵庫内に保存する。調製後 1 カ月以上経過したものは、凝集効果が低下するので使用しないほうがよい。
- (8) ふっ化水素酸 (46.5%)
- (9) ふっ化水素酸 (1+9) 駒込ビペット (ポリエチレン製 10 ml) の先端部に脱脂綿を詰め、Cl 型強塩基性イオン交換樹脂約 10 ml を入れ、上部にポリエチレン漏斗をつなぐ。これに塩酸 (1+19) 50 ml、水 50 ml 及びふっ化水素酸 (1+9) 500 ml を順次通し、ふっ化水素酸の最初の 50 ml までは捨て、以後の精製ふっ化水素酸 (1+9) をポリエチレン瓶に保存する。
- (10) モリブデン酸アンモニウム溶液 モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 10 g を水 100 ml に溶解する。保存中にモリブデン酸が析出したときは新しく調製する。
- (11) 酒石酸溶液 (10 w/v%)
- (12) アスコルビン酸溶液 (10 w/v) 冷暗所に保存し 3 カ月以上経過したときは新しく調製する。
- (13) 標準二酸化けい素溶液 (1.0 mg SiO₂/ml) 二酸化けい素約 1 g を磁器るつぼ (A0) に取り 1050-1100°C で 1 時間強熱後、デシケーター中で放冷したもの 0.500 g を白金るつぼ (30 番) に正しくはかり取り、炭酸ナトリウム (無水) 5 g と混ぜ合せ、融解する。放冷後、熱水で溶解し放冷後、メスフラスコ (500 ml) に洗い移し、水で定容とする。

〔操作〕

- (1) 分析試料 0.5 g (Wg) を白金皿 (100 番) に正しくはかり取り、炭酸ナトリウム (無水) 1.5 g、ほう酸 0.2 g を加え、白金線又はガラス棒でよくかき混ぜた後、初めは低温で加熱し、徐々に温度を上げ、融解物が発泡しなくなってから、1000°C の電気炉中で 4 分間強熱して融解する^{注1)}。
- (2) 時計皿でふたをして放冷後、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、ふたをしたまま水浴上で加熱

溶解し、20 分間加熱を続ける。

- (3) 水浴上から下ろし、時計皿を水洗せず^{注12)}に除き^{注12)}、粉末汙紙 (100-200 メッシュ) 0.2-0.3 g を加え、ガラス棒でかき混ぜた後、ポリエチレンオキッド溶液 10 ml を加えてよくかき混ぜ、約 5 分間放置する。
- (4) 汙紙 (5 種 B) を用いて汙過し^{注13)}、熱塩酸 (1+50) で数回洗浄した後、熱水で十分に洗浄し、汙・洗液はビーカー (300 ml) に受け保存する。
- (5) 沈殿を汙紙と共に白金るつぼ (30 番) に移し入れ、硫酸 (1+1) 1, 2 滴を加え、電熱器等で加熱乾燥し、低温で汙紙を完全に灰化した後^{注14)}、1050-1100°C で約 1 時間強熱する。
- (6) デシケーター中で 20 分間放冷後、重量をはかり、更に 20 分間強熱し、恒量 (w_1 g) となるまでこの操作を繰り返す。
- (7) 白金るつぼ中の不純二酸化けい素を、少量の水で湿らし、硫酸 (1+1) 3 滴、ふっ化水素酸約 10 ml を加え、砂浴上で初めは弱く、次第に温度を上げて加熱し、蒸発乾固する。
- (8) 再び硫酸 (1+1) 3 滴、ふっ化水素酸約 3 ml を加えて加熱、蒸発、乾固を繰り返す、1050-1100°C で 5 分間強熱後、デシケーター中で 20 分間放冷して重量 (w_2 g) をはかる。
- (9) 白金るつぼ中の残留物に、ピロ硫酸カリウム 1 g を加えて加熱融解し、放冷後、温水 10 ml を加えて溶解した後、操作(4)の汙・洗液に加える。
- (10) 汙・洗液は、冷却後、メスフラスコ (250 ml) に洗い移し、水で定容として試料溶液 A とし、その 10 ml をプラスチックビーカー (100 ml) に正しく分取する。
- (11) ふっ化水素酸 (1+9)^{注15)} 2 ml を加えて振り混ぜ、約 10 分間放置後、ほう酸溶液 (4 w/v %) 50 ml と水を加えて液量を約 70 ml にする。
- (12) これにモリブデン酸アンモニウム溶液 2 ml を加え、振り混ぜて 10 分間放置後、酒石酸溶液 (10 w/v %) 5 ml とアスコルビン酸溶液 (10 w/v %) 2 ml を加え、メスフラスコ (100 ml) に洗い移し、水で定容として 30 分間放置する。
- (13) この溶液の一部を吸光光度計の吸収セル (1 cm) に取り、波長 650 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。
- (14) 同時に並行して作成した検量線^{注16)} から、溶液中の二酸化けい素量 (a mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の二酸化けい素含有率 (SiO_2 %) を算出する。

$$\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{(w_1 - w_2) + a/1000 \times 250/10}{W} \times 100$$

注11) 融解時間が長くなると塩酸に溶解し難く、石灰質試料では流動性がないが 4 分間以上強熱しない。

12) 石灰質試料 (CaCO_3 40%以上) 等で、二酸化けい素含有率が少なく、ゼラチン状にならない場合は、時計皿をとって塩類が析出するまで蒸減する。

13) 水が加わると凝集効果が悪くなるので、(4)の操作のとき水洗する。

14) 完全に灰化しないうちに強熱すると、炭化物が残ることがある。

15) ふっ化水素酸は特級品でも、けいふっ化物を含むので必ずイオン交換樹脂で精製して使用する。

16) 標準二酸化けい素溶液 (1.0 mg SiO_2) を水で正しく 20 倍にうすめ、0-6 ml (SiO として 0-0.30 mg) をプラスチックビーカーに段階的に正しく取り、塩酸 (1+4) 1 ml を加え、以下、本文〔操

作] (1)-(3)に従って試料と並行して操作し、得られた吸光度と二酸化けい素量の関係線を作成して検量線とする。

2.2.4 二酸化チタン (TiO₂) 定量法

〔要旨〕

2.2.3〔操作〕(10)の試料溶液 A を分取し、塩酸とアスコルビン酸を加えて鉄を還元した後、ジアンチピリルメタン (以下 DAM と略記) でチタンを呈色させ、吸光度を測定する。

〔試薬〕

- (1) 塩酸 (1+1, 1+5)
- (2) 硫酸 (1+9)
- (3) ピロ硫酸カリウム
- (4) アスコルビン酸溶液 (10 w/v%) 2.2.3〔試薬〕(12)参照
- (5) DAM 溶液 DAM 1 g を塩酸 (1+5) 30 ml に溶かした後、水で 100 ml にうすめる。
- (6) 標準二酸化チタン原液 (0.2 mg TiO₂/ml) 二酸化チタン (99.9%以上) 約 1.2 g を磁器のつぼ (A0) に取り、約 1100°C で 1 時間強熱しデンケーター中で放冷する。この中から 0.100 g を白金のつぼ (30 番) に正しくはかり取り、ピロ硫酸カリウム 2 g を加えて加熱融解した後、放冷する。これをビーカー (300 ml) に入れ、硫酸 (1+9) 100 ml を加え 50°C 以下で加温して溶解させる。冷却後、白金のつぼを水洗して取り出した後、メスフラスコ (500 ml) に洗い移し、硫酸 (1+9) で定容とする。

〔操作〕

- (1) 2.2.3〔操作〕(10)の試料溶液 A から 20 ml^{注17)} (V ml) をメスフラスコ (50 ml) に正しく分取し、塩酸 (1+1) 5 ml、アスコルビン酸溶液 (10 w/v%) 1 ml を加えて振り混ぜ、1 分間放置する。
- (2) DAM 溶液 15 ml を加えて振り混ぜ、水で定容として 1 時間放置する。
- (3) この溶液の一部を吸光度計の吸収セル (1 cm) に取り、波長 390 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。
- (4) あらかじめ作成してある検量線^{注18)} から、溶液中の二酸化チタン量 (a mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の二酸化チタン含有率 (TiO₂ %) を算出する。

$$\text{二酸化チタン (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注17) 二酸化チタン含有率が 0.05-0.25% のときは 50 ml、0.05% 未満のときは 100 ml を分取し、水浴上で蒸発し、20 ml 以下に濃縮してメスフラスコに入れる。

18) 標準二酸化チタン原液 (0.2 mg TiO₂/ml) を水で正しく 20 倍にうすめ、0-25.0 ml (TiO₂ として 0-0.25 mg) をメスフラスコ (50 ml) に段階的に正しく取り、塩酸 (1+1) 5 ml、アスコルビン酸溶液 (10 w/v %) 1 ml を加えて振り混ぜ 1 分間放置した後、本文操作(2), (3)に従って得られた吸光度と二酸化チタン量との関係線を作成して検量線とする。

2.2.5 酸化アルミニウム (Al₂O₃) 定量法

〔要旨〕

2.2.3〔操作〕(a)の試料溶液Aを分取し、EDTA溶液を過剰に加えpHを5.5に調節した後、煮沸してアルミニウムとEDTAを完全に反応させる。冷却後、キシレノールオレンジを指示薬として亜鉛標準溶液で逆滴定した後、ふっ化ナトリウムを加えて煮沸する。冷却後、アルミニウムとチタンから遊離したEDTAを再び亜鉛標準溶液で滴定する。

〔試薬〕

- (1) 硝酸 (1+1)
- (2) アンモニア水 (1+9)
- (3) EDTA 溶液 (0.02 M) EDTA 二ナトリウム(2水塩) 7.45 g を水に溶かして 1000 ml とし、ポリエチレン瓶に保存する。
- (4) 緩衝溶液 (pH 5.5) 酢酸ナトリウム (3水塩) 500 g を 2 l の水に溶かし、酢酸を加えて pH を 5.5 に調節する。
- (5) M/50 亜鉛標準溶液 (1.0196 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ml}$) 金属亜鉛 (標準試薬) 1.3076 g をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、水 20 ml, 硝酸 (1+1) 10 ml を加え、時計皿でふたをして水浴上で加熱溶解する。冷却後、時計皿を水洗して除き、水を加えて約 100 ml とし、酢酸アンモニウム溶液 (10 w/v %) を加えて pH を 5.5 に調節した後、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で定容とする。
- (6) ふっ化ナトリウム
- (7) メチルオレンジ指示薬 メチルオレンジ 0.1 g を水 100 ml に溶解する。
- (8) キシレノールオレンジ指示薬 キシレノールオレンジ (XO) 0.1 g を水 100 ml に溶解し、褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。2ヵ月以上経過したときは新しく調製する。

〔操作〕

- (1) 2.2.3〔操作〕(a)の試料溶液Aから50 mlをビーカー (300 ml) に正しく分取し、硝酸 (1+1) 2 ml を加え 10 分間煮沸した後、水を加えて液量を約 100 ml とし、EDTA 溶液 (0.02 M) 30 ml^{注19)} を正しく加え、再び煮沸するまで加熱する。
- (2) メチルオレンジ指示薬を 1 滴^{注20)} 加え、かき混ぜながらアンモニア水 (1+9) をゆっくり滴加し^{注21)}、溶液が赤色からわずかにだいたい色に変わった時点で緩衝溶液 (pH 5.5) 10 ml を加え、5 分間煮沸する。
- (3) 冷却後、キシレノールオレンジ指示薬 3, 4 滴を加え、M/50 亜鉛標準溶液で滴定し、終点付近ではよくかき混ぜながらゆっくり滴定し、黄色からわずかに赤味を呈する点まで滴定する。
- (4) 次に、ふっ化ナトリウム 1.0 g を加え、5 分間煮沸してから冷却し、再び M/50 亜鉛標準溶液で滴定し、黄色からわずかに赤味を呈した点を終点 (v_1 ml)^{注22)} とする。
- (5) 全操作を通じ空試験を行い、ふっ化ナトリウム添加以後の M/50 亜鉛標準溶液滴定量 (v_2 ml) を求める。

〔計算〕

2.2.4で試料中の二酸化チタン含有率を求め、次式によって試料中の酸化アルミニウム含有率 (Al_2O_3 %) を算出する。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{(v_1 - v_2) \times 0.0010196}{W} \times \frac{250}{50} \times 100 - [\text{TiO}_2 (\%) \times 0.638]$$

- 注19) 酸化アルミニウム含有率が30%未満のときは 35ml, 30-35%のときは 40 ml を添加する。
- 20) 多く加えると後の滴定時に、キシレノールオレンジ指示薬の変色が不明瞭になる。
- 21) アンモニア水の過剰及び早急な滴加は、水酸化物が生成・重合する傾向があり、この重合物は煮沸しても EDTA と反応しにくいので誤差の原因となる。水酸化物が生成したときは、硝酸酸性で煮沸すると重合物は分解する。
- 22) ふっ化ナトリウム添加以後の滴定量であり、また、ふっ化カルシウムの生成で白濁することがあるが、滴定値には影響しない。

2.2.6 酸化第二鉄 (Fe_2O_3) 定量法

〔要旨〕

試料を過塩素酸と硝酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、蒸発乾固する。これを塩酸で溶解し、塩化ランタンを加えた後、定容として試料溶液 B とする。この溶液から原子吸光法により酸化第二鉄を定量する。

〔試薬〕

- (1) 塩酸 (1+1)
- (2) 硝酸
- (3) 過塩素酸 (60%)
- (4) ふっ化水素酸 (46.5%)
- (5) 塩化ランタン溶液 酸化ランタン 50 g に塩酸 (1+1) 200 ml を加え、加熱溶解し冷却後、水でうすめて 1 l とし、ポリエチレン瓶に保存する。
- (6) 標準酸化第二鉄原液 (1.0 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$) 金属鉄 (99.9%以上) 0.3500 g を正しくはかり取り、塩酸 (1+1) 20 ml と少量の過酸化水素水を加え、加熱溶解し冷却後、メスフラスコ (500 ml) に洗い移し、水で定容とする。
- (7) 標準酸化マンガン原液 (1.0 mg MnO/ml) 金属マンガン (99.9%以上) 0.3873 g を正しくはかり取り、塩酸 (1+1) 2.5 ml を加えて溶解した後、メスフラスコ (500 ml) に洗い移し、水で定容としてポリエチレン瓶に保存する。使用の都度、水で正しく 10 倍にうすめる。
- (8) 標準酸化カルシウム原液 (1.0 mg CaO/ml) 炭酸カルシウム (99.9%以上) を 180°C に 1 時間保ち、デシケーター中で放冷した後、0.8924 g を正しくはかり取り、塩酸(1+1) 12 ml で溶解し、メスフラスコ (500 ml) に洗い移し、水で定容としてポリエチレン瓶に保存する。
- (9) 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(99.9%以上) 0.3016 g を正しくはかり取り、塩酸 (1+1) 10 ml を加えて溶解し、冷却後、メスフラスコ (500 ml) に洗い移し、水で定容としてポリエチレン瓶に保存する。
- (10) 標準酸化ナトリウム原液 (1.0 mg $\text{Na}_2\text{O}/\text{ml}$) 塩化ナトリウム (標準試薬) 0.9430 g を正しくはかり取り、水を加えて溶かした後、塩酸 (1+1) 5 ml を加えメスフラスコ (500 ml) に洗い移し、水で定容としてポリエチレン瓶に保存する。
- (11) 標準酸化カリウム原液 (1.0 mg $\text{K}_2\text{O}/\text{ml}$) 塩化カリウムを 500-650°C に 40-50 分間保った後、デシケーター中で放冷したもの 0.7915 g を正しくはかり取り、水に溶かしてから塩酸 (1+1) 5 ml を加え、メスフラスコ (500 ml) に洗い移し、水で定容としてポリエチレン瓶に保存する。

- (12) 標準混合溶液系列—I 酸化第二鉄，酸化カルシウム，酸化マグネシウム，酸化ナトリウム及び酸化カリウムの各標準原液 (1.0 mg/ml) 0-5.0 mg を 0.5 mg 毎に段階的と 10.0 mg を，そして同じように酸化マンガン標準液 (0.1 mg/ml) 0-0.5 mg と 1.0 mg を他の酸化物の 1/10 量となるように，それぞれのメスフラスコ (100 ml) に正しく分取して混合し，塩化ランタン溶液 10 ml と塩酸 (1+1) 4 ml を加え，水で定容としてポリエチレン瓶に保存する。

〔操作〕

- (1) 分析試料 0.1 g を白金皿 (100 番) に正しくはかり取り，少量の水で湿し，過塩素酸 5 ml，硝酸 1 ml 及びふっ化水素酸 10 ml を加え，白金線でかき混ぜた後，砂浴上で初めは弱火で加熱して分解する。
- (2) 徐々に加熱温度を上げ，過塩素酸の白煙を激しく発生させ，蒸発乾固するまで加熱した後，放冷する。
- (3) 白金皿の内壁を水洗し，過塩素酸 3 ml を加え再び砂浴上で加熱し，白煙を激しく発生させ，乾固近くでは，やや低い温度で完全に乾固し，放冷する。
- (4) 塩酸 (1+1) 5 ml と水約 10 ml を加え，時計皿でふたをして水浴上又はホットプレートで加熱溶解した後，放冷する。
- (5) 時計皿を水洗して除き，メスフラスコ (100 ml) に洗い移し，塩化ランタン溶液^{注23)} 10 ml を加え，水で定容とする。
- (6) この溶液を試料溶液 B とし，原子吸光法による酸化第二鉄，酸化マンガン，酸化マグネシウム，酸化カルシウム，酸化ナトリウム及び酸化カリウムの定量に用いる。
- (7) 原子吸光分析装置の鉄用中空陰極ランプを用い，空気—アセチレンフレーム中に試料溶液 B を噴霧し，波長 248.4 nm の吸光度^{注24)} を測定する。
- (8) 同時に並行して標準混合溶液系列—I の吸光度を測定し，得られた吸光度と酸化第二鉄量との関係線から酸化第二鉄濃度 (c_1 mg) を求める。

〔計算〕

次式によって，試料中の酸化第二鉄含有率 (Fe_2O_3 %) を算出する。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{c_1/1000}{W} \times 100$$

注23) 塩化ストロンチウム溶液で代用することができるが，その場合は，標準混合溶液系列—I にも塩化ストロンチウム溶液を使用する。塩化ストロンチウム (6 水塩) 122 g を水に溶かし，塩酸 (1+1) 40 ml を加えて水で 1 l にうすめ，ポリエチレン瓶に保存したものをを用いる。

- 24) 使用する原子吸光分析装置に応じて測定に最適なランプ電流値，スリット幅，パーナー角度などを設定する。

2.2.7 酸化マンガン (MnO) 定量法

〔要旨〕

- 2.2.6 〔操作〕 (6) の試料溶液 B から，原子吸光法により酸化マンガン定量する。

〔試薬〕

- (1) 標準混合溶液系列—I 2.2.6 〔試薬〕 (12) と同じものを使用する。

〔操作〕

- (1) 原子吸光分析装置のマンガン用中空陰極ランプを用い、空気—アセチレンフレーム中に 2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B を噴霧し、波長 297.5 nm の吸光度^{注24)}を測定する。
- (2) 同時に並行して標準混合溶液系列—I の吸光度を測定し、得られた吸光度と酸化マンガ
ン量との関係線から酸化マンガ
ン濃度 (c_2 mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の酸化マンガ含有率 (MnO %) を算出する。

$$\text{酸化マンガ (\%)} = \frac{c_2/1000}{W} \times 100$$

2.2.8 酸化マグネシウム (MgO) 定量法

〔要旨〕

2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B から、原子吸光法により酸化マグネシウムを定量する。

〔試薬〕

(1) 標準混合溶液系列—I 2.2.6〔試薬〕(12)と同じものを使用する。

〔操作〕

- (1) 原子吸光分析装置のマグネシウム用中空陰極ランプを用い、空気—アセチレンフレーム中に 2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B を噴霧し、波長 285.2 nm の吸光度^{注24)}を測定する。
- (2) 同時に並行して標準混合溶液系列—I の吸光度を測定し、得られた吸光度と酸化マグネシウム量との関係線から酸化マグネシウム濃度 (c_3 mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の酸化マグネシウム含有率 (MgO %) を算出する。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{c_3/1000}{W} \times 100$$

2.2.9 酸化カルシウム (CaO) 定量法

〔要旨〕

2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B を用い、原子吸光法によって酸化カルシウムを定量する。

〔試薬〕

(1) 標準混合溶液系列—I 2.2.6〔試薬〕(12)と同じものを使用する。

〔操作〕

- (1) 原子吸光分析装置のカルシウム用中空陰極ランプを用い、空気—アセチレンフレーム中に 2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B を噴霧し、波長 422.7 nm の吸光度^{注24)}を測定する。
- (2) 同時に並行して標準混合溶液系列—I の吸光度を測定し、得られた吸光度と酸化カルシウム量との関係線から酸化カルシウム濃度 (c_4 mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の酸化カルシウム含有率 (CaO %) を算出する。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{c_4/1000}{W} \times 100$$

2.2.10 酸化ナトリウム (Na₂O) 定量法

〔要旨〕

2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B から、原子吸光法により酸化ナトリウムを定量する。

〔試薬〕

(1) 標準混合溶液系列—I 2.2.6〔試薬〕(12)と同じものを使用する。

〔操作〕

(1) 原子吸光分析装置のナトリウム用中空陰極ランプを用い、空気—アセチレンフレーム中に2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B を噴霧し、波長589.0 nmの吸光度^{注24)}を測定する。

(2) 同時に並行して標準混合溶液系列—Iの吸光度を測定し、得られた吸光度と酸化ナトリウム量との関係線から酸化ナトリウム濃度 (c_5 mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の酸化ナトリウム含有率 (Na_2O %) を算出する。

$$\text{酸化ナトリウム (\%)} = \frac{c_5/1000}{W} \times 100$$

2.2.11 酸化カリウム (K_2O) 定量法

〔要旨〕

2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B から、原子吸光法により酸化カリウムを定量する。

〔試薬〕

(1) 標準混合溶液系列—I 2.2.6〔試薬〕(12)と同じものを使用する。

〔操作〕

(1) 原子吸光分析装置のカリウム用中空陰極ランプを用い、空気—アセチレンフレーム中に2.2.6〔操作〕(6)の試料溶液 B を噴霧し、波長766.5 nmの吸光度^{注24)}を測定する。

(2) 同時に並行して標準混合溶液系列—Iの吸光度を測定し、得られた吸光度と酸化カリウム量との関係線から酸化カリウム濃度 (c_6 mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の酸化カリウム含有率 (K_2O %) を算出する。

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \frac{c_6/1000}{W} \times 100$$

2.2.12 五酸化りん (P_2O_5) 定量法

〔要旨〕

2.2.3〔操作〕(10)の試料溶液 A を分取し、水酸化ナトリウムで中和後、硫酸で一定の酸濃度とし、モリブデン酸アンモニウムとアスコルビン酸を加えた後、水浴中で加熱してりんを呈色させ、吸光度を測定する。

〔試薬〕

(1) 硫酸 (1+1)

(2) 水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v %)

(3) モリブデン酸アンモニウム溶液 モリブデン酸アンモニウム (4水塩) 2 gを温水 20 ml に溶かし、硫酸 (1+1) 60 ml を加えた後、水で 100 ml にうすめる。

(4) アスコルビン酸溶液 (10 w/v %) 2.2.3〔試薬〕(12)参照

(5) *p*-ニトロフェノール指示薬 *p*-ニトロフェノール (PNP) 0.2 g を水 100 ml に溶解する。

- (6) 標準五酸化りん原液 (1.0 mg P₂O₅/ml) りん酸二水素カリウム (KH₂PO₄) を 105–110 °C で 3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したもの 0.959 g をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り、水に溶かしてメスフラスコ (500ml) に洗い移し、水で定容とする。使用の都度、水で正しく 20 倍にうすめる。

〔操作〕

- (1) 2.2.3〔操作〕(10)の試料溶液 A から 5 ml (V ml) をメスフラスコ (100 ml)^{注25)} に正しく分取し、*p*-ニトロフェノール指示薬を 1 滴加え、かき混ぜながら水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v %) を溶液が黄色を呈するまで滴加する。
- (2) これに硫酸 (1+1) を滴加して無色とし、更に 2, 3 滴過剰に加えた後、モリブデン酸アンモニウム溶液 10.0 ml 及びアスコルビン酸溶液 (10 w/v %) 2 ml を加え、水で定容とする。
- (3) メスフラスコの栓をしたまま、沸とうしている水浴中に浸し 15 分間加熱した後、流水中で室温まで冷却する^{注26)}。
- (4) この溶液の一部を吸光度計の吸収セル (1 cm) に取り、波長 830 nm 付近で水を対照液として吸光度を測定する。
- (5) 同時に並行して作成した検量線^{注27)} から、溶液中の五酸化りん量 (a mg) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の五酸化りん含有率 (P₂O₅ %) を算出する。

$$\text{五酸化りん (\%)} = \frac{a/1000}{W} \times \frac{250}{V} \times 100$$

注25) 加熱時に内容物が膨張して、標線より液面が上昇するので、なるべく首が太く、標線が低い位置のメスフラスコを使用する。また、硬質ガラス製メスフラスコの加熱に伴う容積変化は、誤差範囲内で問題ないが、一応常温で使用するものとは区別しておくことが望ましい (4. 資料参照)。

26) 呈色液に濁りが認められたときは、新たに試料溶液 5 ml をビーカー (100 ml) に正しく分取し、硝酸 5 ml と硫酸 (1+1) 2 ml を加え、加熱して硫酸白煙を発生させ、乾固しないように注意して加熱を止め放冷する。水 30 ml を加え加熱溶解し、沓紙 (5 種 B) で沓過・洗浄し、沓・洗液はメスフラスコ (100 ml) に受け、本文〔操作〕(1)の *p*-ニトロフェノール指示薬添加以降に従って操作する。

27) 標準五酸化りん原液 (1.0 mg P₂O₅/ml) を水で正しく 20 倍にうすめ、0–5.0 ml (P₂O₅ として 0–0.25 mg) を段階的にメスフラスコ (100 ml) に正しく取り、本文〔操作〕(1)の *p*-ニトロフェノール指示薬添加以降に従って試料と並行して操作し、得られた吸光度と五酸化りん量の関係線を作成して検量線とする。

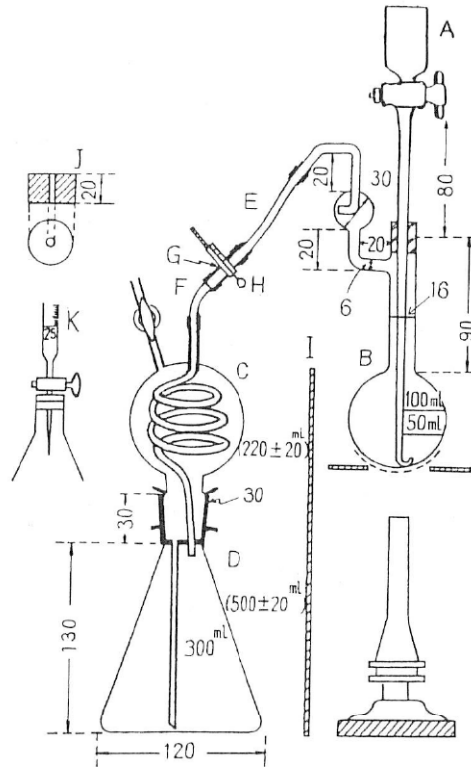
2.2.13 二酸化炭素 (CO₂) 定量法

〔要旨〕

試料を酸分解し、発生した二酸化炭素を水酸化ナトリウムと塩化バリウム混合液に吸収させ、過剰のアルカリを塩酸標準溶液で滴定して二酸化炭素量を求める。

〔装置〕

第 3 図に示すような定量装置 (例えば、旭硝子 K. K. 製 AGK 式 CO₂ 簡易精密定量器) を用いる。



(単位. mm)

第3図 無水炭酸定量装置

- A 活栓付漏斗 (60 ml)
- B 試料分解フラスコ (170 ml) : 50 ml と 100 ml に標線付き.
- C ガス吸収器球状部 (220 ml) : 内部の曲管及び下部足管は内径 2 mm, 外径 5-6 mm とする. 下部三角フラスコから押し上げられる吸収液をためると共に, 熱水蒸気の冷却をする.
- D ガス吸収器下部三角フラスコ (500 ml) : 300 ml に標線付き. 上部球状部との接続部はすり合せとし, スプリングで固定できるようになっている.
- E, F ゴム管
- G ガラス管
- H ピンチコック
- I 断熱しゃへい板 : 吸収器へのふく射熱防止用.
- J ゴム栓 : 下部三角フラスコに合う薄形のもので, 滴定用ビュレットの先端が入る小穴を開けておく.
- K 滴定用ビュレット (25 ml) : 活栓から先の部分を約 7 cm に引き伸して細くし, 1 滴が 0.02-0.03 ml になるようにする.

〔試薬〕

- (1) 塩酸 (1+4)

- (2) 水酸化ナトリウム溶液 (0.5 w/v %) 水酸化ナトリウム 5 g を水 1 l に溶かし、ポリエチレン瓶に入れて保存する。調製に際し炭酸塩を除く必要はない。
- (3) 塩化バリウム溶液 塩化バリウム (2 水塩) 50 g を水 5 l に溶かし、フェノールフタレイン指示薬 5 ml を加える。
- (4) フェノールフタレイン指示薬 フェノールフタレイン 0.2 g をエチルアルコール (95%) 90 ml に溶かし、水を加えて 100 ml とする。
- (5) N/10 塩酸標準溶液 塩酸 8.5 ml を水で 1 l にうすめる。この標準溶液の力価標定は、次の方法による。

炭酸ナトリウム (標準試薬) 0.1325 g (Rg) を三角フラスコ (300 ml) に正しくはかり取り、水約 25 ml に溶かしブロムフェノール・ブルー指示薬 (BPB 0.1 g をエチルアルコール 20 ml に溶かし、水で 100 ml とする) 2, 3 滴を加え、本標準溶液で滴定し青紫色から黄色に変わった点を終点 (V ml) とし、次式によって N/10 塩酸標準溶液の力価 (f) を求める。

$$f = \frac{R}{0.0053 \times V}$$

〔操作〕

- (1) 分析試料 0.5 g (Wg) を試料分解フラスコ B に正しくはかり取り^{注28)}、50 ml の標線まで水を加え、活栓付漏斗 A を差し込んで密栓する。
- (2) 水酸化ナトリウム溶液 (0.5 w/v %) 25 ml をガス吸収器下部三角フラスコ D に正しく分取し、直ちに 300 ml の標線まで塩化バリウム溶液を加えて球状部 C を接続させ、スプリングで固定する。
- (3) 試料分解フラスコ B とガス吸収器 C と D を第 3 図のように連結配置し、ピンチコック H でガラス管 G を挟みガスの通路を開き、球状部 C の活栓も開く。
- (4) 活栓付漏斗 A に塩酸 (1+4) 10 ml を加え、活栓を開いて塩酸を流下させ、その大部分が流下したとき、漏斗に水を補給して引き続き 100 ml の標線まで流下させた後、漏斗の活栓を閉じる。
- (5) 試料分解フラスコ B を加熱し、分解液が煮沸してガス吸収器 C, D の曲管から凝縮水が 5 秒間に 1, 2 滴落下する程度に加熱温度を加減し、露出した曲管上部が指で長く触れられない程度に熱せられてから、更に 10 分間煮沸する。
- (6) 加熱終了と同時に、ピンチコック H でゴム管 F を閉じてガラス管 G からはずし、球状部 C の活栓も閉じた後、吸収器 C, D を流水で常温まで冷却する。
- (7) 吸収器 C, D を両手で持ち、上下に激しく 5 分間振り混ぜた後、ピンチコック H 及び活栓を開いて、球状部 C に残った吸収液を下部三角フラスコ D 内に流下させる。
- (8) 球状部 C の活栓と曲管の各上部から、水を注いで内部を洗浄し、洗液を下部三角フラスコ D に受けながら球状部 C を取りはずし、直ちにゴム栓 J でふたをする。
- (9) ゴム栓 J に滴定用ビュレット K の先を差し込み、N/10 塩酸標準溶液で滴定^{注29)}し、フェノールフタレインの紅色が消えた点を終点 (v_1 ml) とする。
- (10) 全操作を通じ同一条件で空試験を行い、N/10 塩酸標準溶液使用量 (v_2 ml) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の二酸化炭素含有率 (CO₂ %) を算出する。

$$\text{二酸化炭素 (\%)} = \frac{0.002201 \times f \times (v_2 - v_1)}{W} \times 100$$

- 注28) 分解フラスコ B が濡れていると、試料が頸部に付着し誤差の原因になるので、分解フラスコは乾燥させて使用する。
- 29) マグネチックスターラーを使用すると滴定が容易で、滴定中に標準溶液が滴下しにくくなったときは、ゴム栓をわずかにゆるめる。

2.2.14 化合水 (H₂O+)・二酸化炭素 (CO₂) 定量法 (吸収法)

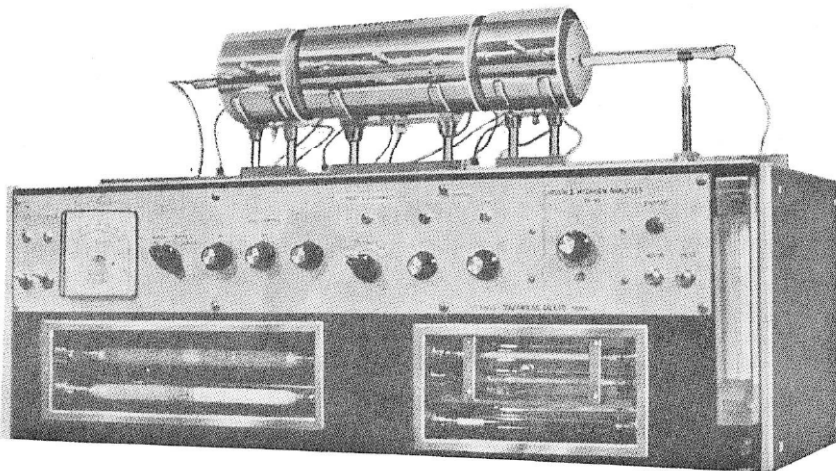
〔要旨〕

炭水素分析装置を用い、全水分と炭素化合物を同時に測定する。900°C に加熱された燃焼管に試料を挿入し、分離した水分と炭素化合物（ほとんど二酸化炭素）などは、流通空気と共に加熱された酸化銅層と銀網層及び二酸化マンガン層を通るとき酸化される。かつハロゲン、硫黄、窒素化合物が除去され、過塩素酸マグネシウム充てん管に水分が、ソーダアスベスト充てん管に二酸化炭素がそれぞれ吸収され、その重量増加分から全水分と二酸化炭素量を求める。

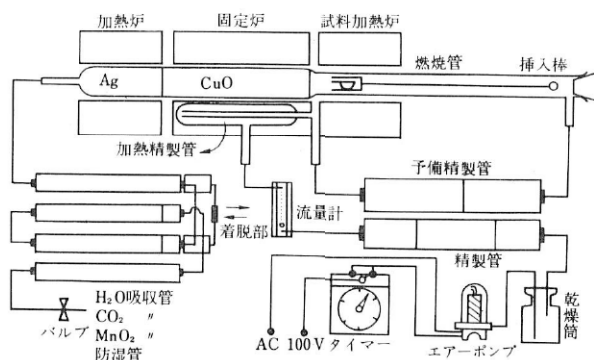
〔装置〕

第4図に示すような炭水素分析装置を用いる。本装置は、第5図の流通系統図（例えば、矢沢科学 K. K. 製超迅速型炭水素分析装置）のような機器が順次連結されている。

- A タイマー：一周期5分で吸尿管の着脱、空気流量等を自動的に制御する。
- B エアーポンプ：二段切替えの流量調整器により、流速を調節する。
- C 乾燥筒：乾燥用シリカゲルを充てんし、エアーポンプから送られる流通空気の第1次除湿をする。
- D 精製管：ソーダアスベストと過塩素酸マグネシウムを充てんし、流通空気中の二酸化炭素と湿分を除去する。
- E 流量計：フロート式で毎分5-120 ml が計測できる。



第4図 超迅速型炭水素分析装置



第5図 流通系統図

- F 加熱精製管：線粒状酸化銅を充てんし，流通空気中の還元性物質を酸化する。
- G 子備精製管：Dの精製管と同じ機能をもっている。
- H 試料挿入口：試料挿入時以外はシリコンゴム栓で密栓する。
- I 挿入棒：ステンレス製で試料ボートの挿入，取出しに使う。
- J 燃焼管：石英管で，試料強熱部と線粒状酸化銅・銀網充てん部からなっている。
- K 試料ボート：石英製（約45 mm×6 mm×6 mm）
- L 試料加熱炉：測定時，燃焼管の試料強熱部を900°C以上に加熱する。
- M 固定炉：線粒状酸化銅充てん部を850-900°Cに加熱する。
- N 加熱炉：銀網充てん部を450-500°Cに加熱する。
- O 水分吸収管：ガラス管に過塩素酸マグネシウムを充てんし，両端を自動着脱型金属キャップで封じたもので，試料から分離した水分を吸収する。
- P 酸化マンガン管：Oと同じ構造で，管の1/2に二酸化マンガン，残り1/2に過塩素酸マグネシウムを充てんし，試料から発生した窒素酸化物を吸収分離する。
- Q 二酸化炭素吸収管：Oと同じ構造で，管の1/2にソーダアスベストを，残り1/2に過塩素酸マグネシウムを充てんし，試料から分離した二酸化炭素を吸収する。
- R 防湿管：Oと同じ構造で，過塩素酸マグネシウムを充てんし，外気をさえぎり，吸収管を保護する。
- S バルブ：電磁弁により，測定開始と終了時自動的に開閉され，吸収管を通った流通空気が，流通系統末端にあるこのバルブから排出される。
- その他，温度制御器・表示計，電源スイッチ，切替えノブ，吸収管自動着脱部等が装置本体に組込まれている。

〔試薬〕

- (1) 乾燥用シリカゲル 塩化コバルトで着色したもの。
- (2) ソーダアスベスト 水酸化ナトリウムと石綿で作られており，例えば，アスカライト，ナトロンアスベスト等の商品名で市販され，淡褐色が白色に変るまで二酸化炭素の吸収力がある。
- (3) 過塩素酸マグネシウム（例えば，アンヒドロン） 微粒状になっているが，水分を吸収

して溶結したときは交換する。

- (4) 線粒状酸化銅 酢酸 (10%) に浸し、水浴上で1時間加温した後、水で洗浄し、加熱乾燥して使用する。
- (5) 銀網 約 70 mm×120 mm の長辺を丸めて使用する。
- (6) 二酸化マンガン 微粒状で良質なものを。

〔操作〕

- (1) 装置の電源スイッチ、駆動スイッチ及び電気炉スイッチを順次入れ、温度制御ノブをそれぞれ所定位置に設定し、試料加熱炉 L を 900°C、固定炉 M を 850-900°C、加熱炉 N を 450-500°C に保つようにする。
- (2) 重量を正しくはかった水分吸収管 O (Ow_1g) と二酸化炭素吸収管 Q (Qw_1g) を吸収管自動着脱部に配置し^{注30)}、操作ノブを自動接続 (CONNECT. AUT) に、タイマー A は 0 分にセットする。
- (3) 試料加熱炉 L を開き、この炉の温度制御ノブを OFF にしてから、送風器などにより、400°C まで炉の温度を下げる^{注31)}。
- (4) 試料挿入口 H の栓を開け、試料ポート K (最初はない) を挿入棒 I で引き出し、新しい試料ポートを手早く挿入し、密栓する。
- (5) スターターを ON にし、吸収管 O 及び Q が吸収管自動着脱部に接続した後、空気流量を毎分 30 ml に調節する。
- (6) タイマー A が 1 分になったとき、操作ノブを自動 (CONNECT. AUT) から手動 (CONNECT. T. P. L) に切替え^{注32)}、加熱炉 L を閉じ、温度制御ノブを最高にセットする。
- (7) 26 分間加熱を続けた後、手動から自動に切替えると、タイマーの 2 分 30 秒で空気流量が高速となるので、毎分 60 ml に調節する。
- (8) タイマー 5 分で自動着脱部が作動し、吸収管がはずれるので、10 分間放置後、水分吸収管 O と二酸化炭素吸収管 Q の重量 (Ow_2g)、(Qw_2g) を正しくはかる。
- (9) (2)-(8) の操作を、吸収管 O 及び Q の空試験値が安定した値 (O_0) (Q_0) になるまで繰返す^{注33)}。
- (10) 分析試料 0.25 g (Wg) を試料ポートに正しくはかり取り、(2)-(8) に従って操作し、吸収管の重量増加分から全水分及び二酸化炭素量を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の化合水 (H_2O+) 含有率と二酸化炭素 (CO_2) 含有率を算出する。

$$\text{化合水(\%)} = \frac{Ow_2 - Ow_1 - O_0}{W} \times 100 - (H_2O - \%)$$

$$\text{二酸化炭素(\%)} = \frac{Qw_2 - Qw_1 - Q_0}{W} \times 100$$

注30) 自動着脱機構が作動したとき、正しく接続されるように、あらかじめ位置を調整しておく。

31) 高温のままでは、挿入した試料が飛散するおそれがある。

32) 一周期 5 分の自動では、試料の分解が完了しないため、手動により時間を延長する。

33) 分析装置が恒温・恒湿実験室に設置されていると、安定した値が得易い。

3. 微量成分分析法

3.1 微量成分分析試料の調製法

3.1.1 要旨

海水又は海水塩を含む深海底堆積物試料を水洗せず自然乾燥させた後、粗砕し、四分法により縮分する。これを微粉碎し、紙袋に入れて室内湿度と平衡させて分析試料とする。

3.1.2 操作

- (1) 試料^{注34)}に付随する海水の量が多い場合には、傾斜法によって上澄み液を除去し、非金属製スプーンで試料容器内の試料をよくかき混ぜて均一にした後、試料番号を書いた紙袋（例えば、16 cm × 23 cm）に試料を移し入れる。
- (2) 紙袋に入れたまま自然乾燥した後、木づち等で紙袋の上から軽くたたいて試料を粗砕する。
- (3) 粗砕した試料は、清浄な硫酸紙に移し、四分法によって約 10 g に縮分し、マンガン団塊の薄片を取り除いた後、試料番号を書いた小さい紙袋（例えば、9 cm × 12 cm）に入れ、残った試料は、元の紙袋に入れて保存しておく。
- (4) 縮分試料をめのう粉碎機で 150-200 メッシュに微粉碎し、元の小さい紙袋に戻し、実験室内で一週間以上放置して、試料の湿分と室内の湿分とが平衡に達した状態にした後、試料番号を書いたチャック付のビニール製袋（例えば、9 cm × 12 cm）に移し入れて分析用試料とする^{注35)}。

注34) 調査船で採取された深海底表層堆積物試料、深海底堆積物コア試料は、試料容器に保存されて実験室に運ばれてくる。表層堆積物試料はかなり多量の海水を付随しているが、堆積物コア試料はあまり海水を付随していない。

- 35) このようにして調製した試料は、デシケーター中に保存した試料や 110°C で乾燥した試料に比較して、ひょう量中に吸湿に伴う重量変化がほとんど無いので（第 6 図参照）、ひょう量時の測定誤差を最小にとどめることができる。

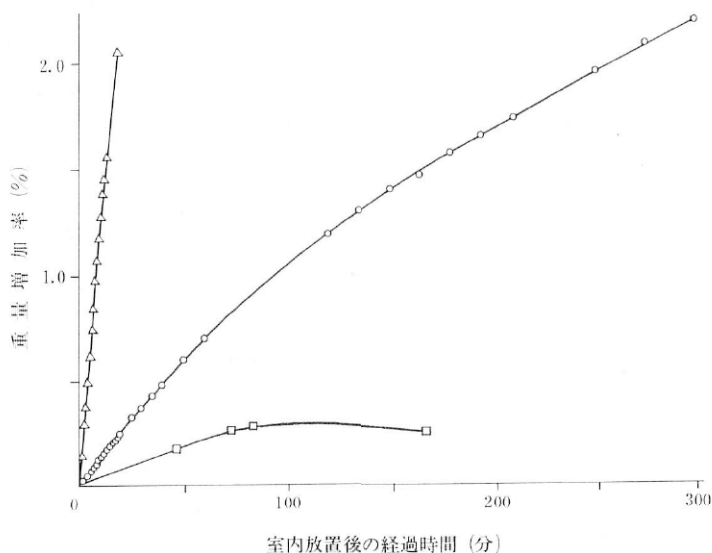
3.2 分析方法

3.2.1 コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) 及び鉛 (Pb) 定量法

〔要旨〕

試料を硝酸、過塩素酸及びふっ化水素酸で加熱分解し、蒸発乾固する。これを塩酸で溶解して定容とし、試料溶液 C とする。空気-アセチレンフレイムを用い、原子吸光法により各元素を定量する。

〔試薬〕



第6図 試料の保存方法による吸湿速度の比較

□は風乾して保存した試料, ○はデシケーター中に保存した試料, △は 110°C で乾燥後, 密封放冷して保存した試料である。

地質調査船「白嶺丸」による航海 GH 80-1 で採取した深海底堆積物のうちの同一試料 (St 1132, P. 172, IV 50-60) を用いて, 試料の保存状態を変えた場合の吸湿量の経時変化を調べた結果である。

- (1) 塩酸 (1+1)
- (2) 硝酸
- (3) 硝酸 (1+1, 1+2)
- (4) 過塩素酸 (60%)
- (5) ふっ化水素酸 (46.5%)
- (6) 標準コバルト原液 (1 mg Co/ml) 金属コバルト (99.9%以上) 1.000 g を正しくはかり取り, ビーカー (300 ml) に入れ, 硝酸 50 ml を加え, 加熱して分解し, 発生する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。
- (7) 標準ニッケル原液 (1 mg Ni/ml) 金属ニッケル (99.9%以上) 1.000 g を正しくはかり取り, ビーカー (300 ml) に入れ, 硝酸 (1+1) 100 ml を加え, 加熱して分解し, 発生する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。
- (8) 標準銅原液 (1 mg Cu/ml) 金属銅 (標準試薬) 1.000 g を正しくはかり取り, ビーカー (300 ml) に入れ, 硝酸 (1+1) 20 ml を加え, 加熱して分解し, 発生する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。
- (9) 標準亜鉛原液 (1 mg Zn/ml) 金属亜鉛 (標準試薬) 1.000 g を正しくはかり取り, ビーカー (300 ml) に入れ, 塩酸 (1+1) 20 ml を加え, 加熱して分解する, 冷却後, メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し, 水で定容とする,
- (10) 標準鉛原液 (1 mg Pb/ml) 金属鉛 (99.9%以上) 1.000 g を正しくはかり取り, ビーカ

- (300 ml) に入れ、硝酸 (1+2) 100 ml を加え、加熱して分解し、発生する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。
- (11) アルミニウム原液 (Al_2O_3 として 38 w/v %) 金属アルミニウム (99.99%以上) 20 g をビーカー (500 ml) にはかり取り、塩酸 (1+1) 400 ml を加え、加熱して分解する。冷却後、水を加えて液量を 1 l とする。
- (12) カルシウム原液 (CaO として 14 w/v %) 炭酸カルシウム 25 g をビーカー (1 l) にはかり取り、塩酸 (1+1) 100 ml を少量ずつ加えて溶解し、水を加えて液量を 1 l とする。
- (13) カリウム原液 (K_2O として 12 w/v %) 塩化カリウム 19 g をビーカー (1 l) にはかり取り、水で溶解し、水を加えて液量を 1 l とする。
- (14) 標準混合溶液系列の調製
- i) マトリックス混合溶液
- 3.2.1 [試薬] (11), (12), (13) で調製した原液を次のように混合^{注36)}してマトリックス混合溶液とする。
- アルミニウム原液 75 ml, カルシウム原液 30 ml 及びカリウム原液 40 ml をメスフラスコ (500 ml) に分取し、水を加えて定容とする。
- ii) 微量成分混合溶液 I
- 3.2.1 [試薬] (6)–(10) で調製した Co, Ni, Cu, Zn, Pb の各標準原液 (1000 μg 金属/ml) を次のように混合して微量成分混合溶液 I とする。
- 標準コバルト原液 5 ml, 標準ニッケル原液 10 ml, 標準銅原液 15 ml, 標準亜鉛原液 10 ml 及び標準鉛原液 2 ml をメスフラスコ (250 ml) に正しく分取し、水を加えて定容とする。
- iii) 微量成分混合溶液 II
- 微量成分混合溶液 I の 25 ml をメスフラスコ (250 ml) に正しく分取し、水を加えて定容とする。
- iv) 標準混合溶液系列—II
- i)–iii) で調製した溶液を次のように混合して、標準混合溶液系列—II を作製する^{注37)}。
- No. 1–10 までの番号を記入したメスフラスコ (250 ml) に、マトリックス混合溶液 25 ml ずつ、塩酸 (1+1) 12.5 ml ずつを加える。No. 1–5 のメスフラスコには、微量成分混合溶液 II の 0–17.5 ml を段階的に加え、No. 6–10 のメスフラスコには、微量成分混合溶液 I の 2.5–25.0 ml を段階的に加える。水を加えて定容として、あらかじめ塩酸で洗浄してあるポリエチレン瓶 (250 ml) に保存して、検量線作成用の標準混合溶液系列—II とする。

注36) 原子吸光法による微量成分の定量で、試料中の共存成分による影響を抑制するために、マトリックスとして Al, Ca, K を添加して、標準混合溶液系列を作製する。

マトリックス混合溶液の組成は、原子吸光測定において標準混合溶液系列—II のマトリックス組成が深海底堆積物試料溶液のマトリックス平均組成に近くなるように調製する。深海底堆積物のほとんどの割合を占める粘土(炭酸塩質なものを除く)のマトリックス組成に大差はないので、航海 GH 77-1 で採取した深海底堆積物の化学組成(第1表参照)をもとにしてマトリックス平均組成とした。

注37) 標準混合溶液系列Ⅱの調製における微量成分の濃度範囲の設定は、航海 GH 77-1 (第1表参照)とGH 80-1 (第2表参照)の分析値をもとにした。

〔操作〕

- (1) 試料0.2g (Wg)を正しく白金皿(例えば75番)にはかり取る^{注38)}。少量の水を加えて湿し、硝酸2ml、過塩素酸5ml及びふっ化水素酸10mlを加え、白金線できよくかき混ぜる。
- (2) 砂浴上で加熱して分解し、過塩素酸の白煙を発生させ、引き続き加熱して乾固する。
- (3) 放冷後、白金皿の内壁を少量の水で洗い、過塩素酸3mlを加えて、再び加熱し、乾固する。
- (4) 放冷後、塩酸(1+1)2.5mlと熱水10-20mlを加え、時計皿でふたをして穏やかに加温して塩類を溶解する。
- (5) 放冷後、時計皿を水洗して除き、溶液をメスフラスコ(50ml)に洗い移し、水を加えて定容とし、試料溶液Cとする。
- (6) 原子吸光分析装置の各分析元素用中空陰極ランプを用い、空気-アセチレンフレーム中に試料溶液Cを噴霧し、第3表の波長で吸光度を測定する。
- (7) 同時に並行して標準混合溶液系列Ⅱの吸光度を測定し、得られた吸光度と各分析元素量との関係線から試料溶液中のコバルト($a_1\mu\text{g}$)、ニッケル($a_2\mu\text{g}$)、銅($a_3\mu\text{g}$)、亜鉛($a_4\mu\text{g}$)及び鉛($a_5\mu\text{g}$)の各濃度を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の各元素の含有率を求める。

$$\text{コバルト (ppm)} = \frac{a_1}{W} \times \frac{100}{100 - (\text{H}_2\text{O} - \%)}$$

$$\text{ニッケル (ppm)} = \frac{a_2}{W} \times \frac{100}{100 - (\text{H}_2\text{O} - \%)}$$

$$\text{銅 (ppm)} = \frac{a_3}{W} \times \frac{100}{100 - (\text{H}_2\text{O} - \%)}$$

$$\text{亜鉛 (ppm)} = \frac{a_4}{W} \times \frac{100}{100 - (\text{H}_2\text{O} - \%)}$$

$$\text{鉛 (ppm)} = \frac{a_5}{W} \times \frac{100}{100 - (\text{H}_2\text{O} - \%)}$$

注38) 一般の粘土の分析における分析値の表示方法と同様に 110°C 乾燥試料を基準とした分析値で表わすために、微量成分測定用試料のひょう量時に、続けて湿分定量用の試料もひょう量する。並行して定量した湿分(H₂O-%)(2 標準分析法 2.2.1 参照)から、風乾試料を基準とした分析値を 110°C 乾燥試料を基準とした分析値に換算する。

3.2.2 燃焼-赤外線吸収法による全炭素 (Total C)・全硫黄 (Total S) 定量法

〔要旨〕

試料に鉄とタングステンを助燃剤として添加し、酸素を通じながら高周波燃焼装置で燃焼後、生成する二酸化炭素と二酸化硫黄を赤外線ガス分析計に導入して、全炭素と全硫黄を同時定量する。

第1表 深海底堆積物

Sample No.	Sediment type	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	
703A	G404	Deep sea clay	55.23	0.68	14.41	7.83	0.00	0.64	3.18	1.59
704	G375	Deep sea clay	55.25	0.63	13.91	7.50	0.00	0.61	3.17	2.16
705	G376	Siliceous clay	54.46	0.59	13.93	7.48	0.00	0.70	3.33	2.16
711	G382	"	58.03	0.59	13.77	5.80	0.00	0.10	2.99	1.50
718	G387	Deep sea clay	54.95	0.67	14.84	7.73	0.00	0.72	3.15	1.24
720	G389	Siliceous clay	52.85	0.64	15.95	7.87	0.00	0.64	3.26	1.60
725	G394	Deep sea clay	56.82	0.59	13.95	7.11	0.00	0.92	2.97	1.28
726	G398	Siliceous clay	57.83	0.57	13.57	6.86	0.00	0.61	2.85	1.10
727	G397	Deep sea clay	54.28	0.62	13.21	7.63	0.00	1.03	3.32	2.93
738	G402	"	54.56	0.70	15.59	7.88	0.00	0.72	3.21	1.24
728	P 97	"	58.35	0.55	13.08	6.46	0.00	0.76	2.80	1.52
730	P 99	"	56.53	0.64	14.64	7.45	0.00	0.72	2.96	1.14
732	P 101	Siliceous ooze	61.41	0.61	13.03	6.56	0.00	0.51	2.38	0.68

地質調査船「白嶺丸」による航海 GH 77-1 で採取した深海底表層堆積物の化学組成原子吸光法の標準混合溶液系列-I

第2表 深海底堆積物 (GH 80-1) の微量成分の平均含量と範囲 (Analyzed by N. MITA)

	Mn (%)	Fe (%)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
平均値	0.78	4.36	399	214	111	147	39
最小値	0.04	0.10	12	0	4	9	0
最大値	2.22	8.81	1134	727	373	626	128

地質調査船「白嶺丸」による航海 GH 80-1 で採取した深海底の表層堆積物及びコア分割試料の合計 115 個について、分析した結果である。分析値は風乾試料中の湿分(H₂O-)から 110°C 乾燥試料基準に換算した値である。マンガンと鉄の値も併記した。

第3表 原子吸光法による測定波長

元 素	測定波長 (nm)
亜鉛	213.9
ニッケル	232.0
コバルト	240.7
鉛	283.3
銅	324.8

〔装置〕

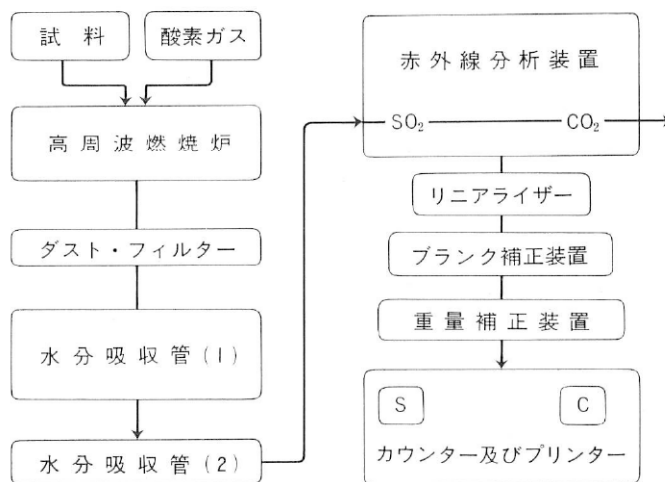
自動炭素・硫黄同時定量装置 (例えば、国際電気製アイアールマチック “C-S” VK111AS 型) と電子天秤及びプリンターを使用する分析の概要を第7図に示す。

〔測定条件〕

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

Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	H ₂ O+ (%)	H ₂ O- (%)	CO ₂ (%)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Total (%)
1.48	2.29	0.47	7.52	3.95	—	77	349	135	37	141	99.34
1.44	2.11	0.82	7.64	4.07	—	77	377	137	31	123	99.39
1.39	2.04	0.88	7.87	4.49	—	81	455	161	31	129	99.41
1.82	2.73	0.62	6.98	4.59	—	73	379	84	37	118	99.59
1.50	2.55	0.26	7.27	4.51	—	90	369	151	36	122	99.47
1.72	2.96	0.54	6.79	4.55	—	83	421	139	36	123	99.45
1.30	2.40	0.30	7.11	4.64	—	109	416	221	33	122	99.48
1.31	2.39	0.22	8.08	3.93	—	86	303	123	30	107	99.39
1.23	2.24	1.16	7.57	4.02	—	121	520	290	73	164	99.36
1.31	2.58	0.27	7.54	3.74	—	88	364	136	37	129	99.42
0.67	1.71	0.62	8.42	4.35	—	88	402	189	30	119	99.37
0.95	2.45	0.25	7.91	3.67	—	93	344	155	35	121	99.39
0.82	2.14	0.13	7.28	3.72	—	69	254	114	31	107	99.33

を調製するための基礎資料とした。但し、これらと極端に組成の異なる炭酸塩質な試料は除いた。



第7図 自動炭素・硫黄同時定量装置の分析フロー

〔試薬〕

- (1) 助燃剤 鉄粉及びチップ状タングステン
- (2) 炭酸カルシウム 約 110°C で 2 時間乾燥して使用する。
- (3) 硫黄 (99.9999%)
- (4) 二酸化けい素 めのう粉砕機で 200 メッシュ以下に粉砕した後、約 1100°C で 1 時間強熱した後使用する。
- (5) 標準混合試料 I (炭素、硫黄各 2%) 炭酸カルシウム 1.667 g、硫黄 0.200 g、二酸化けい素 8.133 g を正しくはかり取り、めのう粉砕機によって約 30 分間粉砕混合して、炭素、硫黄とも 2% の標準混合試料 I とする。

- (6) 標準混合試料Ⅱ（炭素，硫黄各1%） 標準混合試料Ⅰの5.000gと二酸化けい素5.000gを正しくはかり取り，めのう粉碎機で約30分間粉碎混合して，炭素，硫黄とも1%の標準混合試料Ⅱとする。
- (7) 標準混合試料系列（炭素，硫黄各0.5%-0.001%）
- i) 標準混合試料Ⅰの一定量に二酸化けい素の一定量を加え，めのう粉碎機で約30分間粉碎混合して，炭素，硫黄とも0.5%，0.2%，0.1%の標準混合試料とする。
- ii) 0.1%の標準混合試料の一定量に二酸化けい素の一定量を加え，めのう粉碎機で約30分間粉碎混合して，炭素，硫黄とも0.05%，0.02%，0.01%，0.002%，0.001%の標準混合試料とする。

〔操作〕

- (1) 試料0.1gを高周波燃焼用るつぼ（JIS R1308のFC1）に正しくはかり取り，約140°Cの乾燥器中で約2時間乾燥する。
- (2) 鉄粉約0.6gとチップ状タングステン約1.3gを加え，燃焼管中に入れて密封し，管内の酸素圧が1.5 kg/cm²になったら装置の分析スイッチを押す。
- (3) 3.2.2〔試薬〕(6)-(7)で調製した標準混合試料0.100gを高周波燃焼用るつぼに正しくはかり取り，そのまま乾燥せずに注39)，鉄粉約0.6gとチップ状タングステン約1.3gを加える。以下，試料の場合と同様に操作して分析し，得られた値から検量線を作成する。
- (4) 試料について得た値を検量線の結果から含有率を求める。

注39) 標準混合試料については，140°Cでの乾燥操作を行うと，硫黄が揮散する可能性があるため乾燥しない。

3.2.3 硫酸塩硫黄（S）定量法（硫酸バリウム重量法）

〔要旨〕

試料を塩酸で分解して沝過し，塩化バリウムを加えて硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させ，重量をはかる。

〔試薬〕

- (1) 塩酸（1+3）
- (2) 塩酸（1+100）
- (3) 塩化バリウム溶液 塩化バリウム（2水塩）50gを水に溶解して500mlとする。

〔操作〕

- (1) 試料1g（Wg）をビーカー（200ml）に正しくはかり取り，塩酸（1+3）30mlを加え，時計皿でふたをして約30分間静かに煮沸し，可溶性塩類を溶解する。
- (2) 沝紙（5種C）を用いて沝過し，水で2，3回洗浄し，沝・洗液はビーカー（500ml）に受ける（残渣は不要）。
- (3) 沝・洗液に水を加えて液量を約300mlとし，沸点近くまで加熱した後，ビーカーを熱源から降ろし，かきまぜながら熱塩化バリウム溶液10mlを少量ずつ加えて硫酸バリウムの沈殿を生成させ，水浴上又はホットプレート上で暫時加熱を続けた後，一時間静置し，沈殿を熟成させる。
- (4) 沈殿を沝紙（5種C）で沝過し，初めに温塩酸（1+100）で4，5回，次に水で洗液に

塩化物イオンが認められなくなるまで洗浄する。

- (6) 沈殿は汙紙ごと重量既知 (w_1g) の磁器のつぼ (15 ml) に入れ、低温で汙紙を灰化し、約 800°C で約 30 分間強熱した後、デシケーター中で放冷後、重量 (w_2g) をはかる。

〔計算〕

次式によって、試料中の硫酸塩硫黄含有率 (S%) を算出する。

$$\text{硫酸塩硫黄 (\%)} = \frac{0.1374 \times (w_2 - w_1)}{W} \times 100$$

3.2.4 水銀 (Hg) 定量法 (無炎原子吸光法)

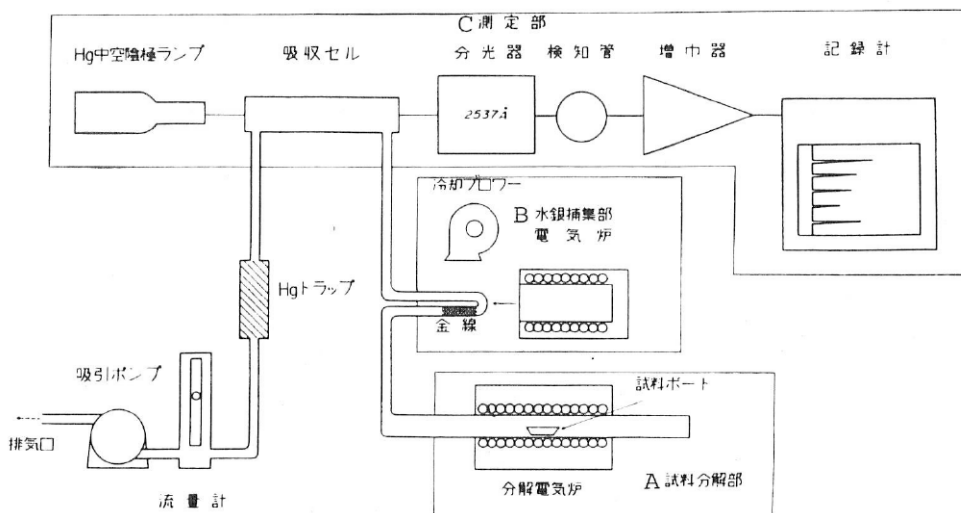
〔要旨〕

試料中の水銀化合物を、加熱して蒸気化し、一定流量の空気と共に水銀捕集部を通すと、水銀はアマルガムとして他の妨害成分と分離される。このアマルガムを加熱して水銀を原子蒸気化し、原子吸光装置の吸収セルに導き、吸光度を測定して水銀を定量する。

〔装置〕

本装置の概要は第 8 図のとおり、試料分解部、水銀捕集部、測定部によって構成されているが、測定部は一般的な原子吸光装置のバーナーの代りに、光路上に吸収セルを設置したものである。

- A 試料分解部：試料分解用石英管と、これを 500°C に加熱する筒型分解電気炉、高温度計及び温度調節器からなっている。石英管の一端は試料挿入口として開口し、他の一端は水銀捕集部に接続している。
- B 水銀捕集部：金線^{注40}又は金でコーティングした粒子を充てんした石英 U 字管と、移動して U 字管を 500°C に加熱できる高温度計付筒型電気炉、温度調節器、及びこれらの加熱装置と交互に作動する冷却ブローアからなり、U 字管は測定部の吸収セルに接続している。



第 8 図 装置の概要図

C 測定部：原子吸光装置の光路に例えば、内径 17 mm、長さ 200 mm の石英製吸収セルを置き、流通空気と共にセル内を通過する原子水銀蒸気の吸光度を測定する。

その他、吸引ポンプ、流量計、排水水銀捕集器等が付属している。

〔試薬〕

- (1) 標準水銀原液 (1.0 mg Hg/ml) 塩化第二水銀 (HgCl₂) 1.3535 g をビーカー (300 ml) に正しくはかり取り^{注41)}、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。
- (2) 標準水銀溶液 (100 ppm Hg) 標準水銀原液 (1.0 mg Hg/ml) 10 ml をメスフラスコ (100 ml) に正しく分取し、塩酸 (1+1) 10 ml を加えた後、水で定容とする。使用の都度、水で正しく 100 倍にうすめる (1 μg Hg/ml, 1000 ppb Hg)。

〔操作〕

- (1) 試料分解部 A の電気炉と水銀捕集部 B の電気炉を 500°C に保ち、毎分 1000 ml の空気を流通させながら、電気炉で B の金充てん部を 3 分間加熱した後、電気炉を移動して加熱を止め、冷却ブローで金充てん部を冷却しておく。
- (2) 測定部 C の原子吸光装置は、水銀用中空陰極ランプの波長 253.7 nm のとき、吸収セルを光路上の最も感度の良い位置に据え付ける。
- (3) 分析試料 1 g^{注42)} (Wg) を磁製又は石英製試料ポート (約 70 mm × 12 mm × 10 mm) に正しくはかり取り、ステンレス製挿入棒を用い、分解電気炉石英管に挿入する。
- (4) 3 分間加熱^{注43)} した後、試料ポートを取出し、なお 30 秒経過したとき、吸引ポンプを止めて空気の流通を停止^{注44)}、B の電気炉を移動させ、これまで冷却されていた金充てん部を加熱する。
- (5) 約 1 分間の加熱で金充てん部の温度が 360-370°C になったとき、吸引ポンプを作動させ、毎分 1000 ml の流量^{注45)} で水銀の原子蒸気を吸収セルに導入通過させ、253.7 nm の吸光度^{注46)} を測定する。
- (6) 同時に並行して水銀標準溶液 (1000 ppb Hg) 20-100 μl (Hg として 20-100 ppb) をマイクロピペットを用いて試料ポートに段階的に正しく分取し、(3)-(5) と同様に操作し、得られた吸光度と水銀量との関係線から、試料中の水銀量 (a ppb) を求める。

〔計算〕

次式によって、試料中の総水銀含有量 (Hg ppb) を算出する。

$$\text{水銀 (ppb)} = \frac{a}{W}$$

注40) 金線は、径 0.05-0.1 mm のもの約 2 g を丸めて使用し、金コーティング粒子もこれに準ずる。

41) 塩化第二水銀 (HgCl₂) をはかり取る際、金属製のひょう量皿を用いると、水銀と置換する恐れがあるので、時計皿を使用してはかり取る。

42) 水銀量が 5-100 ppb になるように採取量を加減する。

43) 水銀化合物は、350°C で分解して蒸気化し、冷却された金充てん部でアマルガムを作り、3 分間で他の妨害成分と分離される。

44) 次の加熱で再蒸気化する水銀が、徐々に流出することのないように、空気の流通を止める。

45) 空気の流通が少ない場合、吸収セルを通過するまでに水銀蒸気が拡散するため、滞留時間は長い。吸光度は低くなる。空気流量が多すぎても、水銀蒸気の全量が吸収セルに入りきらないうちに、

吸収セルから流出してしまい測定値は低く再現性が悪いので、最も感度、再現性の良い空気流量を基礎実験で確かめておく。

注46) この方法による吸光度は、厳密にはピーク面積であり、積分値をとれば良いが、注45)によりチャートに記録されるピークの高さを読み取れば、実用上支障はない。

4. 資 料

4.1 深海底堆積物に含まれる海水塩の除去と組成に及ぼす影響について

4.1.1 はじめに

深海底堆積物（以下、底泥と略記）を分析する場合、海水塩は分析結果に影響するが、海水に含まれる量が微量で底泥分析値に影響しない成分、例えば、コバルト、銅、ニッケル等については深海底から採取された底泥を、そのまま乾燥して直ちに分析することができる。

しかし、底泥の全成分又は主成分を分析する場合は、海水塩を除去した試料を用いなければ、信頼性のある分析値を得ることができない。

底泥分析の前処理として、海水塩を除去する方法については、基本的な操作にもかかわらず、これまで公表された資料が乏しく未解決な問題を残していることから、底泥の適切な洗浄方法と底泥成分の洗浄液への溶出等について研究を行った。

4.1.2 洗浄方法についての予備実験

海水塩を除去する方法として、水による洗浄と洗浄液の分離について検討した。

〔実験とその結果〕

海水又は海水塩を含む底泥試料約 30 g をビーカー（500 ml）に取り、水 300 ml を加えガラス棒で 1-2 分間かき混ぜた後、第 4 表に示す方法で洗浄液を分離する。

上澄液分離法と遠心分離法は、再び試料に水を加えてよくかき混ぜた後、前と同様に操作し、沷紙とメンブランフィルターによる沷過法では、洗浄液の無くなるのを待って、その都度上部から洗浄液を注いで洗浄した。

第 4 表 底泥試料と洗浄液の分離

分離方法	洗 浄 回 数				
	第 1 回目	第 2 回目	第 3 回目	第 4 回目	第 5 回目
上澄液をサイフォンによって除去	1-2 時間で上澄液分離	上澄液分離 1 夜間	24 時間以上でも澄明不能	分離不能	—
沷紙（5 種 C）による沷過	300 ml 沷過に 3-4 時間	洗浄液がほとんど通らない	底泥の沷紙漏れが認められた	分離不能	—
メンブランフィルター吸引沷過	300 ml 沷過に 40-60 分	100 ml の洗浄液に 2-3 時間要	50 ml の洗浄液に 2-3 時間	50 ml の洗浄液に 3-4 時間	左同
遠心分離後、上澄液除去	20 分で分離	150 ml 洗浄液 20 分で分離	150 ml 洗浄液 1 時間で分離	洗浄液に HCl 添加 20 分で分離	左同

第4表のように、上澄液除去法と沷紙による沷過法は、試料と洗浄液の分離が次第に困難となり、海水塩除去に適した方法とは云えない。

メンブランフィルター吸引沷過法は、吸引沷過装置の数に制限されて多数の試料を処理することにやや難点がある。

遠心分離法は、操作も容易で洗浄3回目以後、洗浄液に電解質物質の微量を加えれば、分離は短時間に完了することが分った。

4.1.3 洗浄液遠心分離による海水塩の除去

底泥に含まれる海水塩を洗浄するとき、遠心分離機を用いて洗浄水を分離し、除去する方法について洗浄液量、洗浄回数などを検討した。

〔試薬及び装置〕

- (1) N/20 硝酸銀標準溶液 (2.922 NaCl mg/ml)
- (2) クロム酸カリウム溶液 (5%)
- (3) 硝酸 (1+2000)
- (4) 炭酸カルシウム
- (5) 遠心分離機 2.1.2.(1)参照

〔操作の概要〕

- (1) 海水又は海水塩を含む底泥試料をビーカー (500 ml) にはかり取り、水 300 ml を加えガラス棒でよくかき混ぜ一夜間放置した後、サイフォンを用いて上澄液を取り出し、残った試料は遠心分離機に移し入れ、毎分 3000 回転で 20 分間作動し、洗浄液を分離した。洗浄液を全部集め、クロム酸カリウム溶液 (5%) を指示薬として N/20 硝酸銀標準溶液で滴定した。
- (2) 洗浄液を分離した試料に水 150 ml を加え、ガラス棒でよくかき混ぜ、毎分 3000 回転で 20 分間作動し洗浄液を分離し、N/20 硝酸銀標準溶液で滴定した。
- (3) 3回目以後は硝酸 (1+2000) で洗浄し、分離した洗浄液に炭酸カルシウムを加えて中和し、煮沸、冷却後、N/20 硝酸銀標準溶液で滴定した。

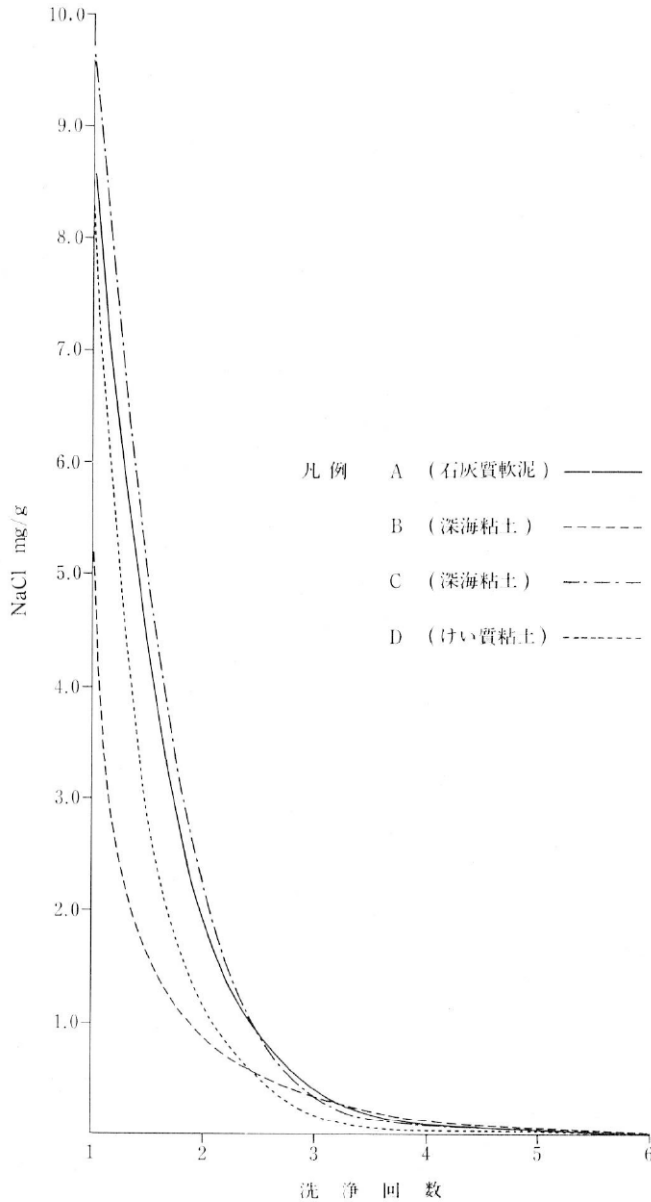
〔結果と考察〕

洗浄後、分離した洗浄液に含まれる塩化物イオンを定量し、対応する海水組成を一応主要成分である塩化ナトリウムと仮定して算出し、底泥試料 1g 中から洗浄液に分離した塩化ナトリウム量を求めたのが第9図である。

底泥試料 A は石灰質軟泥を 100 g, B は深海粘土 30 g, C は深海粘土 42 g, D はけい質粘土 28 g についての洗浄結果であるが、5回目の洗浄液中には、けい質粘土の D で 0.04 mg, 深海粘土の C が 0.05 mg, 石灰質軟泥 A が 0.06 mg 及び深海粘土 B では 0.09 mg が塩化ナトリウムとして検出され、6回目の洗浄液では、いずれも滴定限界以下であった。

この実験を通じて、試料採取量の多寡と洗浄液量の及ぼす洗浄効果への影響について、顕著な差異は認められなかった。

したがって、100 g 以下の底泥試料の場合、この方法で5回洗浄すれば海水塩を除去し得ることが分った。



第9図 洗浄液中の残留塩化ナトリウム量

4.1.4 洗浄に伴う底泥成分の溶脱

底泥は、深海底に堆積する過程で、海水との間に地球化学的平衡状態が保たれているが、底泥に含まれる海水塩を洗浄、除去する操作で、この平衡条件が変わり、底泥成分が洗浄液へ溶出する可能性がある。

そこで、遠心分離法による海水塩の除去に伴い、底泥成分のうち、溶解性が高いと思われるナトリウム、マグネシウム、カルシウム及びカリウムの溶脱について実験を行った。

〔試薬及び装置〕

- (1) 塩酸 (1+2000)
- (2) 塩化ランタン溶液 2.2.6〔試薬〕(5)参照.
- (3) 標準混合溶液系列—I 2.2.6〔試薬〕(12)参照.
- (4) 遠心分離機 2.1.2(1)参照.
- (5) 島津原子吸光光度計 AA-650 型.

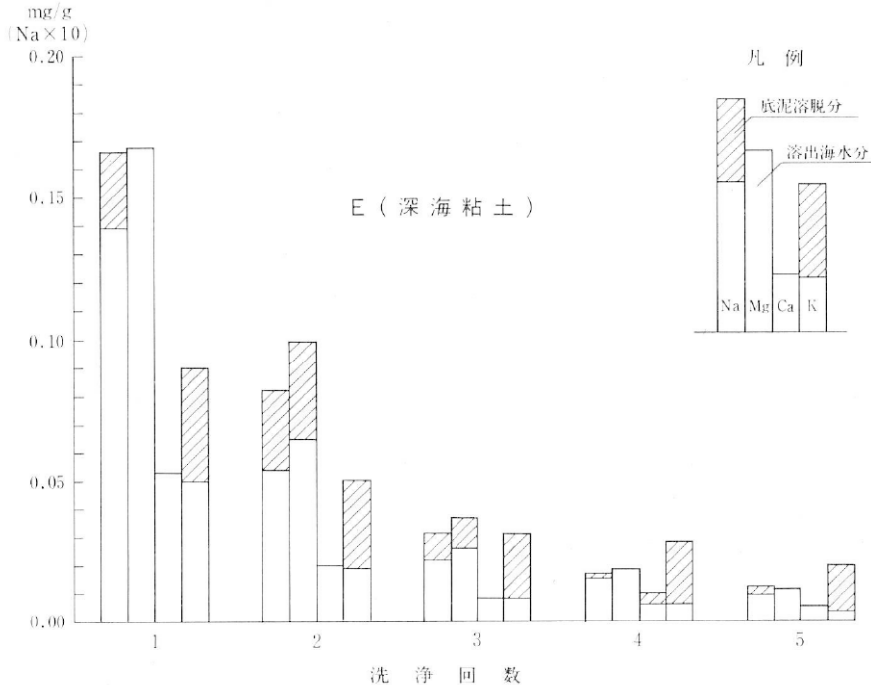
〔操作の概要〕

- (1) 4.1.3〔操作の概要〕(1), (2)に従って洗浄し, 分離した各洗浄液は沱紙(5種C)で沱過して固形物を除いた後, 加熱, 蒸発して約 60 ml とし, 冷却後, メスフラスコ (100 ml) に洗い移し, 塩酸 (1+1) 5 ml, 塩化ランタン溶液 10 ml を加え, 水で定容とし試料溶液とした.
- (2) 3-5 回目の洗浄は, 塩酸 (1+2000) 150 ml で洗浄し, 分離した各洗浄液を沱紙 (5種C) で沱過, 以下(1)と同様に操作し, 1-5 回の試料溶液を原子吸光光度計により, マグネシウム, カルシウム, ナトリウム及びカリウムの吸光度を測定して濃度を求めた.

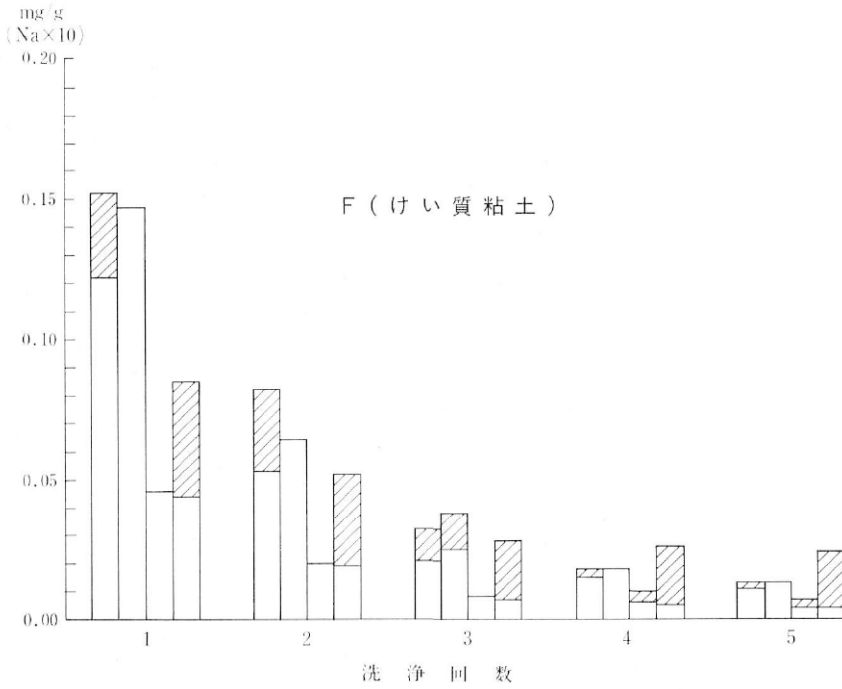
〔結果と考察〕

遠心分離法で分離した洗浄液について, 原子吸光法により得られた定量値から, 海水中の元素の存在量に比例したナトリウム, マグネシウム, カルシウム及びカリウム量を算出して溶出海水分とし, 残分を底泥からの溶脱分とし, それぞれの値をグラフにしたものを第 10 図に示す. 但しナトリウム値のみ 1/10 のスケールとした.

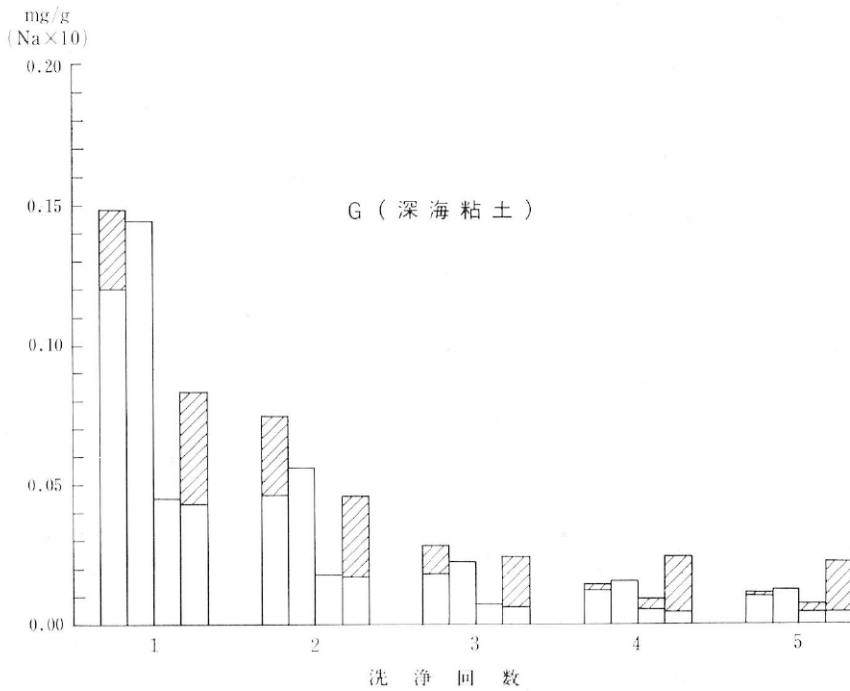
形態の異なる堆積物として, 深海粘土, けい質粘土及び石灰質軟泥について実験したが, 第



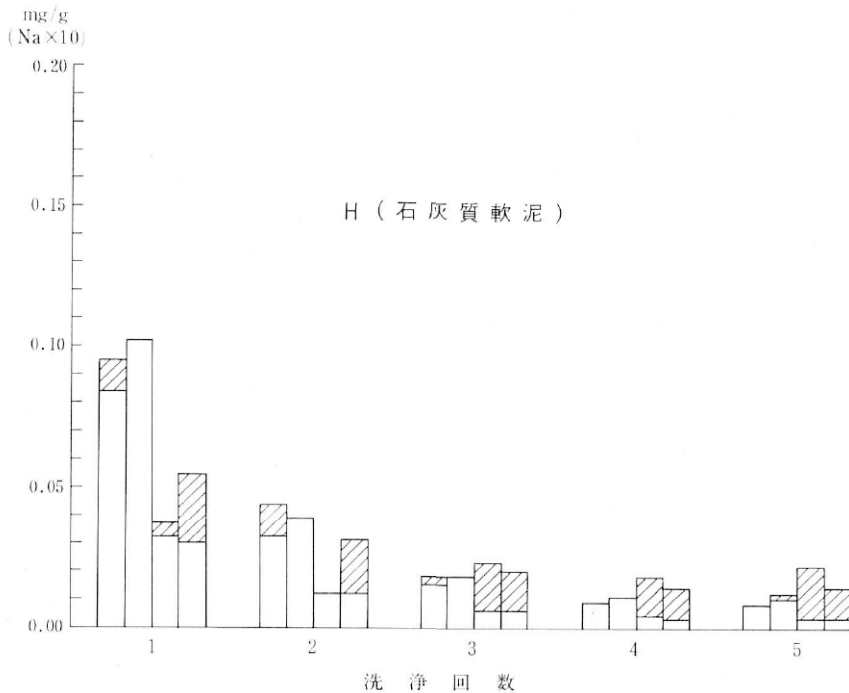
第 10-1 図 洗浄に伴う海水・底泥成分の溶出



第10-2図 洗浄に伴う海水・底泥成分の溶出



第10-3図 洗浄に伴う海水・底泥成分の溶出



第10-4図 洗浄に伴う海水・底泥成分の溶出

第5表 洗浄廃液の pH 値

試料形態	洗 浄 回 数				
	1	2	3	4	5
E 深海粘土	5.6	5.5	5.1	5.1	5.2
F けい質粘土	5.6	5.5	5.0	5.0	5.2
G 深海粘土	5.8	5.7	5.0	5.0	5.0
H 石灰質軟泥	6.0	6.0	5.0	4.9	4.8

10図に見られるように全般的な傾向としては、4種の試料に著しい差異はなく、洗浄に伴い海水成分の溶出（除去）が進み、5回の洗浄ではほぼ目的を達していることが分る。

このことは、4.1.3の塩化物による実験結果とも一致しているが、反面、底泥からの溶脱は、ナトリウムとカリウムが第1回の洗浄から各試料共認められる。しかし、ナトリウムは洗浄の進行に伴い溶脱量が減少する。

石灰質軟泥Hでは洗浄3回以後、カルシウムの溶脱が認められるが、これは3回以後の洗浄に塩酸（1+2000）を用いる際、石灰質軟泥主成分の炭酸カルシウムの一部が溶解することによるものであろう。

第5表は、洗浄後に測定した各洗浄液のpHであるが、pH 6.7の水による1, 2回の洗浄も、pH 2.2の塩酸（1+2000）による3-5回の洗浄のいずれもほぼpH 5-6になることから、底泥中のイオン交換反応が緩衝作用を果たしているものと推察される。

第6表 洗浄に伴う底泥成分の溶脱総量

	溶脱総量			試料			溶脱総量			試料			溶脱総量			試料		
	Na mg/g	Na ₂ O %	Na ₂ O %	Mg mg/g	MgO %	MgO %	Ca mg/g	CaO %	CaO %	K mg/g	K ₂ O %	K ₂ O %	K mg/g	K ₂ O %	K ₂ O %	K mg/g	K ₂ O %	K ₂ O %
E	0.696	0.09	1.48	0.045	0.01	3.18	0.005	0.00	1.59	0.204	0.02	2.29	0.204	0.02	2.29	0.204	0.02	2.29
F	0.758	0.10	1.39	0.013	0.00	3.33	0.007	0.00	2.16	0.136	0.02	2.04	0.136	0.02	2.04	0.136	0.02	2.04
G	0.682	0.09	1.82	0.000	0.00	2.99	0.007	0.00	1.50	0.124	0.01	2.73	0.124	0.01	2.73	0.124	0.01	2.73
H	0.269	0.04	0.35	0.002	0.00	0.80	0.055	0.01	43.42	0.079	0.01	0.72	0.079	0.01	0.72	0.079	0.01	0.72

第6表は5回の洗浄で底泥から洗浄液に溶脱した各成分の総量で、底泥全体の分析値に対し、ナトリウムでわずかに影響が認められるが、マグネシウム、カルシウム及びカリウムでは影響する程の溶脱量には至らず、塩化ナトリウムを主要成分とする海水の除去で、この程度のナトリウム損失は止むを得ないのではなからうか。

4.1.5 結論

これまで、深海底堆積物（底泥）の主成分分析では、含有海水塩を計算で除いた補正值を用いていたが、底泥に付随する海水塩を、洗浄により直接除去する方法を確立した。

本法によれば、底泥組成中のナトリウム、マグネシウム、カルシウム及びカリウムには、ほとんど影響なしに海水塩を除去できることから、底泥標準分析法の前処理として実用化し得るものと云える。

4.2 メスフラスコの加熱による容量変化について

4.2.1 はじめに

深海底堆積物（底泥）中の五酸化りんは、モリブデン青法により定量するが、試料溶液に所定の試薬を加え、メスフラスコで定容とした後、沸とう水浴中で加熱しモリブデン青を呈色させる操作がある。

分析に使用するガラス製体積計そのものを加熱する操作は、これまで無かったことであり、加熱によるガラスの膨張・収縮を考えると精度について懸念がある。

そこで、実際の操作に準じてメスフラスコを沸とう水浴中で加熱した場合、どの程度の容量変化をするか、検討した。

4.2.2 器具

- (1) メスフラスコ (100 ml)

A	硬質ガラス製新品
〃	B 〃 1-2年間使用
〃	C 〃 沸とう水浴専用
- (2) 分析用電子天秤 メトラー AK 160 感量 0.1 mg 秤量 160 g

4.2.3 実験とその結果

〔操作の概要〕

- (1) 製造所と使用期間などの異なる3個のメスフラスコ (100 ml) について、乾燥状態で重

- 量をはかった後、水で定容として重量をはかり、室温を記録する。
- (2) メスフラスコの栓をしたまま、沸とうしている水浴中に標線の上部まで浸し、15 分間加熱した後、流水中で室温まで冷却する。
 - (3) メスフラスコの外側についた水分を、乾いた布でよくふき取り、室内に 15 分間放置し標線まで水の過不足を調節した後、重量をはかり室温を記録する。
 - (4) メスフラスコ内の水を捨て、室内に一定時間放置した後、再び水で定容とし重量をはかると共に室温を記録する。
 - (5) それぞれの重量からメスフラスコの重量を差し引いて、水 100 ml の重量とし、20°C 容積時の重量に温度補正した重量を算出し、100 g に対する正負値を求めた。

〔結果と考察〕

第7表は、各条件におけるメスフラスコ (100 ml) の検定値で使用条件の違いによる 100 ml (100 g) に対するプラス、マイナス量を示している。

第7表 メスフラスコ (100 ml) の加熱による容量変化

メスフラスコの種類	通常使用	通常使用	15分間加熱	15分間加熱	15分間加熱	1夜間放置通常使用	15分間加熱	1夜間放置通常使用	2日間放置通常使用	5日間放置通常使用
A 新品	-0.0086	-0.0124	+0.0137	+0.0442	+0.0321	+0.0122	+0.0291	+0.0007	-0.0077	-0.0095
B 1-2年間使用	-0.0187	-0.0245	+0.0215	+0.0283	+0.0273	+0.0031	+0.0163	-0.0114	-0.0185	-0.0318
C 沸とう水浴専用	-0.0777	-0.0827	+0.0220	+0.0291	+0.0236	-0.0143	+0.0345	+0.0048	-0.0286	-0.0648

第7表は、A, B, C の各メスフラスコについて、操作(1)の通常使用から右へ、(2)-(6)の沸とう水浴加熱など順次連続して実験を行った結果であるが、加熱による容量変化だけをグラフとしたのが第11図である。

A, B, C の各メスフラスコに共通する傾向として、通常の使用状態に比べ、沸とう水浴中で加熱したものは冷却してもプラスの結果となっている。

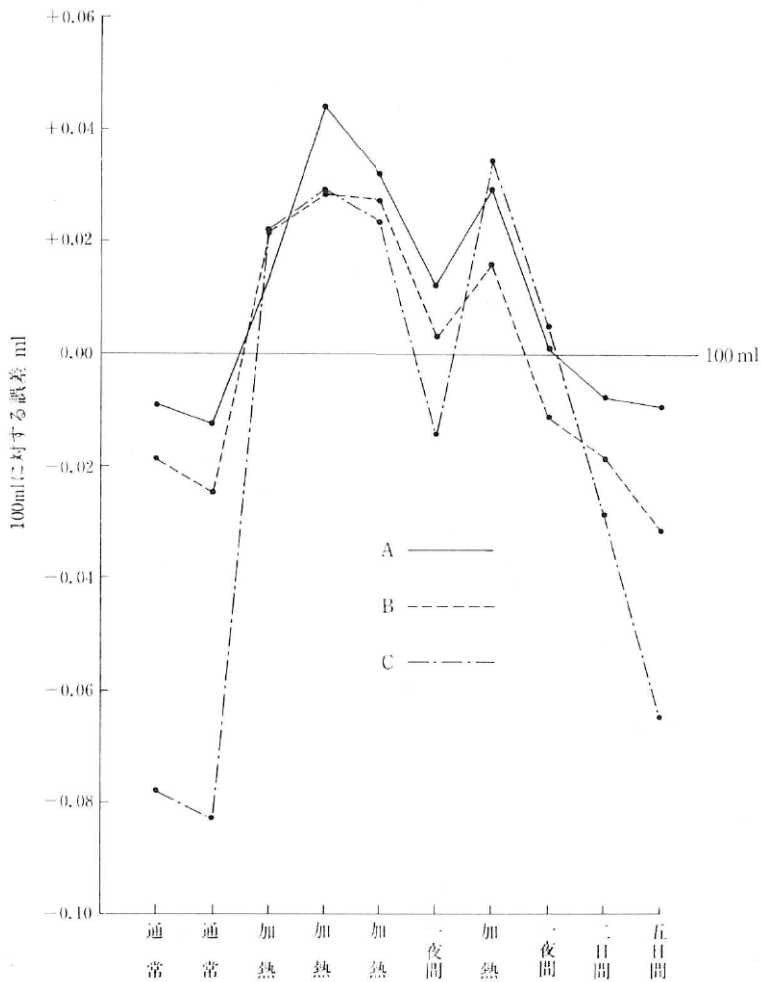
これは、加熱により膨張したガラス量器を冷却しても、短時間では収縮、復元しないことを示しているが、1夜間、2日間及び5日間放置により漸次収縮が進み、元の容量に回復する傾向が認められる。

A, B, C それぞれについては、製作法、材質の相違などの問題もあるが、一応実験値から得られた変化としては、A の未使用新品と B の 1-2 年間使用済みメスフラスコで、ほぼ同じような膨張、収縮を示し、C の沸とう水浴専門に使用しているものは、A, B に比べマイナス側にやや大きな変化が認められる。

しかし、我が国の計量法によるメスフラスコ (100 ml) の公差は、 ± 0.12 ml と定められており、A, B, C 共十分公差範囲内に収まっている。

4.2.4 結論

深海底堆積物の五酸化りん定量の際、沸とう水浴中で加熱し、モリブデン青を呈色させる操作で、メスフラスコの加熱による容量変化は、実験の結果公差範囲内であり、吸光度測定値に



第11図 メスフラスコ (100 ml) の加熱による容量変化

影響を及ぼさないことが確かめられた。

しかし、加熱、冷却に伴う容量変化の復元に長時間を要することから、モリブデン青加熱法には特定のメスフラスコを使用し、通常使用のものと区別すべきであろう。

文 献

BOLTZ, D. F., LUECK, C. H. and JAKUBIEC, R. J. (1978) *Colorimetric Determination of Nonmetals*. John Wiley & Sons, New York, 531 p.

地質調査所 (1978) 地球科学的試料の化学分析法 2. 地質調査所化学分析法, no. 51, p. 269-619.

- JIS M 8854 (1974) 耐火粘土分析方法. 日本規格協会.
- 加藤甲壬・安藤 厚・他 1 名 (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. 分析化学, vol. 21, no. 8, p. 1057-1064.
- KATO, K., MORITANI, T. and NAKAO, S. (1979) Chemical composition of surface sediments from the GH 77-1 area. In T. MORITANI (eds.), *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 12, p. 155-157.
- MITA, N., NAKAO, S. and KATO, K. (1982) Minor chemical composition of bottom sediments from the Central Pacific Wake-Tahiti Transect. *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 18, p. 313-337.
- 三宅泰雄・他 (1972) 堆積物の化学. 海洋科学基礎講座12, 東海大学出版会, 東京, p. 33-69.
- 島津康男・浦部達夫 (1972) 海底物質の成因と進化. 海洋科学基礎講座12, 東海大学出版会, 東京, p. 1-30.
- 寺島 滋 (1979) 赤外線吸収分析法による岩石, 鉱石, 堆積物中の全炭素, 全硫黄, 炭酸塩炭素, 非炭酸塩炭素の定量. 地調月報, 第 30 卷, no. 11, p. 609-627.
- 窯業協会 (1978) けい酸質及びアルミノけい酸塩窯業原料中の五酸化りん定量方法. 窯業協会規格 101.

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 Nichel 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
Mehods of Chemical Analysis for Surface and Underground Water Samples.
- No. 49 (391), 1975: ノルム計算の簡略法—大森貞子
Simplified Method of the Norm Calculation.
- No. 50, 1976: 地球科学的試料の化学分析法 1—技術部化学課
Analytical Methods of Geological Materials. Volume 1.
- No. 51, 1978: 地球科学的試料の化学分析法 2—技術部化学課
Analytical Methods of Geological Materials. Volume 2.
- No. 52, 1979: 地球科学的試料の化学分析法 3—技術部化学課
Analytical Methods of Geological Materials. Volume 3.
- No. 53, 1983: マンガンノジュールの分析方法—望月常一・寺島 滋
Chemical Analysis of Manganese Nodules.

深海底堆積物の分析方法

KATO, K.
MITA, N.

加藤甲壬・三田直樹

地質調査所化学分析法, no. 53, p. 1-38, 1983

13 illus., 1 pl., 7 tab.

深海底堆積物の分析方法を記述した。試料調製法, 主成分の標準分析法 (H_2O^- , H_2O^+ , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , CO_2), 及び, 微量成分分析方法 (Co, Ni, Cu, Zn, Pb, 全 C, 全 S, 硫酸塩 S, Hg) について述べた。

543.2 : 551.353

昭和 58 年 3 月 14 日 印 刷

昭和 58 年 3 月 18 日 発 行

通商産業省工業技術院 地質調査所

〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1 丁目 1-3

印刷所 泰成印刷株式会社

©1983 Geological Survey of Japan

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Junji SUYAMA, Director

CHEMICAL ANALYSIS OF DEEP-SEA
SEDIMENTS

By

Komi KATO and Naoki MITA

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Higashi 1-chōme, Yatabe-machi, Tsukuba-gun,
Ibaraki-ken, 305 Japan

1983

地調化学分析
Chem. Anal. Geol. Surv.
Japan, No. 54, 1983