

吸収管原子吸光法によるケイ酸塩中の鉄の定量

飯田 忠三・内田 哲男

共通講座教室
(1974年9月11日受理)

Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Iron in Silicates by Absorption Tube Technique

Chuzo IIDA and Tetsuo UCHIDA

Department of Engineering Sciences
(Received September 11, 1974)

About 0.1 g of powdered sample was decomposed with a mixture of HNO_3 (1+1) and HF. After having been converted to the chlorides, the residue was dissolved in 8 N HCl and the volume of the solution was adjusted to 50 ml. After diluted a 20 ml aliquot of the solution 2-fold with 8 N HCl, the solution was shaken with equal volume of isopropyl ether to extract iron (III). By shaking the organic layer with equal volume of water, iron (III) was back extracted into the aqueous layer. The aqueous solution thus obtained was diluted so that the final concentration of iron in the solution is in the range from 0.1 to 1.0 ppm. Iron in the solution was determined by absorption tube technique. Accuracy and recovery of the method were almost 100%. The results of analyses of the standard rock samples were agreed well with those by other methods.

1. 緒言

吸収管を用いる原子吸光分析法¹⁻³⁾は主として血清やせきずい液などの生体試料あるいは天然水など、その塩濃度が比較的低い試料に対して有効である。また親銅元素などいくつかの重金属については市販のスロットバーナー方式より感度が高い⁴⁾ので、公害に関連するような金属元素の極微量を測定するのに適している。

著者らは上述の諸試料をもふくむあらゆる種類の試料に対する適用を考慮して、マトリックスが最も複雑と思われるケイ酸塩岩石中の銅、鉛、ニッケル、コバルトおよびカドミウムなどの微量元素を溶媒抽出法などを併用することによって定量した。⁵⁾ その際、多量の鉄の存在(ふつう1~15%)はこれら諸微量元素の抽出に妨害となるので、あらかじめ除去する必要がある。さらに、いままで、ケイ酸塩試料中の主成分としての鉄の分析は、スロットバーナーからの空気-アセチレンフレームにより行われている⁶⁾が、極く低濃度のアルミニウムや

チタンが干渉し、その程度はバーナー端からの高さによっても変化することが報告されている。⁷⁾ 本来、塩酸中の鉄(III)の抽出剤としては、MIBKの方がイソプロピルエーテルよりもはるかによいとされているが、⁸⁾ 水相との相互溶解の程度は前者(100gの水に対し2.0g)より後者(おなじく0.9g)の方が小さい。したがって、本法では、バーナーの高さには無関係な吸収管方式を用い、抽出剤としてはイソプロピルエーテルを用いることにした。

試料中の全鉄が3価になるように試料を分解したのち、8 N 塩酸溶液とした試料溶液からクロロ錯体としてイソプロピルエーテル層に抽出された鉄(III)を、水と振りまぜることにより極めて簡単にしかも完全に水層に移すことができる。この水層中の鉄を吸収管法によって極めて簡単に定量することができたのでここに報告する。なお試料としては米国および日本の地質調査所とカナダの鉱山局がそれぞれ作製した岩石標準試料を用いた。

2. 実験

2-1. 装置および試薬

装置:

日立分光光度計 139 型およびベックマンパーナール (4020) からの炎を内径 0.9cm, 長さ 40cm の石英管に収め, 他端から強制排気したいわゆる吸尿管法のための装置を使用した。用いたガスは空気および水素で, 光源はウエスチングハウス社のクロム-鉄-マンガン-ニッケルの複合管の中空陰極ランプである。

試薬:

鉄標準溶液 (10000ppm); ジョンソンマッセイ社の分光分析用鉄棒 (99.997%) を塩酸および蒸留水で洗ったのち, 1.0000g を 1.2N 塩酸 100ml に溶解して作った。

塩酸; 試薬特級塩酸を試薬特級硫酸に少量ずつ入れ, 発生する塩化水素ガスを試薬超特級 (P. G.) 硫酸にとおしたのち, 蒸留水に吸収させたものを用いた。その濃度は炭酸ナトリウム標準溶液で標準し, 使用のさい, 水で 8N にうすめた。

蒸留水; バイレックス製の蒸留器で蒸留したものを用了。

なお, 硝酸は超特級 (P. G.) を, その他の試薬はすべて特級を用いたが, 主な試薬についてしらべた鉄の含有量は硝酸; 0.056ppm, フッ化水素酸; 0.20ppm, 塩酸; 0.05ppm, 蒸留水; 0.01ppm であり実際の使用量から, 測定値には影響しないことがわかった。

2-2. 測定条件

安定な測定値を得ることを目的として以下のように決定した。なお, 使用した波長は 249.3nm である。

中空陰極ランプ; ガス圧;
 電流 9mA 空気 1.0Kg/cm²
 電圧 180V 水素 0.2Kg/cm²
 スリット幅; 0.2mm

2-3. 試料処理

105°C で約 1 時間乾燥した粉末試料 0.1g を 20ml の白金のつぼにはかり取り, 少量の水でよくぬらす。硝酸

(1+1) とフッ化水素酸 (47%) をそれぞれ 5ml ずつ加えて白金へらでよくかき混ぜ, 赤外ランプ下で蒸発乾固する。この操作を 2 回くりかえしたのち, さらに硝酸 5ml を加え蒸発乾固して残っているフッ化水素酸を追い出す。つぎに水および塩酸を交互に用いて内容物を 50ml ピーカーに完全に移し, 赤外ランプ下で乾固寸前まで蒸発濃縮する。やや湿った状態の内容物に 8N 塩酸を加えて溶かし, 50ml とする。この 20ml を 100ml の分液漏斗にとり 8N 塩酸 20ml を加えて 40ml とし, イソプロピルエーテル 40ml を加えて 5 分間振る。水層を除いたのち, 分液漏斗に残ったエーテル層に 40ml の水を加えて 5 分間振り, 水層を 100ml メスフラスコに移し, さらに水で分液漏斗をよく洗い, 洗液は 100ml メスフラスコに合わせる。この際, あらかじめフラスコに塩酸の適当量を入れておき, フラスコ中の溶液の酸濃度が最終的に 0.05N になるようにした。また, 測定に際しては, この溶液の鉄の濃度が 0.1~1.0ppm の間になるように希釈した。

3. 結果および考察

3-1. 検量線

標準溶液を希釈し, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 および 1.0 ppm の鉄を含む 0.05N 塩酸溶液を用いて直線の検量線が得られた。くりかえし測定の標準偏差率は諸条件とくに試料吸上量などにより異なるが, たとえば 6 回くりかえし測定した場合, 0.2ppm での 3.6% から 1.0ppm の 1.0% までであった。

3-2. 正確度

米国 NBS (National Bureau of Standards) の標準試料を用いて調べた本法の正確度を Table I に示す。ただし, 合金試料 (No. 52c および 171) は硝酸 (1+1) に加熱溶解したのち蒸発乾固し, 塩酸で塩化物として 8N 塩酸にとかし, 抽出処理を行なった。

Table I の Calc. value は試料中の鉄の含有量の保証値を試料処理の際の希釈率で割った計算値である。Obs. value は本法による 6 回のくりかえし測定の平均値で, Accuracy は正確度 (測定値×100/計算値) であ

Table I. Accuracy of the method

Sample*	Obs. value (ppm)	Calc. value (ppm)	Accuracy (%)
NBS No. 52c	0.398	0.400	99.5
NBS No. 171	0.360	0.360	100.0
NBS No. 89	0.344	0.343	100.3

*NBS No. 52c: Cast bronze, NBS No. 171: Magnesium-base alloy, NBS No. 89: Lead-barium glass

る。

3-3. 回収率

米国の岩石標準試料 W-1 (輝緑岩) および AGV-1 (安山岩) を用いて調べた本法の回収率を Table II に示す。

Table II は各試料につき、0.1g ずつを2個の白金るつぽにはかり取り、一方はそのまま、他方には一定量の

鉄を加え、2-3 で述べたような試料処理をして行った6回のくりかえし測定の結果である。したがって最終的には他方の試料に鉄が 0.500 ppm ずつ加えられている。回収率は計算値 (Calc. value) に対する測定値 (Obs. value) の割合である。Table II から本法の回収率は100%に近く、本法が実際に使用できるものであることがわかる。

Table II. Recovery of added Fe

Sample*	Fe added (ppm)	Obs. value (ppm)	Calc. value (ppm)	Recovery (%)
W-1		0.762		
W-1	0.500	1.254	1.262	99.4
AGV-1		0.473		
AGV-1	0.500	0.968	0.973	99.5

*W-1: Diabase, AGV-1: Andesite

3-4. 実際試料の分析

回収率を調べる際に用いた試料を含む米国岩石標準試料と、日本およびカナダの岩石標準試料について本法で得られた値と、これまでに得られている参考値とを Table III に示す。

Table III において、USGS および GSJ は米国および日本の地質調査所からの試料を、また CSRM はカナダの鉱山局からの試料をあらわす。G-1 および G-2 は花崗岩 (Granite), PCC-1 はかんらん岩 (Peridotite), DTS-1 はヅンかんらん岩 (Dunite), BCR-1 および JB-1 は玄武岩 (Basalt), GSP-1 および JG-1 は花崗

閃緑岩 (Granodiorite), MGR-1 ははんれい岩 (Gabbro) であり、SY-2 および SY-3 は閃長岩 (Syenite) である。

Table III には Fe_2O_3 としての含有量 (%) を示した。他の方法による値 (Other methods) は、米国岩石標準試料については、これまでに報告された値から Flanagan⁹⁾ が最も確からしい値として発表している値であり、日本の試料については、平均値を示したものである。また GSJ-JG-1 および GSJ-JB-1 の括弧内の値は東京教育大学 長島弘三博士による分析値 (私信) である。なお、GSJ-JG-1 については著者らの EDTA によ

Table III. Results of the analyses of the standard rock samples*

Sample**	Present method	Other methods
USGS-W-1 (diabase)	10.9	11.09
USGS-G-1 (granite)	1.86	1.94
USGS-G-2 (granite)	2.74	2.65
USGS-PCC-1 (peridotite)	7.93	8.35
USGS-DTS-1 (dunite)	8.70	8.64
USGS-BCR-1 (basalt)	13.1	13.40
USGS-AGV-1 (andesite)	6.76	6.76
USGS-GSP-1 (granodiorite)	4.27	4.33
GSJ-JB-1 (basalt)	8.25	9.04 (8.84)
GSJ-JG-1 (granodiorite)	1.93	2.21 (2.12)
CSRM-MRG-1 (gabbro)	17.8
CSRM-SY-2 (syenite)	6.38
CSRM-SY-3 (syenite)	6.33

*The iron contents are expressed in Fe_2O_3 %

**USGS: U. S. Geological Survey,
GSJ: Geological Survey of Japan,
CSRM: Canadian Standard Reference Materials

るキレート滴定により、2.00%の値が得られている。

これらの岩石試料は超塩基性岩（かんらん岩，ゾンかんらん岩）から酸性岩（花崗岩）までの地球上の岩石組成の全範囲を代表しているものと考えて差支えないが，Table IIIの結果から，本法による値は他の方法による値とよく一致し，本法が広汎な種類の岩石に適用できることを示すものである。

4. 結 言

吸収管原子吸光法によるケイ酸塩岩石中の微量元素定量のため，これまでイソプロピルエーテルに抽出して捨てていた鉄を有機層から水層に振り戻して吸光度をはかることにより，簡単に定量することができた。この方法による正確度，回収率は100%に近く，種々の岩石標準試料中の鉄の分析値は，他の方法による値とよく一致した。本法はケイ酸塩岩石の系統的全分析に対する原子吸光法の適用方法についての指針を与えるものである。

参考文献

- 1) K. Fuwa and B. L. Vallee, *Anal. Chem.*, **35**, 942 (1963).
- 2) B. Moldan (R. M. Dagnal, G. F. Kirkbright, Eds.): "Atomic Absorption Spectroscopy", *Plenary Lectures presented at the International Atomic Absorption Spectroscopy Conference held at Sheffield, U.K.*, p. 127 (1969), (Butterworth, London).
- 3) 飯田忠三, 不破敬一郎, *日化*, **87**, 305 (1966).
- 4) C. Iida and M. Nagura, *Spectry. Letters*, **3**, 63 (1970).
- 5) C. Iida and K. Yamasaki, *Anal. Letters*, **3**, 251 (1970).
- 6) 安藤 厚 (鈴木正己, 武内次夫, 田村正平, 不破敬一郎, 武者宗一郎編): "原子吸光分析の実際" 111頁, 南江堂 (1973).
- 7) J. M. Ottaway, D. T. Coker and J. A. Davies, *Anal. Letters*, **3**, 385 (1970).
- 8) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. ed., p. 523, Interscience Pub., New York (1959).
- 9) F. J. Flanagan, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **37**, 1189 (1973).