

岩石試料中のナトリウムおよびカリウムの炎光分析
(G-1, W-1 試料について)*

安藤 厚** 大森 江い** 山田 貞子**

Flame Photometric Determination of Sodium and Potassium in Rock Samples (G-1, W-1)

by

Atsushi Andō, Ei Omori & Teiko Yamada

Abstract

In the flame photometric determination of alkali metals in refractory materials, the sample is first treated with Lawrence Smith's or Frezenius' decomposition method. Then alkali metals are determined flame photometrically, after separation from interference components, or without separation but with corrected background. Separation is the best method for the removal of interference components, but long and tedious technique is necessary, and often the separation errors are produced in this result. Other method is rather simple and expedient, but detailed knowledge of interference is necessary.

The alkali metal contents in rock samples are very important in petrology and geochemistry. In this experiment, materials are limited to silicates of igneous rock samples; the interference is measured when Frezenius' HF-mineral acid decomposition method is applied, without any chemical separatory procedure.

The interference studied; 1) Effects of main chemical components except alkali metals, mutual interference of alkali metals and acid effect 2) Combination effect 3) Compositional change effect in rock samples

Then the standard measurement condition was determined.

G-1, W-1, samples, the well-known standard rocks of U.S. Geological Survey, have been used in this experiment. By these samples, three methods of decomposition (HF-H₂SO₄, HF-HNO₃, HF-HCl) and the method of preventing interference are studied, then the results and the precision are discussed.

The influence of main chemical components is very low when rock sample is acidic, but it increased gradually when the sample becomes basic. In such case, the probable influence is prevented by the moderate dilution of the measurement solution. On the other hand, the mutual interference of alkali metals and effect of acid concentration appear significant, and must be corrected. Rock samples were decomposed satisfactorily by any method described above, and good results have been obtained, within 2.5% range in the relative deviation.

This method can be applicable for the analysis of alkali metals in silicate rock samples. Furthermore the procedure is simple and expedient.

Standard measurement condition; 0.1 g of rock sample is treated with HF-mineral acid in platinum crucible and heated until complete decomposition. Then the residue in the crucible is dissolved by acid and diluted accurately to 100 ml with distilled water. Of course this solution must have constant acid concentration, and this condition can be applicable when rock sample is acidic. Flame spectrum intensities are measured by the direct method. The mutual interference of alkali metals and the depression effect of acid are corrected with same background.

Equipment used in this experiment is Perkin-Elmer Model 146 Flame Photometer with Acetylene-Air.

要 旨

U. S. Geological Survey の標準岩石試料 G-1, W-1 を使用して、岩石試料中のナトリウムおよびカリウムの

定量について種々の検討を行なった。

試料は弗酸および鉍酸にて分解後、定酸濃度、定容量の溶液とし、直接炎光輝度を測定する方式をとった。この際共存する主成分諸元素の影響を詳しく調べ、それらの測定結果から定量条件を定めた。アルカリ金属元素の

* 昭和32年4月、日本化学会年会において発表

** 技術部

相互作用を除いて、他の主成分諸元素の影響は、溶液を適当に稀釈すれば測定にさしつかえのない程度に軽減できる。また主成分諸元素間に相互の共存量の変動に基づく顕著な相互組合せ効果は認められなかった。

G-1, W-1 試料について、ナトリウムおよびカリウムを定量した結果、Relative deviation において2.5%の値を得た。測定は試料を分解後、適当に稀釈し、被検溶液とし、酸濃度ならびにアルカリ金属元素の相互作用に対する補償を行なった。比較的簡単な操作で良い精度が得られた。

1. 序 言

ナトリウムおよびカリウムの化学分析は、従来主として化学的方法により行なわれてきた。いくつかの方法が用いられているが、そのうち塩化白金塩による重量法が広く標準的方法として採用されている。この方法は、試料をローレンス・スミスの方法(CaCO₃-NH₄Cl, CaCO₃-BaCl₂) またはフレゼニウスの方法(HF-H₂SO₄)により分解し、ナトリウムおよびカリウムを、他の共存元素から化学的に分離後、カリウムを塩化白金塩として秤量し、総アルカリ金属量からカリウム相当量を差し引き、残りをナトリウム量とする。従来アルカリ金属元素は、分析困難な元素のうちに数えられ、この方法も長時間の複雑な操作と、高度の熟練が必要とされている。

近年に至り炎光分析の発展と、フレーム・フォトメーターの普及につれ、これらの困難はかなりの軽減された。測定精度と迅速性の点において、またその適用範囲において、炎光分析法は従来の化学的方法に比較しはるかにすぐれている。その結果、アルカリ金属元素の定量分析は、かなり容易となり、良好な値が得られるようになった。珪酸塩・セメント・ガラス・スラッグなどの難溶性物質の炎光分析を行なう場合、試料をまず溶液にしなければならぬ。そのためには次のような分解法が用いられている。

- 1) ローレンス・スミス法
- 2) 弗酸・硫酸分解法
- 3) 弗酸・過塩素酸分解法

ついで、分解溶液中のアルカリ金属以外の共存諸元素を、化学的に分離したのち、炎光輝度を測定する方法と分離操作を行わず、そのまま炎光輝度を測定し、同組成の共存成分を含む合成標準溶液と比較・定量する方法のいずれかが用いられる。分離操作を行なうと、炎光輝度の共存物による干渉が除かれるが、分離における問題がはいつてくる。分離操作に伴う誤差を少なくするためには、操作はかなりの複雑となる欠点があり、また使用試薬にも注意を払わねばならない。一方分離しないで

測定する場合には、共存諸元素の影響を充分検討したうえで行なわなければならない。本報告においては、珪酸塩試料を、弗酸・鉍酸にて分解後、なんらの化学的分離操作を行わず直接、試料溶液の炎光輝度を測定する方法をとり、その際の共存物質の影響を詳しく検討した。この方式は化学的分離操作における誤差を伴わず、かつ操作がかなりになる。

実験では、まず人工合成溶液を用いて、ナトリウムおよびカリウムの炎光輝度に及ぼす次のような基礎的測定を行ない、定量条件を定めた。

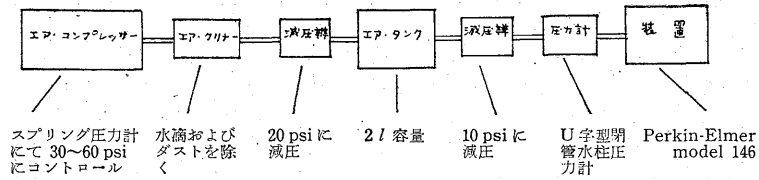
- 1) 単独主成分元素の影響
- 2) 共存諸元素の相互組合せ効果
- 3) 岩石試料の化学的組成変化の及ぼす影響

フレーム・フォトメーターによる測定は、すべて直接法により実施し、空気圧力ならびに噴霧部分の安定にとくに注意を払った。次に U. S. Geological Survey の標準岩石試料 G-1, W-1 を使用し、弗酸・鉍酸分解法において、弗酸-硫酸、弗酸-硝酸、弗酸-塩酸のいずれの方法によつても満足される結果の得られることを示し、次いで本法の再現性を調べた。測定者を変え、それぞれ単独に標準溶液を作成し、測定した結果は、いずれも良い一致を示した。G-1, W-1 試料のナトリウムおよびカリウムの定量結果、ならびに再現性について、既往の分析結果と比較検討した結果、本法による測定結果は Relative deviation C においてほぼ 2.5% 以内という良好な値を示し、通常火成岩試料について充分適用可能な方法として、ここに報告することにする。

2. G-1, W-1 試料について

U. S. Geological Survey の標準岩石試料, G-1, W-1
第1表 G-1, W-1 試料の化学組成
Chemical constituent of G-1, W-1 samples

	G-1		W-1	
	Arithmetic mean	Consensus mean	Arithmetic mean	Consensus mean
SiO ₂	72.22	72.45	52.25	52.50
TiO ₂	0.26	0.25	1.09	1.05
Al ₂ O ₃	14.44	14.30	15.23	15.15
Fe ₂ O ₃	0.94	0.85	1.85	1.40
FeO	1.00	1.00	8.51	8.75
MnO	0.03	0.025	0.19	0.17
MgO	0.39	0.45	6.52	6.65
CaO	1.42	1.35	10.95	10.95
Na ₂ O	3.26	3.35	2.05	2.10
K ₂ O	5.51	5.45	0.71	0.65
H ₂ O+	0.37	0.35	0.62	0.55
P ₂ O ₅	0.10	0.10	0.13	0.15



第1図 空気圧調節系
Air Pressure Control System

については、ほぼ第1表のような化学組成が与えられている。G-1 は花崗岩試料を表わし、W-1 は輝緑岩試料を表わし、それぞれ酸性岩および塩基性岩を代表している。これらの試料は、1950~1951年に世界の主要研究機関24カ所において分析され、結果について統計的検討が行なわれた。また主要化学成分のみならず、微量化学成分についても多くの人々の測定結果があり、広く岩石試料の分析標準試料として用いられている。

3. 測定装置ならびに測定条件

装置：パーキン・エルマー 146型 フレーム・フォトメーター

使用ガスおよび圧力：アセチレン—エア
アセチレンは蛍光輝度の最高値の得られる次のような圧力で測定を行なつた。

	使用波長	使用アセチレン圧
ナトリウム	5890, 5896 Å	1.28 Atm.
カリウム	7665, 7699 Å	1.20 Atm.

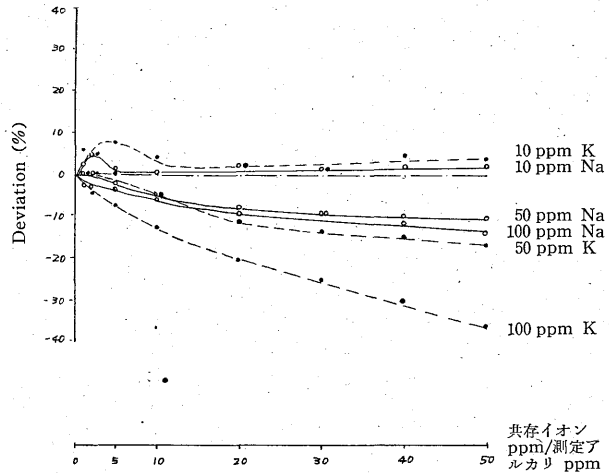
エア圧力はいずれも 10 psi を使用した。

エア圧力を一定に保持するため、第1図のように、減圧弁とエア・タンクを直列に連結した。第2段目の減圧弁において、圧力計における変動は認められなかつた。このように減圧弁とエア・タンクを交互に直列に連結し、等比的に圧力差をつけることにより、かなり正確に圧力を一定に保持することが可能となる。

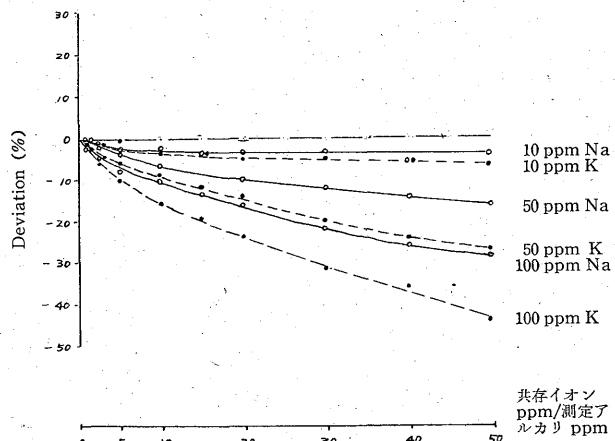
4. 単独主成分元素の蛍光輝度に与える影響

鉄・アルミニウム・カルシウム・マグネシウムおよび塩酸の蛍光輝度に与える影響を、かなり広範囲な共存において測定した。また大きな影響を及ぼし合うアルカリの相互作用を観察し、基礎的資料とした。こゝにおいては、これらの測定結果について詳しく述べないことにする。結果を第2~8図に掲げる。塩酸を除く金属成分の共存効果は同一共存比において比較した。これらの結果を要要すると、

1) 同一共存比においても、測定濃度が異なると影響

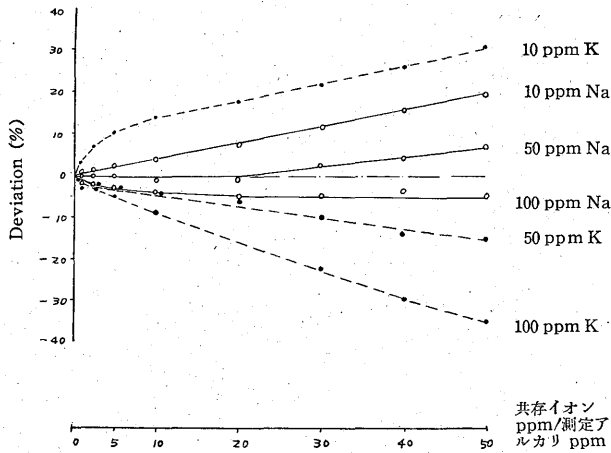


第2図 鉄の影響
Effect of Iron

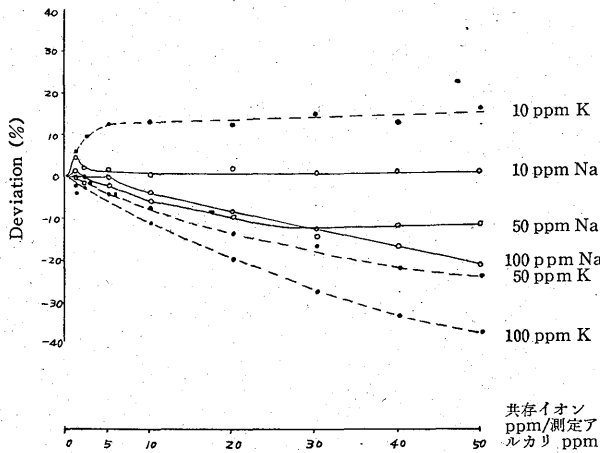


第3図 アルミニウムの影響
Effect of Aluminium

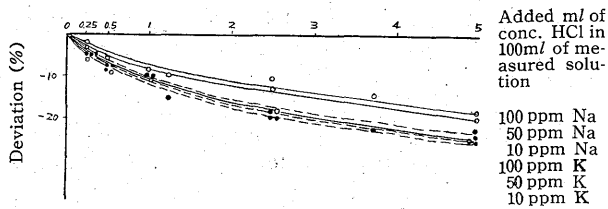
の大ききばかりでなく、そのあり方で著しく異なる場合がある。一般に金属イオンそれ自体の共存は、アルカリの蛍光輝度を弱める方向に作用するが(鉄・アルミニウムの場合)そのほかに帯スペクトルの効果、バックグラウンドの効果その他の諸要因が作用するので、測定濃度によりかなり複雑な様相を呈してくる(カルシウム・マグネシウムの場合)ものと考えられる。



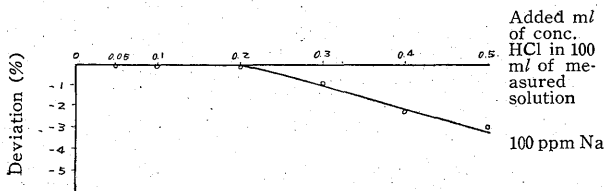
第 4 図 カルシウムの影響
Effect of Calcium



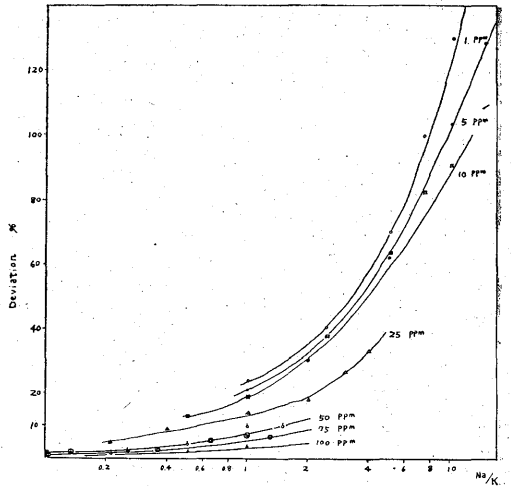
第 5 図 マグネシウムの影響
Effect of Magnesium



第 6 図 塩酸の影響-1
Effect of Hydrochloric Acid-1



第 7 図 塩酸の影響-2
Effect of Hydrochloric Acid-2



○ K 1 ppm solution ◊ 50 ppm
● 5 ppm ⊙ 75 ppm
□ 10 ppm ↓ 100 ppm
△ 25 ppm

第 8 図 カリウム炎光輝度に及ぼす共存ナトリウムの影響
Effect of Sodium on Potassium Flame Intensity

2) 一般にナトリウムよりカリウムが大きい影響を受ける。

3) 共存する酸濃度は、実際の測定においてかなり大きな影響を及ぼすので、一定になるように注意しなければならない。

4) アルカリの相互作用の 1 例として、ナトリウムのカリウム輝度に及ぼす効果を第 8 図に掲げた。同一共存比において測定濃度の小なるほど影響が大きい結果を得た。これは鉄・アルミニウムの場合と全く逆な傾向である。

5) 噴霧器 (glass atomizer) が異なると、相互作用の大きさはかなり異なる。以上の測定は同一 atomizer による。

なお本測定に使用した諸試薬は、分光分析により、ナトリウムおよびカリウムの存否を確かめ、実験の目的に充分な精度を有している。共存する金属塩は、いずれも塩化物の形をなし、とくに鉄およびアルミニウムの場合のみ、加水分解による沈殿を防ぐため、定酸濃度の溶液とした。

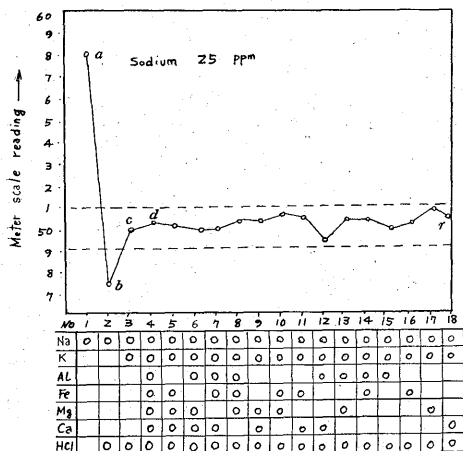
5. 相互組合せ効果について

岩石試料 0.1 g を弗酸・鉍酸にて分解し、蒸溜水にて、100 cc の定酸濃度溶液とし、炎光輝度を測定する場合に、共存する主成分元素の共存 ppm を第 2 表に示した。

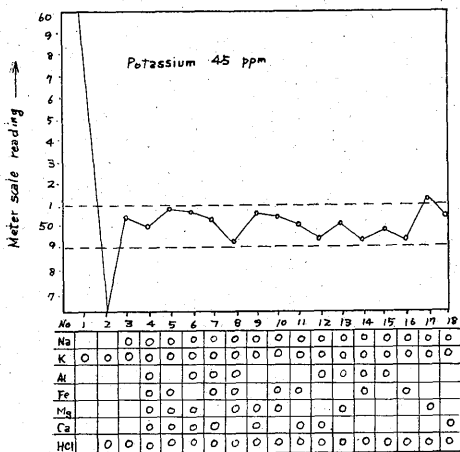
主成分元素の相互組合せ効果を調べるため、第 9 図、10 図の下部に示すような組合せの人工溶液

第2表 測定条件における共存イオン量(1)
Quantity of metal ions at measurement condition (1)

	G-1		W-1	
	Weight percent as metals	ppm of metals in solution	Weight percent as metals	ppm of metals in solution
Si	—	non	—	non
Al	7.57	75.7	8.02	80.2
Fe	1.38	13.8	7.78	77.8
Mg	0.27	2.7	4.01	40.1
Ca	0.97	9.7	7.82	78.2
Na	2.49	24.9	1.56	15.6
K	4.33	43.3	0.54	5.4



第9図 組合せ効果の測定 1
Measurement of Combination Effect 1



第10図 組合せ効果の測定 2
Measurement of Combination Effect 2

18種類 (No. 1~18) を作り、蛍光輝度に及ぼす影響を測定した。この場合に、人工溶液中に加えた各元素の共存量は、第2表における G-1 試料相当のものとした。図下部において○印は測定溶液中におけるその元素の附加を示す。第9図において a 点は、ナトリウムのみ 25 ppm を含む溶液のナトリウム蛍光輝度を示す。b 点はこの溶液に塩酸を共存させた場合であり、著しい輝度低下を示す。さらにカリウム 45 ppm を共存させると、アルカリ金属の相互作用により、輝度は c 点に上昇を示す。この溶液にさらに、アルミニウム・鉄・マグネシウム・カルシウムの主成分元素を 4~18 にわたり、種々の組合せを考えて共存させナトリウム蛍光輝度の変化を測定したところ、d~r に至るまで変動は図中点線で示した一定の範囲内にはいる。これは実験の誤差内で一定であると考えてさしつかえない。カリウムの場合も全く同じ傾向を示す。すなわち G-1 程度の酸性岩においては、アルカリ金属元素以外の金属元素の共存は大した影響を与えていないことがわかる。測定上大きな影響を及ぼすのは酸の共存と、アルカリ元素の相互作用である。したがって G-1 のような酸性岩試料においては、弗酸分解溶液を共存主成分元素を含む標準溶液と比較定量する必要はなく、酸濃度と共存アルカリ元素の補償をすればよいことになる。またアルミニウム・鉄・マグネシウム・カルシウムの間に、とくに組合せ効果は認められなかつた。以上の実験は比較的共存量の低い場合であつて、さらに共存量が増大した場合には、いろいろの効果が現われてくることが考えられる。

6. 岩石の組成変化による影響

酸性岩は珪酸分に富み、鉄・マグネシウム・カルシウム含有量が低い。酸性岩より、塩基性岩に移行するにつれ、一般に鉄・マグネシウム・カルシウム含有量が増大し珪酸量は減少する。酸性岩の代表が G-1 であり、塩基性岩のそれが W-1 であることは前に述べた。多くの火成岩試料の化学組成は、これらの間にはいるものとみてさしつかえない。そこで、この岩石の組成の変化が、測定条件においてどのように影響するかを調べてみた。前述のように試料 0.1g を分解し、100 cc の測定溶液となす場合を考慮し、共存主要金属元素について、第3表のような組成の溶液を作成した。すなわち、酸性岩 (G-1)、および塩基性岩 (W-1) を両端とし、その中間的組成を示す2つの岩石を考えた。

定濃度のナトリウムまたはカリウムの溶液に、第3表のような組成の金属元素を共存させ、全くこれらの金属元素を含まない、ナトリウムまたはカリウムの定濃度溶液と蛍光輝度を比較した結果を第4表に示す。

第3表 測定条件における共存イオン量(2)
Quantity of metal ions at measurement condition (2)

	RS-1 (G-1)	RS-2	RS-3	RS-4 (W-1)
Al ppm	76	80	80	81
Fe ppm	14	25	50	78
Mg ppm	3	10	20	40
Ca ppm	10	25	50	78

Acidic ← → Basic

第4表 岩石の組成変化の及ぼす影響
Effect of constitutional change

	Na 25 ppm Deviation (%)	K 25 ppm Deviation (%)
RS-1 (G-1)	non	non
RS-2	non	non
RS-3	non	non
RS-4 (W-1)	non	+2

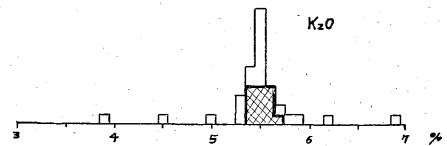
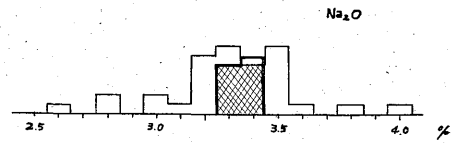
測定溶液は、いずれも conc. 塩酸 5cc を 100 cc の溶液に含む。RS-1~3 までは、ナトリウム・カリウムともに炎光輝度の差は認められない。RS-4(W-1)において、カリウムのみ、+2%の差が認められた。すなわちこの測定条件においては、酸性岩において、ほとんど共存金属元素の影響を無視しうるが、塩基性岩の極端な場合にはある程度の影響が現われてくる。RS-3 で影響が現われないことを考えると、RS-4 程度の塩基性岩の場合においても、本測定条件の2倍程度まで稀釈すれば充分影響が除かれると思われる。ただし塩基性岩の場合に、カリウム含有量が通常より低い場合がある(0.2% K₂O 程度)。そのような場合には、測定装置の精度を考慮して、稀釈せずにそのまま測定し、共存系の補償をしたほうが良い場合もある。パーキン・エルマー型のフレーム・フォトメーターにおいては、測定溶液中のアルカリ金属濃度が数 ppm 以下となる場合には、装置的原因により再現性が多少悪くなる傾向がある。そのためには第3表の10倍濃度の溶液を、合成標準溶液の原液として作成しておくことと便利である。標準溶液 100 cc ごとに 10 cc を加えればよい。共存系の補償、疑問のチェック、またはリシウムの定量の場合などにも用いられる。

7. G-1, W-1 試料中のナトリウムおよびカリウムの定量

7.1 実験-1

弗酸・鉍酸で試料を分解する場合に、弗酸-硫酸、弗酸-硝酸、弗酸-塩酸の3つの方法が考えられる。これらの諸分解法を用いて、G-1 試料中のナトリウムおよびカリウムを定量した結果を第5表および第11図

G-1



第11図 実験-1
Experiment-1

第5表 実験-1, G-1 の定量結果
Experiment-1 results of analysis, G-1

No	Method	Na ppm measured	Na ₂ O (%)	K ppm measured	K ₂ O (%)
1	a	25.3	3.41	47.5	5.72*
2	b	25.3	3.41	46.0	5.54
3	c	24.4	3.29	47.9	5.77*
4	d	25.0	3.37	46.0	5.54
5	d	24.6	3.32	46.2	5.57
6	c	24.8	3.34	44.7	5.38
7	e	25.1	3.38	44.5	5.36
8	d	25.2	3.40	44.4	5.35
9	d	25.3	3.41	45.0	5.42
10	d	24.4	3.29	46.0	5.54
11	d	24.3	3.28	45.7	5.51
x̄			3.35		5.43

* Exceptional value, omitted from x̄

Method: a. HF-HCl 分解後, conc. HCl 5 cc を加え
残査溶解, 100 cc の測定溶液とする
b. HF-H₂SO₄ 分解 同 上
c. HF-HCl 分解後, 数滴の conc. HCl を加
えて残査溶解, 100cc の測定溶液とする
d. HF-H₂SO₄ 分解 同 上
e. HF-HNO₃ 分解 同 上

に示す。分解法の差による分析値の差は認められない。弗酸・鉍酸分解法は、珪酸塩の分解法として必ずしも一般的な方法ではないが、通常火成岩試料においては充分目的を達しようという結果を得た。実験-1 において、測定試料溶液はまず直接法によりおよそナト

リウム量を求め、次いでほぼ共存するナトリウム量を含むカリウムの標準溶液との比較によつて、カリウム量を正確に決定し、ついで共存カリウム量を含むナトリウム標準溶液を使用して、ナトリウム量を正確に定量した。測定値は3回の平均をとつた。この場合に、標準溶液は必ず測定試料溶液と同一酸濃度にしてあることはもちろんである。第11図において実線にて示した統計図は、G-1試料を世界24カ所の研究機関で分析した結果を示し、当所における分析結果をアミ目部にて示した。以下実験-2および実験-3における結果は同一表示による。

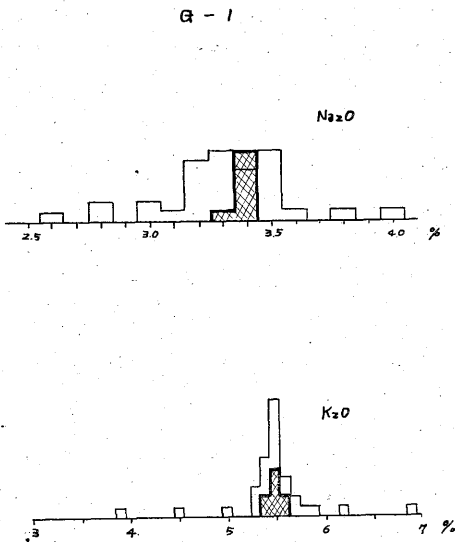
7.2 実験-2

実験-1においては、いくつかの方法で試料の分解を試みた。それらのうち、弗酸-塩酸分解法^{註1)}が比較的簡

単で、かつ能率的なのでこの方法を採用し、一つの分解操作で同一試料を繰り返し分析した場合に、どの程度の再現性^{註2)}が得られるか調べてみた。結果を第6表および第12図に示す。第6表の方法の項に、a-A, a-Bとあるのは前者は実験-1の場合のように標準溶液において、共存酸とアルカリ金属の補償を行なつたことを示し、後者は共存酸・アルカリ金属および主要金属元素について補償を行なつたことを示す。両法による値はよく一致しており、酸性岩試料の場合に、アルカリ金属以外の共存主成分元素について合成標準溶液を用いる必要がないことが、実際の測定の場合にも確かめられた。

7.3 実験-3 W-1 試料について

弗酸-塩酸分解法により、ナトリウムおよびカリウムを定量した結果を第7表および第13図に示す。この場合は、6項において述べたように a-A 法と a-B 法に若干の差が認められる。測定結果は a-B 法による。

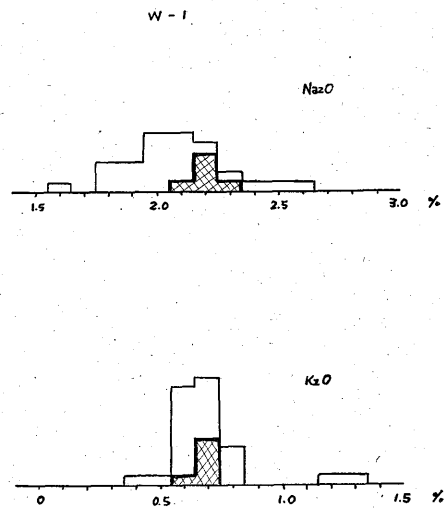


第12図 実験-2
Experiment-2

第6表 実験-2, G-1 の定量結果
Experiment-2, results of analysis, G-1

No	Method	Na ppm measured	Na ₂ O (%)	K ppm measured	K ₂ O (%)
1	a-A	25.1	3.38	46.0	5.54
2	//-A	25.1	3.38	45.7	5.51
3	//-A	24.9	3.36	46.0	5.54
4	//-A	25.2	3.40	46.2	5.57
5	a-B	24.5	3.30	45.2	5.45
6	//-B	25.0	3.37	45.0	5.42
7	//-B	25.0	3.37	46.0	5.54
8	//-B	25.2	3.40	46.8	5.64
9	//-B	—	—	45.0	5.42
x̄			3.37		5.51

註1) 7.4 参照



第13図 実験-3
Experiment-3

第7表 実験-3, W-1 の定量結果
Experiment-3, results of analysis, W-1

No	Method	Na ppm measured	Na ₂ O (%)	K ppm measured	K ₂ O (%)
1	a-B	16.4	2.21	5.4	0.650
2	//	16.3	2.20	5.6	0.675
3	//	15.9	2.14	5.4	0.650
4	//	16.9	2.28	5.3	0.638
5	//	16.5	2.22	5.7	0.687
6	//	16.6	2.24	5.4	0.650
x̄			2.22		0.658

註2) 7.5 参照

第8表 分析の精度

Precision in analysis

- n Number of observations, analyses, etc.
- \bar{x} Arithmetic mean
- d Deviation of an observation from the mean
- S Standard deviation = $\sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$ the uncertainty of a single observation
- $S\bar{x}$ Standard error = $\frac{S}{\sqrt{n}}$ the error of the arithmetic mean
- C Relative deviation = $\frac{S}{\bar{x}} \times 100$, also known as the coefficient of variation
- E Relative error = $\frac{C}{\sqrt{n}}$

7.4 試料溶液の作り方

粉末試料 0.1g を秤量採取し、白金坩堝中に置く。試料を少量の蒸留水で湿した後、弗酸 5 cc, conc. 塩酸 5 cc を加え白金線にてよく攪拌する。この際試料の大部分は溶解する。次に砂皿上にて除熱分解させ、蒸発乾固させる。もし分解不十分なときは、この操作を繰り返す。乾固残渣には conc. 塩酸を数 cc 加え、湯煎上で加熱溶解させ舎利別状になるまで濃縮した後、さらに conc. 塩酸 5 cc を加えて、全容量を正確に蒸留水で 100 cc にする。以上の操作においては塩酸のかわりに硫酸を用いてもよい。

試料を弗酸・鉍酸で分解、乾固させる際、残渣をあま

り強く加熱しすぎるとしばしば残渣が酸に難溶性となることがある。これは残渣中、とくにアルミニウムが難溶性となるため、乾固後長時間にわたって強く加熱するのは避けるべきである。また蒸留水で稀釈する際に試料溶液が白濁することがある。これはアルミニウムの水酸化物が析離するため、このような場合は、アルカリ金属含有値が幾分低目にするのが普通である。白濁成分を分光分析で調べた結果、アルカリ金属元素を強く吸着していることがわかった。したがって試料の溶解操作ならびに稀釈操作には、とくに注意が肝要である。

7.5 定量結果について

G-1, W-1 の定量精度(再現性)を、第8表のような統

第9表 分析精度と
Precision and comparison

Material	Reference No	No. of Observations	Na ₂ O					\bar{x}
			\bar{x}	S	$S\bar{x}$	C	E	
Granite	G-1	11	3.35	0.0527	0.016	1.57	0.473	C 5.43*
		8 (Na) 9 (K)	3.37	0.0316	0.011	0.94	0.332	A 5.52*
Diabase	W-1	6	2.22	0.0467	0.019	2.10	0.859	0.658
Granite	G-1	5	3.34			2.55	1.14	5.46
"	G-1	8	3.58			1.40	0.50	5.42
Diabase	W-1	8	2.29			2.85	1.01	0.693
Granite	G-1	7	3.43	0.21		6.23		5.43
Diabase	W-1	6	2.20	0.13		5.72		0.68
Granite	G-1	34	3.26	0.284	0.06	(8.71)	1.81	5.51
Diabase	W-1	34	2.05	0.230	0.05	(11.1)	2.39	0.71

* C: Consensus mean

A: Arithmetic mean

計的表示に従い、既往のデータと比較した結果を第9表に示す。Relative deviation Cにおいて、炎光分析法と分光分析法の機器を主体とした定量結果は、いずれも3%以内の値を示す。これに対して化学的方法を主とした場合には、U. S. Geological Surveyにおける定量結果は4~7%、世界24カ所で行なわれた定量結果はさらに大きな値を示す。化学的方法による分析困難なアルカリ金属の定量の場合、機器による分析値は再現性の点ですぐれ、Relative deviation Cにおいて3%程度の精度が得られ、かつ迅速性の点ですぐれている。たゞし測定にあたって、その前に充分な検討と用意が必要であることはこゝにいうまでもない。

8. 結 論

岩石試料の炎光分析において、試料を弗酸・鉍酸で分解後、なんらの化学的分離操作を行なわなくても適当な条件において測定すれば、充分精度ある定量結果のことがわかった。本実験の結果を要約すれば次の通りである。

1) 試料の分解操作において、弗酸-硫酸、弗酸-硝酸、弗酸-塩酸のいずれの方法においても満足すべき結果を得た。試料の分解生成物は充分よく溶解させることが肝要である。弗酸-鉍酸分解法は必ずしも一般的な方法ではない。大部分の珪酸塩は本法により分解するが、

一部の珪酸塩はしばしば完全に分解しない。そのような場合には、ローレンス・スミス法がより一般的であるといえる。

2) 測定条件において、アルカリ金属の相互作用と、酸濃度による輝度低下が最も大きい効果をもつ。したがって、共存アルカリ金属量による相互補正と、測定条件において酸濃度は常に一定に保つように注意が必要である。アルカリ金属以外の共存主成分元素の影響は、測定溶液を適当に稀釈することによりほとんど無視しうる。

3) 測定条件において顕著な組合せ効果は認められない。

4) 塩基性岩試料の場合には、酸性岩試料の測定条件よりさらに測定溶液を稀釈するか、あるいは合成標準溶液との較正が必要である。

5) 本法による定量結果は、Relative deviation Cにおいて2.5%以内の良好な結果を得た。これは炎光度計の直接法における測定精度の限界であると考えられる。本法は通常火成岩試料について充分適用可能な方法であり、分析操作が比較的簡単であると同時に、精度の点においても従来の化学的方法よりすぐれている。

終りに本実験を行なうにあたり、G-1, W-1 試料の提供をおおいだ東京工業大学分析化学教室柱敬氏に深甚なる謝意を表す。

(昭和31年5月~12月研究)

定量結果の比較
of determinations

K ₂ O				Remarks
S	S \bar{x}	C	E	
0.0896	0.027	1.65	0.497	Experiment-1 Flame photometer precision data, Geological Survey of Japan
0.1382	0.042	2.50	0.754	
0.0734	0.025	1.33	0.444	
0.0186	0.008	1.15	0.470	
		2.95	1.32	Spectrochemical precision data, Margaret Kearns, M. I. T.
		0.83	0.29	
		2.28	0.81	Flame photometer precision data, Geraldine Sullivan, M. I. T.
0.21		3.83		
0.05		7.06		Precision detm. in replicate rock analysis by U. S. Geological Survey. Chemical method but three analysts detmed alkalis with flame photometer
0.549	0.11	(9.96)	2.07	
0.196	0.04	(27.6)	5.89	Precision detms in rock analysis by 24 Laboratories

文 献

- 1) Ahrens, L. H. : Quantitative spectrochemical analysis of silicates, Addison-Wesley, Cambridge, Mass., 1955
- 2) Biffen, F. M. : Sodium and potassium determinations in refractory materials, Anal. Chem., Vol. 22, No. 1014, 1950
- 3) Ellestad, R. B. & Horstman, E. L. : Flame photometric determination of lithium in silicate rocks, Anal. Chem., Vol. 27, No. 1229, 1955
- 4) Fairbairn, H. W., Schlecht, W. G., Stevens, R. E., Dennen, W. H., Ahrens, L. H. & Chayes, F. : A co-operative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks, U. S. Geological Survey Bulletin, No. 980, 1951
- 5) Fairbairn, H. W. & Schairer, J. F. : A test of the accuracy of chemical analysis of silicate rocks, Amer. Mineral., Vol. 37, No. 744, 1952
- 6) Fairbairn, H. W. : Precision and accuracy of chemical analysis of silicate rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 4, No. 143, 1953
- 7) Ford, C. L. : Determination of sodium and potassium by flame photometer in Portland cement raw materials and mixture of similar silicates, Anal. Chem., Vol. 26, No. 1578, 1954
- 8) 石田良平 : 炎光分光分析法に関する研究 (第2報), アルカリ元素の定量について, 日化, Vol. 76, No. 56, 1955
- 9) 石田良平 : 炎光分光分析法に関する研究 (第6報), 種々のスペクトル線の感度について, 日化, Vol. 77, No. 242, 1956
- 10) 石田良平外4名 : フレーム・フォトメーターによる各種高炉原料及び副生成物のアルカリ定量について, 分光研究, Vol. 4, No. 3, p. 14, 1956
- 11) Knight, S. B., Mathis, W. C. & Graham, J. R. : Mineral analysis with the flame photometer, Anal. Chem., Vol. 23, No. 1704, 1951