

報 文

543.4 : 546.19+.86+.811+.41 : 552.22

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*

寺 島 滋**

Atomic Absorption Analyses of Arsenic, Antimony, Tin and Calcium in Rocks

Shigeru TERASHIMA

Abstract

The micro-amounts of arsenic and antimony in silicates were determined by the atomic absorption spectrometry with an argon-hydrogen flame and arsine and stibin generation method. The difficulties involved in the determinations are interferences of platinum ion and nitric acid for arsenic, and of copper, cobalt, nickel, iron ions and nitric acid for antimony. The micro-amounts of tin in silicates were determined by the atomic absorption spectrometry with a premix type slot burner and argon-hydrogen flame after extracting tin (IV) iodide with benzene. The macro-amounts of tin in tin ores can be determined by atomic absorption measurement in the nitrous oxide-acetylene flame. Calcium in the silicates were determined by the air-acetylene flame. The measurements procedures are as follows.

(1) Arsenic in silicates. Take 0.1 to 1.0g of sample into a Teflon beaker and add 2 ml of HNO_3 , 5 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$, 10 ml of HF and 2.5 ml of 2% KMnO_4 . Heat until SO_3 fumes appear, then add 3 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and evaporate almost to dryness. Dissolve the residue by heating on a hot water bath with 20 ml of 1.8N HCl. Transfer the solution into a reaction bottle and add 1 ml of ferric chloride (Fe 10 mg/ml), 1 ml of 40% KI and 2 ml of 20% SnCl_2 (in HCl), then allow it to stand for 10 min. Add 1g of zinc powder and immediately connect the reaction bottle to the collection vessel and allow to react for 90 sec. by agitating the mixture with a magnetic stirrer. Introduce the generated arsine to the atomic absorption spectrometer and determine arsenic.

(2) Antimony in silicates. Take 0.1 to 1.0g of sample in a platinum dish and add 3 ml of HNO_3 , 5 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and 15 ml of HF, then evaporate near to dryness. Dissolve the residue by heating with 4 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and 10 ml of 10% tartaric acid, then evaporate to 10 ml. After filtrating, add 5 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and dilute to 17 ml with water. Transfer the solution into a separatory funnel and add 2 ml of 20% ascorbic acid and 0.5 ml of 0.4M KI, then extract for 3 min twice with 10 ml portions of benzene. Wash the combined organic phase twice with 20 ml portions of 5M H_2SO_4 -0.01M KI solution. Shake the organic phase for 3 min with 10 ml of 0.2% EDTA solution. Withdraw the aqueous phase into a beaker and add 3 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$, 3.5 ml of 30% H_2O_2 and 0.5 ml of magnesium sulfate solution (Mg 10 mg/ml), then evaporate to dryness. Dissolve the residue by heating with 25 ml of HCl(1+1) and transfer into a reaction bottle. Add 1g of zinc powder and collect the generated gas for 120 sec., then introduce it to the atomic absorption spectrometer and determine antimony.

(3) Tin in silicates. Take 0.1 to 0.5g of sample in a platinum dish and add 10 ml of HF,

* 原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物および陸水分析法の研究 (第6報)

** 技 術 部

5 ml of HClO_4 and 3 ml of HNO_3 , then evaporate to dryness. Dissolve the residue by heating with 5 ml of $\text{HCl}(1+1)$ and transfer the solution into a separatory funnel and add 10 ml of HClO_4 , 0.5 ml of 50% sodium hypophosphite and 5 ml of 5M NaI, then extract for 3 min with 10 ml of benzene. Wash the organic phase with 16 ml of 5.5M HClO_4 -0.3M NaI solution. Shake the organic phase for 3 min with 10 ml of 0.6M HCl -0.004M MgCl_2 , then withdraw the aqueous phase into a beaker. Cover the beaker and put it into the boiling water for about 15 min in order to take out dissolved benzene, and determine tin in this solution.

(4) Tin in ores. Take 0.1g of sample into a nickel crucible and fuse with 2g of sodium peroxide. Dissolve the melt in 80 ml of hot water and transfer the solution into a beaker, add 30 ml of HCl and heat to near the boiling point, and then cool, and dilute to 200 ml with water and determine tin.

(5) Calcium in silicates. Take 0.1g of sample into a platinum dish and add 4 ml of HClO_4 and 5 ml of HF , then evaporate to dryness. Dissolve the residue by heating with 2.5 ml of $\text{HCl}(1+1)$ and 10 ml of water. Transfer the solution into a 50 ml flask and add 5 ml of strontium chloride solution (Sr 40 mg/ml), then make up to the volume. Prepare a series of standard solutions by taking 0 to 20 mg of calcium in 100 ml flasks. To each standard solutions add 10 ml of strontium chloride solution (Sr 40 mg/ml), 6 ml of aluminium chloride solution (Al 10 mg/ml) and 5 ml of $\text{HCl}(1+1)$, then dilute to the volume.

The limits of detection were 0.04 ppm for arsenic and antimony, and 0.4 ppm for tin in the silicate samples. The relative standard deviation in the determination of 0.5 to 10 μg arsenic and antimony was 3 to 9%, and that of 2 to 100 μg tin was 2 to 9%. The methods were satisfactory applied to the standard silicate samples, as seen in tables 7, 8, 11 and 13.

要 旨

原子吸光法による各種岩石中のヒ素、アンチモン、スズ、カルシウムの定量法を確立した。

ヒ素およびアンチモンの定量には、これらの成分を発生期の水素によって還元気化し、これをアルゴン-水素フレームに導入して測定する方法を用いた。ヒ素の定量における共存成分の影響は少なく、試料をテフロンビーカーを用いて硝酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸カリウムで分解し、希塩酸で溶解して試料溶液とし、鉄、ヨウ化カリウム、塩化第一スズ、亜鉛粉末を加えてヒ化水素を発生させ、定量した。

アンチモンの定量においては、銅、ニッケル、コバルト、鉄などがアンチモン化水素の発生を抑制するため、共存成分との分離が必要であった。試料を硝酸、硫酸、フッ化水素酸で分解し、希硫酸および酒石酸で溶解し、アスコルビン酸、ヨウ化カリウムを加え、アンチモンヨウ化物をベンゼンで抽出分離したのち定量した。

各種けい酸塩中 0.04~10 ppm のヒ素およびアンチモンが定量可能であり、0.5~10 μg のヒ素およびアンチモンの定量における変動係数は 3~9% であった。

けい酸塩中微量のスズは、試料を過塩素酸、硝酸、フ

ッ化水素酸で分解して希塩酸で溶解し、過塩素酸、次亜りん酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウムを添加し、スズヨウ化物をベンゼンで抽出分離したのちマグネシウムを含む希塩酸で逆抽出し、アルゴン-水素フレームで定量した。特殊な付属装置を用いることなくけい酸塩中 0.4 ppm 程度以上のスズが良好な精度で定量できる。

鉱石中のスズは、試料を過酸化ナトリウムで融解し、希塩酸で溶解したのち亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いて定量した。

けい酸塩中のカルシウムは、試料を過塩素酸、フッ化水素酸で分解したのち希塩酸で溶解し、ストロンチウムを加えて試料溶液とし、ストロンチウム、アルミニウムを含む標準溶液とともに、空気-アセチレンフレームで定量した。

1. 緒 言

ヒ素は通常のフレームを用いる原子吸光法においては感度の低い元素であり、けい酸塩中ヒ素の含有量が少ないこともあって分析例は報告されていない。NICOLAS (1971) は試料をヨウ化アンモニウムで融解したのち希塩酸で溶解し、空気-アセチレンフレームを用いて土壌中 10 ppm 程度以上のアンチモンを定量している。

しかし一般けい酸塩中のアンチモンはさらに微量であるため適用困難である。

近年ヒ素, アンチモンなどを発生期の水素によって還元酸化し, これをアルゴン-水素フレームに導入して定量する方法がおこなわれるようになった。この方法は試料中の全目的元素を一時にフレーム中に導入できること, フレームによる吸収が少ないことなどから 0.02 μg のヒ素およびアンチモンが検出できる。山本ら(1973)はこの方法を水中のヒ素の定量に適用し, 中村ら(1973)は排水および土じょう中のヒ素を定量している。アンチモンについても, 林ら(1972)によって基礎的諸条件の検討がなされた。本実験ではこの方法を各種けい酸塩中微量ヒ素およびアンチモンの定量に適用するため, 試料処理, 共存成分の影響, 干渉の抑制方法などを検討し, 定量法を確立した。

スズの原子吸光分析には一般に空気-アセチレン, 亜酸化窒素-アセチレン, 空気-水素フレームなどが用いられ, このうち最も感度の高いのは空気-水素フレームで, MOLDAN ら(1970)はこのフレームを加熱式長吸引管に導入する方法でけい酸塩などに含まれる 2 ppm 以上のスズを定量している。アルゴン-水素フレームは前記のいずれよりも高い感度でスズが分析できることが知られている(KAHN ら, 1968)が, けい酸塩分析などへの適用例はみられない。本実験で共存成分の影響, スズの分離方法などについて検討し, 定量法を確立した。

亜酸化窒素-アセチレンフレームは, スズの分析において感度はアルゴン-水素フレームの約1/50であるが, 共存成分の影響は他のいずれのフレームより少ない利点があり, 鉱石などスズ含有量の多い試料では共存成分を分離せずに定量できる。

カルシウムの定量において, 亜酸化窒素-アセチレンフレームは感度も高く, アルミニウムなどの干渉は少ないが, イオン化のためアルカリ金属などが正の誤差を与え, 高濃度(約 30 ppm 以上)ではノイズの大きい欠点がある(寺島, 1972)。このため, 微量カルシウムの定量には亜酸化窒素-アセチレンフレームが適するが, けい酸塩中カルシウムの定量では一般にストロンチウム, ランタンなどの干渉抑制試薬を添加し, 空気-アセチレンフレームを用いて定量する。日立 207 型装置ではストロンチウム 4000 ppm を共存させるとほとんどの干渉が抑制できた(寺島, 1970)がジャーレル AA-781型装置ではアルミニウムなどの影響が完全には抑制できなかった。この原因の一つは試料溶液噴霧量が日立 207 型の約 3.5 倍であるためと思われるが, この影響は標準溶液にも一定量のアルミニウムを添加して補正した。

この研究の一部はすでに学会誌に公表された(寺島, 1974, 1975)が, 利用者の便宜のためこの報告に含めた。

本研究をおこなうにあたり, 東野徳夫技官は早くから微量ヒ素定量装置の有用性を認められ, 種々有益な助言をくださった。地質部松原秀樹技官からは, 貴重なスズ精鉱の提供をうけた。厚くお礼申し上げる。

2. 試薬, 装置, 測定条件

2.1 試薬

ヒ素標準溶液 (As 0.1 mg/ml) : 三酸化ヒ素 (As_2O_3) 0.132g を水酸化ナトリウム溶液 (10%) 20 ml に溶解したのち水で希釈して正確に 1,000 ml にした。

アンチモン標準溶液 (Sb 0.1 mg/ml) : 金属 アンチモン 0.100 g を硫酸 100 ml に加熱溶解したのち水で希釈して正確に 1,000 ml にした。

スズ標準溶液 (Sn 2 mg/ml) : 金属スズ 1.000g を白金ざらを用いて塩酸 100 ml で加温溶解したのち, 塩酸 (1+1) で希釈して正確に 500 ml にした。

カルシウム標準溶液 (Ca 1 mg/ml) : 特級炭酸カルシウムを 100~110°C で乾燥し, その 2.497g を希塩酸で溶解したのち水で正確に 1,000 ml にした。

塩化第一スズ塩酸溶液 (20%, 毎週調製) : 特級塩化第一スズ・2 水塩 40 g を塩酸 200 ml に溶解した。

ヨウ化カリウム溶液 (40%, 毎週調製) : 特級ヨウ化カリウム 40 g を水 100 ml に溶解した。

鉄溶液 ($\text{Fe} \approx 10$ mg/ml) : 塩化第二鉄・6 水塩 24.2 g を塩酸 10 ml を含む 500 ml の水に溶解した。

アスコルビン酸溶液 (20%, 毎日調製) : 特級 L-アスコルビン酸 20 g を水 100 ml に溶解した。

亜鉛粉末 : 和光純薬製特級亜鉛末および日本ジャーレルアッシュ製バインダー配合亜鉛末を使用した。

ヨウ化ナトリウム溶液 (5 M, 毎日調製) : 特級ヨウ化ナトリウム 150 g を水 200 ml に溶解した。

逆抽出溶液 : 特級酸化マグネシウム 0.33 g を塩酸 (1+1) 200 ml に溶解したのち水で希釈して 2 l とした。

ストロンチウム溶液 ($\text{Sr} \approx 40$ mg/ml) : 特級塩化ストロンチウム・6 水塩 61 g を水に溶解して 500 ml にした。

アルミニウム溶液 ($\text{Al} \approx 10$ mg/ml) : 特級塩化アルミニウム 24.6 g を水約 400 ml に冷却しながら徐々に加えて溶解したのち, 水で 500 ml にした。

2.2 装置

ヒ素およびアンチモンの定量には, 日本ジャーレルアッシュ AA-1 E 型原子吸光分析装置と同社製の微量ヒ素定量付属装置 ASD-1 A 型および付属のガラス製反

Table 1 Working conditions of this study.

	JARREL {AA-1E ASD-1A}		JARREL AA-781			
	As	Sb	Sn	Sn	Ca	
Wavelength (Å)	1937	2176	2246	2246	4227	
Lamp current (mA)	10	12	8	8	12	
Slit width (mm)	0.1	0.1	0.075	0.075	0.075	
H.L.B. (mm)	10	10	13	8	10	
Flame {	Ar flow (l/min)*	8.0	8.0	9.0	—	—
	H ₂ flow (l/min)**	6.0	6.0	4.5	—	—
	N ₂ O flow (l/min)	—	—	—	6.0	—
	Air flow (l/min)	—	—	—	—	13.0
	C ₂ H ₂ flow (l/min)	—	—	—	4.5	3.0
Auxiliary Ar flow (l/min)	4.0	4.0	—	—	—	

H.L.B.: Height of light beam over the burner

* Air flow meter ** C₂H₂ flow meter

応容器を使用した。光電子増倍管は R456 (浜松テレビ製), ヒ素 (ウエスチングハウス製), アンチモン (日立製) の中空陰極ランプ, アルゴン-水素フレーム, 水冷式スロットバーナー (0.5×100 mm) を使用した。

スズおよびカルシウムの定量には, 日本ジャーレアルッシュ AA-781型を使用し, スズ (浜松テレビ製), カルシウム (日立製) の中空陰極ランプを使用した。スズの定量にはアルゴン-水素フレーム (0.5×100 mmの水冷式スロットバーナー) および亜酸化窒素-アセチレンフレーム (0.4×50 mmの水冷式スロットバーナー) を用い, カルシウムの定量には空気-アセチレンフレームを使用した。

2.3 測定条件

本実験における各種成分の測定条件を Table 1 に示した。分析線はいずれの成分についても最高感度の得られる線を使用した。JARREL AA-781型では, フレーム中に光束を1回または3回通過させることができる。アルゴン-水素フレームを用いるスズの定量においては3回通過させると1回の場合にくらべて約2倍の感度が得られた。その他の成分の定量においてもわずかに感度は増加したが, ノイズも大きくなるので特にことわらない実験は最高感度の得られる位置に1回通過させておこなった。

3. 実験および結果と考察

3.1 標準操作および亜鉛粉末の選定

3.1.1 ヒ素の定量における標準操作

ヒ化水素をアルゴン-水素フレームに導入して, 原子吸光分析する場合の, 基礎的諸条件については, 山本ら

(1973) および中村ら (1973) が詳細な検討結果を報告している。前者は発生したヒ化水素を一定時間捕集したのちフレームに導入する本実験と同じ方法であり, 後者は発生するヒ化水素を直接フレームに導入する方法であるが, 基礎的諸条件に大きな差は認められない。これらの報告を参考にして標準操作を次のように定めた。

ヒ素 10 μg 以下を含む溶液 19 ml を反応容器に入れ, 濃塩酸 3 ml, 40% ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 20% 塩化第一スズ塩酸溶液 2 ml を加えてよく混合し, 約10分間静置する。亜鉛粉末 1.0g を葉包紙 (10×10 cmの $\frac{1}{4}$) に包んで加え, ただちに反応容器と捕集装置を連結する。マグネティックスターラーを 작동させてかき混ぜ, 90秒間ヒ化水素を捕集する。これを補助アルゴンガスとともにアルゴン-水素フレームに導入し, ヒ素の吸収を測定する。以下特にことわらない実験はこの操作でおこなったものである。

3.1.2 アンチモンの定量における標準操作

アンチモンの定量における基礎的條件については, 林ら (1972) によって検討され, 報告されている。この報告およびアンチモン 10 μg までを定量するための予備実験の結果から標準操作を次のように定めた。

アンチモン 10 μg 以下を含む 6 N 塩酸溶液 25 ml を反応容器に取り, 亜鉛粉末 1.0 g を葉包紙 (10×10 cmの $\frac{1}{4}$) に包んで加え, 反応容器と捕集装置を連結し, かき混ぜながら120秒間反応させ, アンチモン化水素を捕集する。これを補助アルゴンガスとともにアルゴン-水素フレームに導入し, アンチモンを定量する。

3.1.3 亜鉛の選定

亜鉛粉末として和光純薬製特級亜鉛末と日本ジャーレ

ルアッシュ製パインダー配合亜鉛末について検討した。その結果両者ともほとんど同様にヒ化水素, アンチモン化水素を定量的に発生させた。亜鉛末に含まれるヒ素量には大きな差は認められなかったが, アンチモン量は和光製が約 0.8 ppm, ジャーレル製が約 0.1 ppm であった。そのため, 実際試料中のアンチモンの定量にはジャーレルアッシュ製を使用した, その他の実験には和光製を使用した。

亜鉛粉末を包む薬包紙はヒ素, アンチモンの定量に影響しなかった。

3.2 無機酸の影響

3.2.1 ヒ素

ヒ素 1 μg に対する過塩素酸, 硫酸, 硝酸, フッ化水素酸の影響を検討した。その結果, 過塩素酸, 硫酸の影響は 0.6 N まで無視できた。硝酸 0.012 N 以上で負の誤差が認められ, 0.2 N におけるヒ素の回収率は約 15% であった。フッ化水素酸の影響は大きく, フッ素 20 mg の共存でヒ素約 1 μg , 40 mg でヒ素約 2 μg に相当する吸収が得られた (Fig. 1)。この現象は, 反応容器をワセリンでコーティングして測定すると認められないことから, フッ素の共存により, ガラス製反応容器がおかされてヒ素が溶出し, ヒ化水素が発生するものと思われる。ワセリンによるコーティングでは長時間使用できないので, 硫酸白煙処理を繰り返してフッ素を除去したのち測定することにした。

山本ら (1973) によれば, ヒ素 (III) およびヒ素 (V

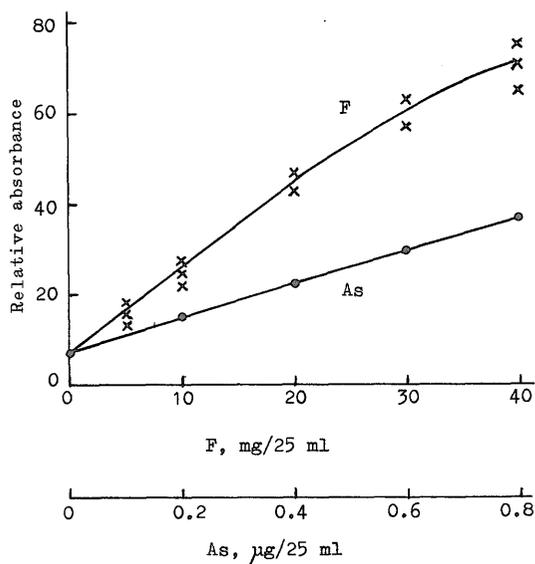


Fig. 1 Effect of fluorine in the determination of arsenic.

のいずれについても塩酸濃度は 1.5 ~ 3 N で一定の吸収が得られる。

3.2.2 アンチモン

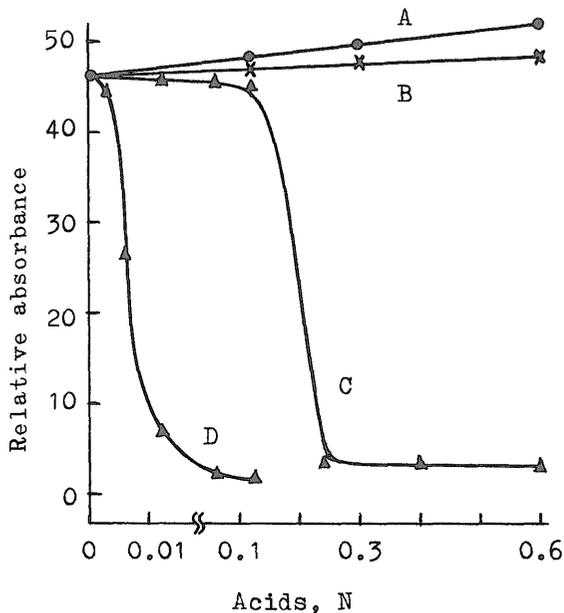
アンチモン 1 μg の定量における各種無機酸の影響を検討し, 結果を Fig. 2 に示した。過塩素酸, 硫酸の濃度が増加するとわずかに正の誤差が生ずる。硝酸は負の誤差を与え, 0.1 N 程度でアンチモン 1 μg の吸収はほとんど消失する。硝酸を分解する試薬として硫酸ヒドラジンが知られている (久保, 1966) ので, 硫酸ヒドラジン 0.5 g を加え, 約 4 分間静かに煮沸したのち測定した。その結果, 硝酸 0.1 N 程度までの影響は無視できた (Fig. 2)。

塩酸濃度を 3 ~ 8 N に変化させてアンチモンを定量した結果, 濃度の増加にしたがって吸収が増加したが, 6 N 以上ではほぼ一定の吸収が得られた。

3.2.3 スズ

スズの定量における無機酸の影響を検討し, 結果を Table 2 に示した。亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いた場合, 塩酸, 硝酸は 2.4 N 程度までほとんど影響しないが, 高濃度の過塩素酸, 硫酸はわずかに負の誤差を与えた。

アルゴン-水素フレームでは, 塩酸の場合 0.3 ~ 1.2 N でほぼ一定の吸収が得られたが, その他の酸はいずれも



A: HClO_4 ; B: H_2SO_4 ;
C: $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5 g), Boil;
D: HNO_3 ; HCl : 6 N ; Sb : 1 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$

Fig. 2 Effect of acids on the antimony absorbance.

Table 2 Effect of inorganic acids on the tin absorbance (Relative error, %)*.

Acids, N	N ₂ O-C ₂ H ₂ flame Sn:40 ppm	Ar-H ₂ flame Sn:1 ppm
HCl 0.30	0	0
" 0.60	0	0
" 1.20	0	+ 1
" 2.40	0	+ 2
HNO ₃ 0.12	0	-80
" 0.60	0	-70
" 1.20	0	-62
" 2.40	0	-62
HClO ₄ 0.12	0	-30
" 0.60	- 2	-45
" 1.20	- 3	-50
" 2.40	- 6	-46
H ₂ SO ₄ 0.12	0	-92
" 0.60	0	-94
" 1.20	- 7	-96
" 2.40	-15	-98

* Standard solution was 0.30 N HCl.

大きな負の誤差を与える。

酸濃度が低いとスズは加水分解しやすいが、スズ 40 ppm, 塩酸 0.6 N とした場合一週間以上安定であったので、以下特にことわらない実験は塩酸 0.6 N でおこなった。

3.3 共存成分の影響と干渉の抑制

3.3.1 ヒ素

けい酸塩中ヒ素の含有量は少ないので、試料採取量が 1 g 程度になり、多量他成分が共存するのでこれらの影響を検討した。

ヒ素 1 μg を分取し、他の成分の種類と濃度を変化させて添加し、3.1.1 の操作によってヒ素を定量し、結果を Table 3 に示した。鉄、ニッケルがわずかに正の誤差を与えているが、その他の成分はほとんど干渉しない。鉄の添加量とヒ素捕集装置の圧力との関係を Fig. 3 に示した。鉄が共存すると捕集装置の圧力は増加するが、鉄 10 mg 以上ではほぼ一定になる。ニッケルの影響もほとんど同様であった。これは、鉄、ニッケルなどの共存により、塩酸と亜鉛末の反応が速くなるためと思われる。この影響は、試料溶液および標準溶液に 10 mg 以上の鉄を共存させて補正することにした。

けい酸塩分析では白金器具を用いる場合が多く、条件によっては白金が溶出するがヒ素 1 μg に対して白金 5 μg 以上は負の誤差を与える (Fig. 4)。

Table 3 Effect of diverse ions on the determination of arsenic and antimony (Relative error, %).

Ions	Added (mg/25 ml)	As (1 μg/25 ml)	Sb (1 μg/25 ml)
Na ⁺	10-100	0 - 0	0 - 0
K ⁺	10-100	0 - 0	0 - 0
Mg ²⁺	10-100	0 - 0	0 - + 5
Ca ²⁺	10-100	0 - 0	0 - 0
Mn ²⁺	10-100	0 - 0	0 - 0
Ni ²⁺	10-100	+10 - + 5	-97 - -99
Fe ³⁺	10-100	+20 - +14	-85 - -95
Al ³⁺	10-100	0 - 0	0 - 0
Ti ⁴⁺	10- 30	0 - +5	0 - 0
SiO ₃ ²⁻	10-100	0 - 0	0 - 0
PO ₄ ³⁻	70-140	0 - 0	0 - 0

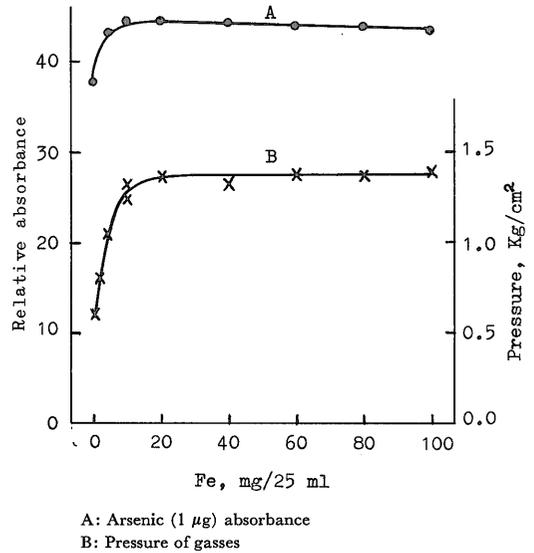


Fig. 3 Effect of iron on the arsenic absorbance and the pressure of gasses in the collection vessel.

多量のセレン、鉛、アンチモン、硫化物は負の誤差を与える (山本ら, 1973) が、けい酸塩中のこれら成分は少ないので影響しない。

3.3.2 アンチモン

アンチモン 1 μg に対する共存成分の影響を検討した結果、ナトリウム、カリウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、けい酸などは 100 mg 程度まで影響しなかった (Table 3)。銅 10 μg、コバルト、ニッケル 100 μg、鉄 1,000 μg 以上は負の誤差を与える (Fig. 5)。鉛、バナジウム 10 mg、スズ、ヒ素 1 mg は影響しなかった。

ヨウ化カリウムがアンチモン化水素の発生を抑制する

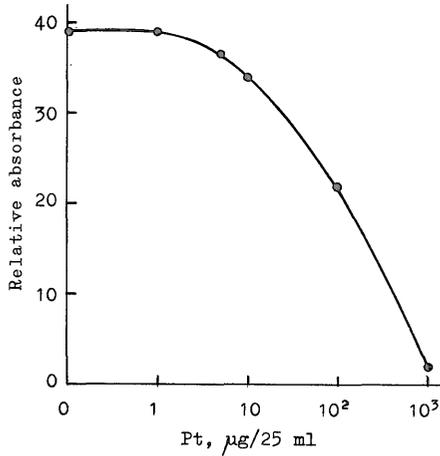
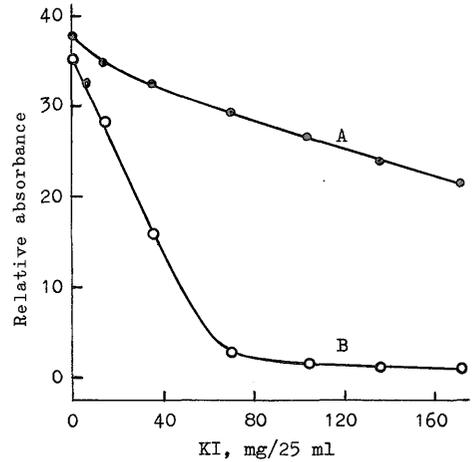


Fig. 4 Effect of platinum on the arsenic (1 µg) absorbance.



A: Sb (1 µg) + KI + NaH₂PO₂·H₂O (1 g);
B: Sb (1 µg) + KI; HCl: 6 N

Fig. 6 Effect of potassium iodide and sodium hypophosphite on the antimony-absorbance.

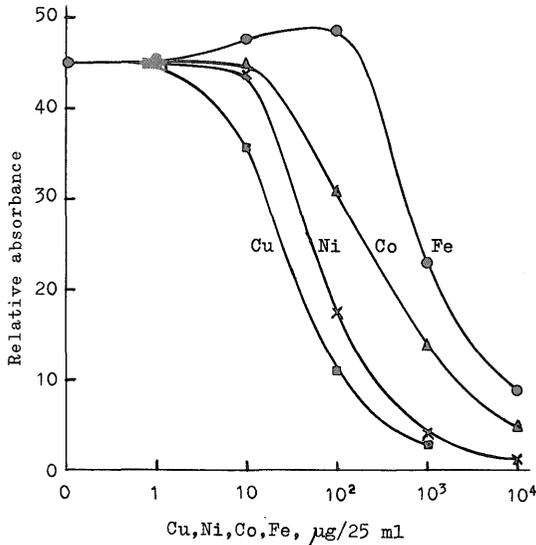
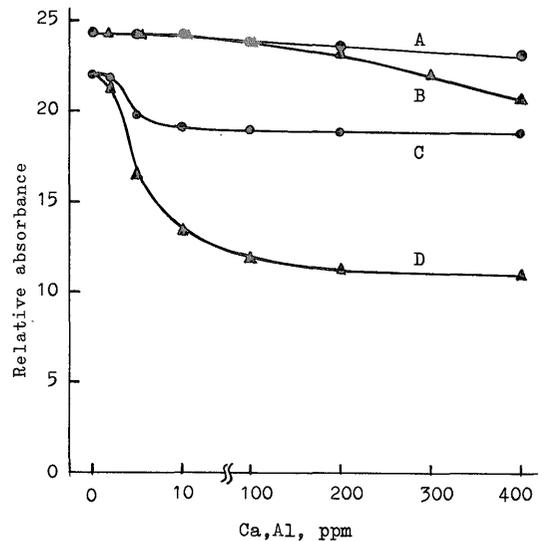


Fig. 5 Effect of copper, nickel, cobalt and iron on the antimony (1 µg) absorbance.

ことが知られている (山本ら, 1972) ので, アンチモン 1 µg に対してヨウ化カリウム濃度を変化させてその影響を検討し, 結果を Fig. 6 に示した. ヨウ化カリウム 5 mg 以上が共存すると負の誤差が生じ, 80 mg 以上で回収率は 5% 以下である. この干渉を抑制する成分をさがす目的で, 次亜りん酸ナトリウム, 塩酸ヒドロキシルアミン, アスコルビン酸, 硫酸ヒドラジンについて検討した結果, 次亜りん酸ナトリウムがもっとも有効なことがわかったが, 完全には抑制できなかった (Fig. 6).

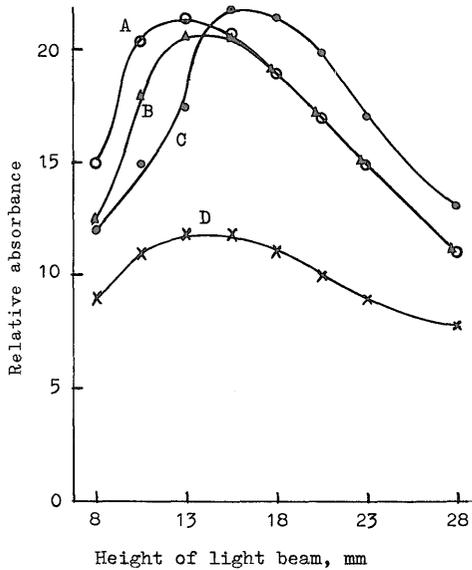
3.3.3 スズ



A: Sn + Ca + Mg (100 ppm)
B: Sn + Al + Mg (100 ppm)
C: Sn + Ca D: Sn + Al
Sn: 1 ppm; HCl: 0.6 N

Fig. 7 Effect of calcium, aluminium and magnesium on the tin absorbance in argon-hydrogen flame.

アルゴン-水素フレームを用いてスズ 1 ppm に対し, カリウム, マグネシウム, カルシウム, 鉄, アルミニウムをそれぞれ 100~1,000 ppm (いずれも塩化物) 添加して測定した. その結果, カルシウムは約 20%, アルミニウムは約 45% スズの吸収を減少させた (Fig. 7) が, その他の成分はいずれも 5~20% 吸収を増加させ



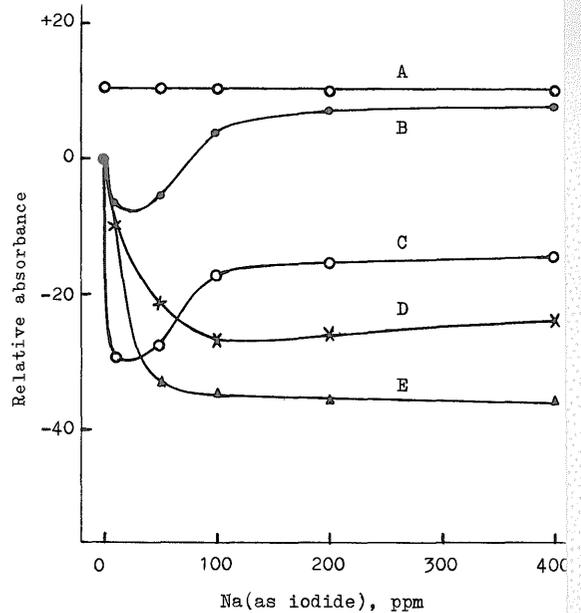
A: Sn alone; B: Sn+Na (10 ppm)
C: Sn+Ca(100 ppm); D: Sn+Al(100 ppm)
Sn: 1 ppm; HCl: 0.6 N

Fig. 8 Effect of sodium, calcium and aluminium on the tin absorbance in argon-hydrogen flame.

た。共存する高濃度塩による見かけの吸収を検討するため、重水素ランプを用いて上記成分の1,000 ppm 溶液の吸収を測定した。その結果もっとも吸収の小さい鉄で0.05ppm、もっとも大きなアルミニウムで0.2 ppm のスズに相当する吸収が認められた。

スズに対するナトリウム、カルシウム、アルミニウムの影響とバーナー上の光束の高さとの関係を検討し、結果を Fig. 8 に示した。Fig. 8 からわかるように、アルゴン-水素フレイムを用いても、他のフレイム (寺島, 1970) の場合と同様に負の誤差はフレイムの上部に光束を通過させると減少する。しかしアルミニウムの干渉は完全に抑制できず、またカルシウムその他の高濃度塩による見かけの吸収は抑制できないので分離を必要とすることがわかった。3.4.2 の分離操作をおこなった後の試料溶液に150~200 ppm のナトリウム (ヨウ化物) が含まれるのでその影響を検討した結果、負の誤差が認められた (Fig. 9)。この干渉を抑制するため、いくつかの成分を添加して検討した結果、100 ppm 以上のマグネシウムを共存させると抑制できることがわかった (Fig. 9)。また、マグネシウムは、アルミニウムおよびカルシウムの干渉を抑制する作用も示す (Fig. 7) ので、少量のこれら成分が試料溶液に含まれてもさしつかえない。

亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用いると、スズの



A: Sn 1, 2, 20 ppm+Mg 100 ppm
B: Sn 1 ppm; C: Sn 2 ppm; D: Sn 10 ppm
E: Sn 20 ppm; HCl: 0.6 N

Fig. 9 Effect of sodium iodide and magnesium chloride on the tin absorbance in argon-hydrogen flame.

Table 4 Effect of diverse ions on the tin absorbance in the nitrous oxide-acetylene flame.

Ions	Concentration (ppm)	Relative error %
Na ⁺	100—4000	0 — 0
K ⁺	100—4000	0 — 0
Mg ²⁺	100—4000	0—-5
Ca ²⁺	100—4000	0 — 0
Cu ²⁺	100—4000	0 — 0
Ni ²⁺	100—4000	0 — 0
Fe ³⁺	100—4000	0 — 0
Al ³⁺	100—4000	0—-8
Ti ⁴⁺	100—1000	0 — 0
SiO ₃ ²⁻	100—4000	0 — 0
PO ₄ ³⁻	287—2870	0—-7

Sn: 40 ppm HCl: 0.6 N

検出感度はアルゴン-水素フレイムに比べて約1/50であるが、多くの成分について2,000~4,000 ppm 共存してもほとんど影響しない (Table 4)。このため、スズ含有量の多い試料では、亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用いることにより共存成分の分離をおこなうことなく定量できる。

Table 5 Effect of diverse elements on the absorbance of calcium in the presence of 4000 ppm strontium.

Elements (ppm)	Relative error, %
Al(200)	- 2
Al(600)	- 4
Al(800)	- 6
K(100) + Mg(200) + Fe(100)	- 5
Na(50) + Mg(100) + Fe(100) + Al(200)	- 5
K(100) + Mg(200) + Fe(100) + Al(100) + HClO ₄ (18000)	-11
HClO ₄ (18000)	- 5

Ca: 40 ppm HCl: 0.3 N

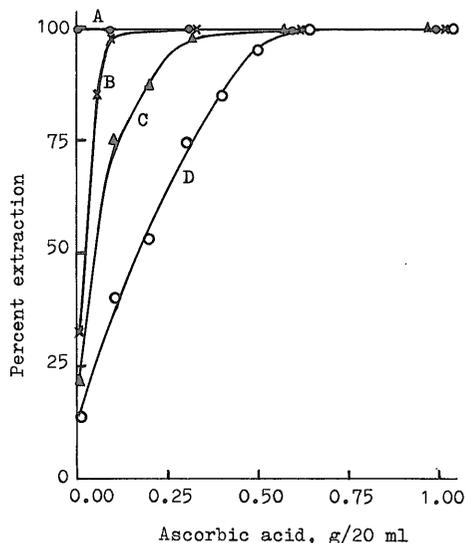
3.3.4 カルシウム

空気-アセチレンフレームを用いてカルシウムを定量する場合多くの成分が影響するが, 日立 207 型装置ではストロンチウム4,000 ppmを共存させるとほとんどの干渉が抑制できた (寺島, 1970). しかしジャーレル AA-781型ではアルミニウムなど一部の成分の影響は完全に抑制できないことがわかった (Table 5). 試料溶液の噴霧量を測定した結果, 日立207型では毎分約 2 mlであったが, ジャーレル AA-781型では毎分7.2 ml で約3.5倍であった. このためジャーレル AA-781型ではフレームに導入される霧の粒子が大きくなり, アルミニウムなどの干渉が抑制されないものと思われる. この干渉を完全に補正するには, 分析試料にほぼ等しい組成の合成標準試料を作り, 分析試料と同様に処理して標準溶液を作り干渉抑制試薬を添加して測定することがのぞましいが煩雑であるため, 本実験では, 一定量のアルミニウムとストロンチウムを含む標準溶液を用いて補正することにした.

3.4 アンチモンおよびスズの分離に関する検討

3.4.1 アンチモン

アンチモンの抽出分離法としては, ローダミンB法も用いられる (SANDELL, 1959) が, 鉄との分離が悪い. このためヨウ化物をベンゼンで抽出する方法を用いた. 田中 (1961) によれば, ヨウ化カリウム濃度0.01Mの場合硫酸濃度 7 N以上で約 100%のアンチモンが抽出できる. GRIMANIS ら (1968) によれば同時抽出金属は, ヒ素, スズ, セレン, 水銀で, 他の多くの成分の抽出率は 1%以下である. しかし塩酸および多量の鉄 (III) が共存するとアンチモンの抽出率が低下した. 硫酸10N溶液で鉄 (III) を還元するための試薬として, アスコルビン酸, 次亜りん酸ナトリウム, 硫酸ヒドラジンについて検討した結果, アスコルビン酸が有効なことがわかった. 鉄 (III) 量とアスコルビン酸の必要量の関係を検討し, 結果を Fig. 10 に示した. ヒ素など同時抽出金属は微量



A: Sb alone; B: Sb+Fe 100 mg;
C: Sb+Fe 200 mg; D: Sb+Fe 300 mg
Sb: 100 μg; H₂SO₄: 5 M; KI: 0.01 M

Fig. 10 Relation between concentration of ascorbic acid and iron (III) in the extraction of antimony.

であるため影響しないが, 銅などは一部沈殿して分液ロートに付着するため 2 回洗浄して除去することにした.

有機相のアンチモンを希塩酸で逆抽出して試料溶液にする方法を検討した. 希塩酸による逆抽出率は 1.2~6 Nの範囲で約100%であったが, ベンゼン相に溶解しているヨウ素が一部逆抽出され, また試料溶液がベンゼンで飽和されていると約10%低い定量値になり, また0.5 ml以上のベンゼンが存在すると発生する炭化水素の燃焼により見かけの吸収が生じ良好な結果は得られなかった. アンチモンを含む塩酸溶液を蒸発乾固すると一部揮散する (PORTMANN ら, 1966) ので EDTA 溶液で逆抽出し, 硫酸, 過酸化水素水を加えて蒸発し, ヨウ素および

有機物を除去することにした。少量のマグネシウムを添加するのは蒸発残留物の位置を確認するためである。

3.4.2 スズ

田中 (1962, 1964) によれば、スズは硫酸または過塩素酸溶液からは低いヨウ化物濃度でもベンゼンに良く抽出されるが、塩酸溶液からではヨウ化水素酸濃度を約4M以上に保つ必要があり一般に用いられていない。一方けい酸塩分析で硫酸溶液を用いるとカルシウムなどが沈殿し、過塩素酸ではスズは溶解しにくい。このため、本実験では分解処理した試料を少量の塩酸に溶解したのち過塩素酸溶液から抽出する方法を検討した。

過塩素酸濃度を4.5Mとし、塩酸濃度、ヨウ化ナトリウム濃度を変化させてスズの抽出率を求めた結果、塩酸1.5Mの場合ヨウ化ナトリウム1.0M以上で約100%抽出できることがわかった (Fig. 11)。抽出時におけるヨウ素の遊離を少なくするため次亜りん酸ナトリウムを添加し、また分液ロートに付着している多量のナトリウムなどを除去するため、低濃度のヨウ化ナトリウムを含む過塩素酸溶液で洗浄する (田中, 1964) 操作を加えた。逆抽出した溶液をそのまま噴霧すると約30%低い吸収が得られるので沸騰水中でベンゼンを揮散させたのち測定する。

3.5 試料の分解方法

岡田 (1952) によれば、試料を硝酸、硫酸、フッ化水

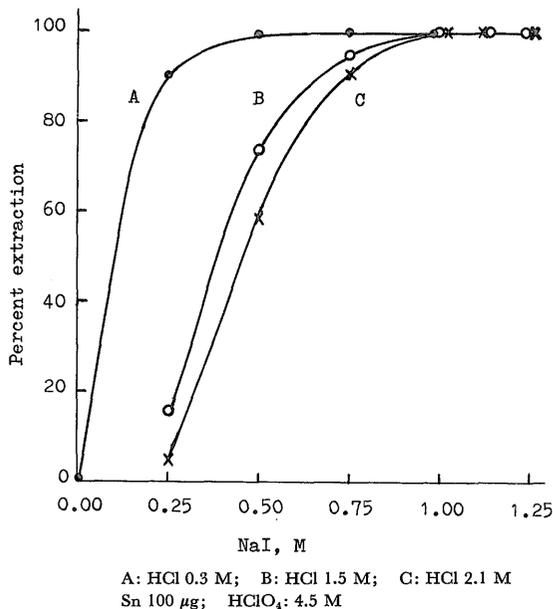


Fig. 11 Relation between concentration of sodium iodide and hydrochloric acid in the extraction of tin.

素酸で蒸発乾固するとヒ素の一部は揮散するが、あらかじめヒ素を5価に酸化したのち硫酸白煙まで濃縮する場合は約100%回収できる。そしてガラス中ヒ素の定量に関する JIS 規格 (1965) では、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸カリウムによる分解法が採用されている。この方法を一般けい酸塩の分解に用いるため検討した結果、過マンガン酸カリウム添加量を多くすれば適用できることがわかった。酸化第一鉄10%の試料1gまでを処理するため4.1.1の条件を定めたが、有機物など還元性物質の多い試料ではさらに多くする必要がある。なお、この方法では白金ざらを用いると白金がわずかに溶出する。

アンチモンの定量における試料処理は主として SAND-ELL (1959) の方法にしたがった。操作を簡単にするため、分解した試料を希硫酸のみで溶解する方法を検討したがアンチモンの回収率が悪かった。NICOLAS (1971) は、粉末試料 0.25g をパイレックス製試験管 (18×180 mm) を用いて 0.5~1.0g のヨウ化アンモニウムで融解したのち希塩酸で溶解して試料溶液とし、空気-アセチレンフレームを用いて試料中 10 ppm 程度以上のアンチモンを定量している。この方法は共存成分の影響が少なく、アンチモン含有量の多い試料には有用と思われる。

けい酸塩中微量のスズは、硫酸-硝酸-フッ化水素酸 (ONISHI ら, 1956)、過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸で分解したのち定量できるが、鉱石試料などでは完全に分解しない場合があるため、本実験では過酸化ナトリウムによる融解法を用いた。この場合ニッケルをつぼを用いるが、ニッケルが溶出して試料溶液に含まれるため、標準溶液にも含まれるようにした。

BOWMAN (1968) は鉱石試料などをパイレックス製試験管を用いてヨウ化アンモニウムで融解したのち希塩酸で溶解し、亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いて試料中約0.02%以上のスズを定量している。

3.6 検量線および感度

ヒ素およびアンチモンのチャートの一例を Fig. 12, 13 に示した。光源からの光束を100 mm のアルゴン-水素フレームに通過させて測定するとヒ素、アンチモンとも 1 μg 以上で検量線は曲線となった。しかしバーナーヘッドを回転して光束とフレームの角度を約 30° にすると 10 μg までほぼ直線の検量線が得られた。ヒ素の検量線の一例を Fig. 14 に示したが、アンチモンについてもほとんど同じ検量線が得られた。感度はヒ素、アンチモンとも約 0.001 ppm / 1% である。

アルゴン-水素フレームを用いた場合のスズのチャートの一例を Fig. 15 に示した。スズ標準溶液を希釈して 0

~1 ppmを分取し, マグネシウム100 ppm, ナトリウム200 ppmを加えた場合と, 4.3.1の抽出操作をおこなった場合の検量線を Fig. 16 に示した. 抽出操作をおこなうと試薬に含まれるスズのためにわずかに高い吸収が得られた. アルゴン-水素フレイムを用いた場合の感度は約0.02 ppm/1%である. この場合もバーナーヘッドを回転して感度を下げると100 ppm までほとんど直線の

検量線が得られた.

亜酸化窒素-アセチレンフレイムによるスズの検量線の一例を Fig. 17 に示した. 感度は約1 ppm/1%であり, 感度を下げれば400 ppm までほぼ直線の検量線が得られた.

カルシウムの感度は約0.05 ppm/1%であり, 感度を下げれば200 ppm までほぼ直線の検量線が得られた.

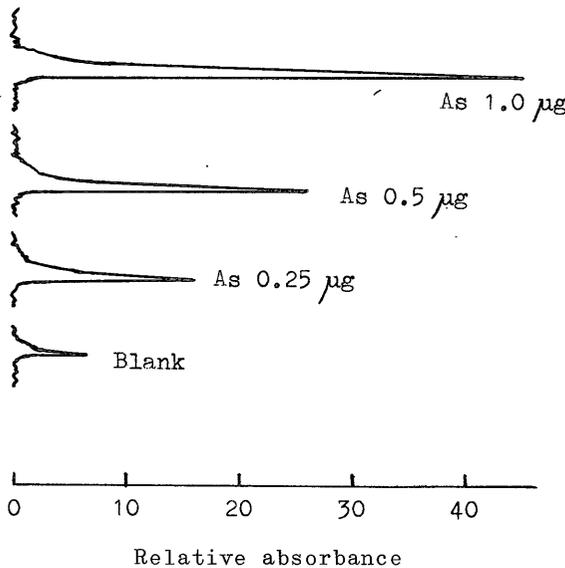
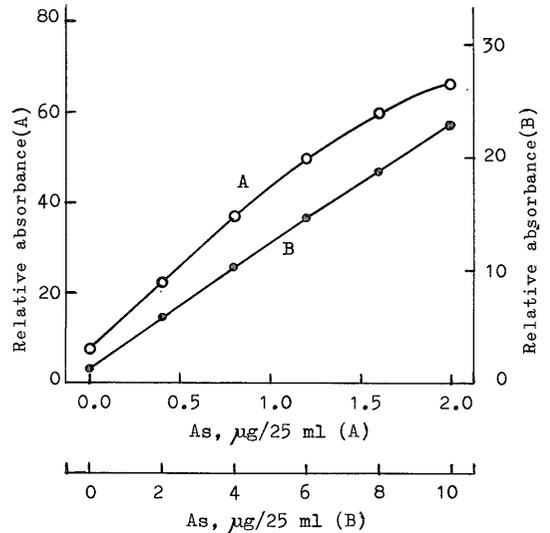


Fig. 12 The absorbance for arsenic.



B: Turning the burner by an angle of 30°.

Fig. 14 Calibration curves for arsenic.

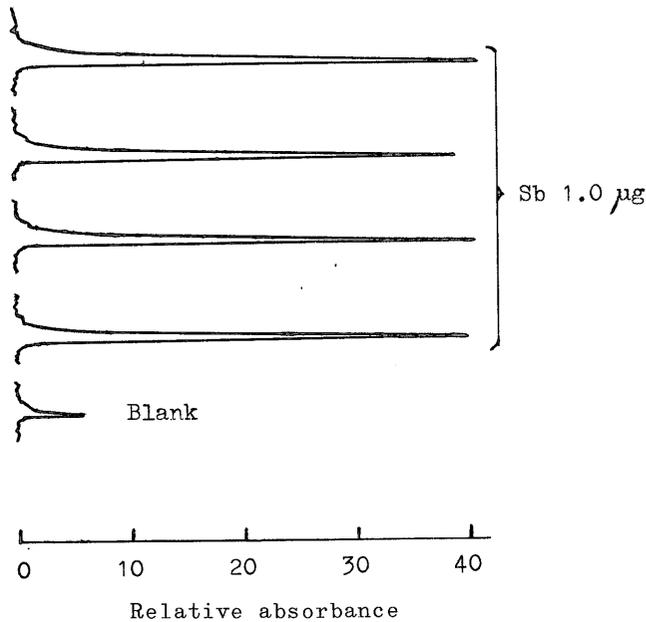


Fig. 13 The absorbance for antimony.

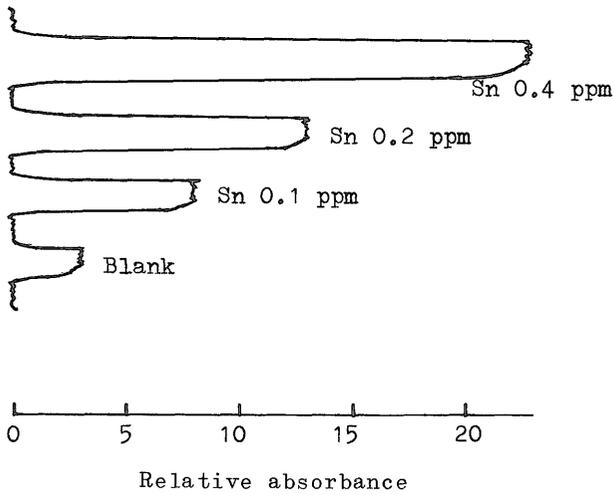
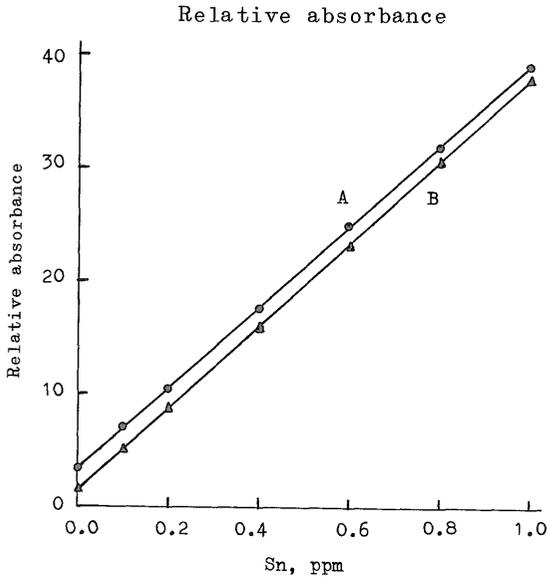
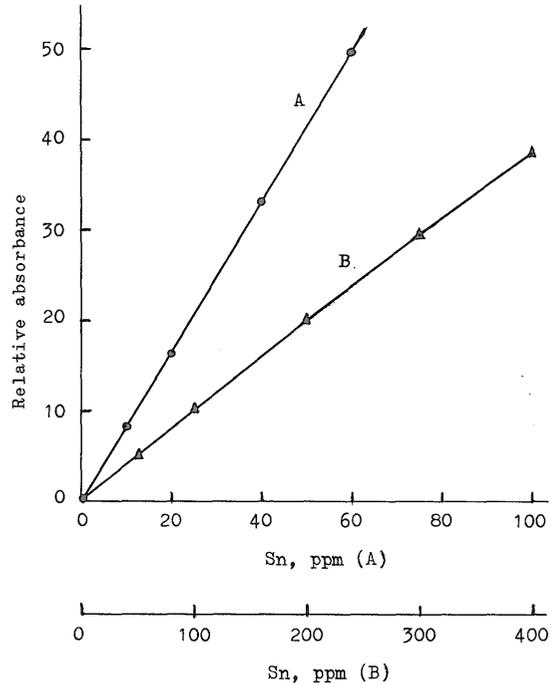


Fig. 15 The absorbance for tin in argon-hydrogen flame.



A: Extraction; B: Without extraction

Fig. 16 Calibration curves for tin in argon-hydrogen flame.



B: Turning the burner

Fig. 17 Calibration curves for tin in nitrous oxide-acetylene flame.

4. 定量方法と定量結果

4.1 けい酸塩中のヒ素の定量

4.1.1 定量方法

粉末試料0.1~1.0 gを正しくテフロンビーカー (100 ml) にはかりとり、硝酸 2 ml, 硫酸 (1+1) 5 ml, フッ化水素酸 10 ml を加えてかき混ぜる。2%過マンガン酸カリウム溶液 2.5 ml を加えて熱板 (250°C以下) 上に移し、加熱する。しばらく硫酸白煙を発生させたのち冷却し、硫酸 (1+1) 3 ml を加えてかき混ぜ、硫酸量が 0.5 ml 程度になるまで濃縮する。水約 15 ml と塩酸 3 ml を

加え、時計ざらでふたをし、ときどき振り混ぜながら湯浴上で約 20 分間加熱して可溶性塩類を溶解する。冷却したのち反応容器に移し入れ、鉄溶液 (Fe ≒ 10 mg/ml) 1 ml, 40% ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 20% 塩化第一スズ塩酸溶液 2 ml を加えたのち、水で全体を 25 ml にし、以下 3.1.1 と同様に操作してヒ素を定量する。空試験をおこなって値を補正する (通常ヒ素 0.1~0.2 μg)。

Table 6 Accuracy and recovery on the determination of arsenic.

Samples	Taken (g)	As added (μg)	As found (μg)		R. S. D. (%)	Recovery (%)
			\bar{X}	Range		
JG-1	1.0	0.0	0.31	0.24—0.36	15	—
	1.0	0.5	0.79	0.71—0.85	7	96
	1.0	1.0	1.32	1.20—1.40	6	101
	0.5	5.0	5.14	4.90—5.30	3	100
	0.5	10.0	9.94	9.40—10.30	4	98
JB-1	0.5	0.0	1.21	1.12—1.30	6	—
	1.0	0.0	2.25	2.10—2.40	5	—
	0.5	0.5	1.65	1.55—1.70	4	96
	0.5	1.0	2.18	2.00—2.30	6	101
	0.5	5.0	6.04	5.80—6.30	3	97
	0.5	10.0	10.78	10.30—11.20	3	96

\bar{X} : Average of five analyses; R.S.D.: Relative standard deviation

Table 7 Analytical results for arsenic and antimony in standard silicate samples.

Samples	As, ppm		Sb, ppm	
	A. A.	R. V.	A. A.	R. V.
JG-1 (Granodiorite)	0.31	—	0.10	<0.6
JB-1 (Basalt)	2.33	—	0.24	0.2
G-2 (Granite)	0.24	0.25	0.06	0.1
GSP-1 (Granodiorite)	0.11	0.09	2.88	3.1
AGV-1 (Andesite)	0.97	0.8	4.02	4.5
PCC-1 (Peridotite)	0.06	0.05	1.39	1.4
DTS-1 (Dunite)	0.04	0.03	0.45	0.46
BCR-1 (Basalt)	0.63	0.70	0.55	0.69
NBS-97 (Flint clay)	4.72	—	1.46	—
NBS-98 (Plastic clay)	5.22	—	1.43	—

A.A.: This study (Average of three analyses)

R.V.: Values reported by FLANAGAN (1973)

Table 8 Analytical results for arsenic and tin in Canada (C.A.A.S) and S. Africa (NIM) standard samples.

Samples	As, ppm	Sn, ppm	
	A. A.	A. A.	Flanagan(1973)
MRG-1 (Gabbro)	0.65	3.2	
SY-2 (Syenite)	16.30	5.5	
SY-3 (Syenite)	16.10	6.1	
NIM-D (Dunite)	0.70	0.2	<10
NIM-G (Granite)	15.90	3.8	<10
NIM-L (Lujavrite)	1.90	7.2	<10
NIM-N (Norite)	0.46	0.3	<10
NIM-P (Pyroxenite)	0.34	0.2	<10
NIM-S (Syenite)	0.21	0.5	<10

A. A.: Atomic absorption of this study (Average of three analyses).

ヒ素標準溶液 (As 0.1 mg/ml) を希釈し、ヒ素 0 ~ 10 μg を反応容器に分取し、塩酸 3 ml, 鉄溶液 (Fe \approx 10mg/ml) 1 ml を加え、以下試料と同様に操作して検量線を作製する。ヒ素量 0 ~ 1 μg の場合は 100 mm のフレー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約 30° 回転し、感度を下げて測定する。

4.1.2 定量結果

試料 0.5 ~ 1.0 g をはかりとり、これに一定量のヒ素を添加し、以下 4.1.1 の操作をおこなって本法の精度と回収率を検討し、結果を Table 6 に示した。Table 6 からわかるように、0.5 ~ 10 μg のヒ素の定量における変動係数は 3 ~ 8 % で回収率は 96 ~ 101 % であった。

各種けい酸塩標準試料中のヒ素を定量し、結果を Table 7 (日本および米国の試料)、Table 8 (カナダ、南アフリカ連邦の試料) に示した。米国の標準試料については中性子放射化分析など他の方法による分析値が報告されているが、岩石の種類に関係なく比較的良く一致しており、本法は各種けい酸塩の分析に適用できることがわかる。

4.2 けい酸塩中アンチモンの定量

4.2.1 定量方法

粉末試料 0.1 ~ 1.0 g を正しく白金ざら (100 ml) にはかりとり、硝酸 3 ml, 硫酸 (1 + 1) 5 ml, フッ化水素酸 15 ml を加えてかき混ぜ、熱板上で加熱分解し、乾固近くまで濃縮する。硫酸 (1 + 1) 4 ml と 10% 酒石酸 10 ml を加え、時計ざらでふたをし、沸点近くの温度でしばらく加熱し、可溶性塩類をできるだけ溶解する。湯浴上に移してときどき振り混ぜながら約 30 分間加温し、約 10 ml になるまで濃縮する。ガラス濾過器を用いて吸引濾過し、濾液は目盛付試験管に受ける。硫酸 (1 + 1) 5

ml で洗浄し、さらに少量の水で洗浄し、濾液および洗液の全量を 17 ml にする。

この溶液を分液ロート (100 ml) に移し入れ 20% アスכולビン酸溶液 2 ml を加えて振りまぜ約 5 分間静置する。0.4M ヨウ化カリウム溶液 0.5 ml, ベンゼン 10 ml を加え約 3 分間激しく振り混ぜアンチモンを抽出する。このときヨウ素が遊離してベンゼン相が紅色になるがさしつかえない。2 相に分離したのち水相を別の分液ロート (100 ml) に移し、20% アスכולビン酸溶液 0.5 ml, 0.4M ヨウ化カリウム溶液 0.5 ml, ベンゼン 10 ml を加えて抽出を繰り返す。有機相を合せる。有機相を硫酸 (3 + 7) 19 ml と 0.4M ヨウ化カリウム溶液 0.5 ml で 2 回洗浄する。有機相に 0.2% EDTA 溶液 10 ml を加え、約 3 分間激しく振り混ぜアンチモンを逆抽出する。

水相をビーカー (100 ml) に入れ、硫酸 (1 + 1) 3 ml, 硫酸マグネシウム溶液 (Mg 10 mg/ml) 0.5 ml, 30% 過酸化水素水 3.5 ml を加え、湯浴上で濃縮する。気泡が発生しなくなったら熱板上に移し、硫酸白煙が発生するまで加熱する。冷却し、水数 ml でビーカーの内側を洗い、再びほとんど乾固するまで蒸発する。水 12 ml, 塩酸 13 ml を加え、時計ざらでふたをし、1 ~ 2 分間静かに煮沸して溶解したのち反応容器に移す。以下 3.1.2 の操作をおこなってアンチモンを定量する。

アンチモン標準溶液 (Sb 0.1 mg/ml) を希釈し、アンチモン 0 ~ 10 μg を目盛付試験管に分取し、酒石酸 1 g, 硫酸 (1 + 1) 10 ml を加え水で全体を 17 ml にしたのち振り混ぜ以下試料と同様な操作をおこなって検量線を作製する。試料の分解に用いる酸については空試験をおこなって補正する。高濃度のアンチモン (1 ~ 10 μg) はヒ素の場合と同様にバーナーヘッドを約 30° 回転し、感度を下げて測定する。

Table 9 Accuracy and recovery on the determination of antimony.

Samples	Taken (g)	Sb added (μg)	Sb found (μg)		R. S. D. (%)	Recovery (%)
			\bar{X}	Range		
JG-1	1.0	0.0	0.10	0.07—0.13	24	—
	1.0	0.5	0.60	0.55—0.66	7	100
	1.0	1.0	1.06	0.96—1.20	9	96
	0.5	5.0	4.86	4.60—5.10	4	96
	0.5	10.0	9.70	9.30—10.30	4	97
JB-1	1.0	0.0	0.24	0.17—0.33	25	—
	1.0	1.0	1.23	1.14—1.33	7	99
	0.5	5.0	4.96	4.80—5.20	3	97
	0.5	10.0	9.72	9.30—10.10	3	96

\bar{X} : Average of five analyses. R.S.D.: Relative standard deviation

4.2.2 定量結果

試料0.5~1.0 gをはかりとり, 一定量のアンチモンを添加し, 以下4.2.1の操作をおこなって本法の精度と回収率を検討し, 結果を Table 9 に示した. アンチモン0.5~10 μgの定量における変動係数は3~9%, 回収率は96~100%であった. 4.2.1の抽出操作によって失われるアンチモン量は2%以下であるため, 日常分析では抽出操作を省略して検量線を作製し, 試料の空試験値を補正しても良い.

各種けい酸塩標準試料中のアンチモンを定量し, その結果を文献値と比較して Table 7 に示した. これらの分析値はいずれも良く一致しており, 本法は各種けい酸塩の分析に適用できることがわかる.

4.3 けい酸塩中スズの定量

4.3.1 定量方法

粉末試料0.1~0.5 gを白金ざらに正しくはかりとり, 過塩素酸 5 ml, 硝酸 3 ml, フッ化水素酸10 ml を加えて常温に約30分間静置したのち加熱し, 蒸発乾固する. 塩酸(1+1) 5 ml を加え, 加温して溶解する. 冷却したのち分液ロート(100 ml)に移し, 過塩素酸10 ml, 50%次亜りん酸ナトリウム溶液0.5 ml, ベンゼン10 ml, 5 Mヨウ化ナトリウム溶液 5 mlを加え, 3分間激しく振り混ぜる. 静置して分離したのち水相を捨て, 有機相に過塩素酸10 ml, 水 5 ml, 5 Mヨウ化ナトリウム溶液 1 ml を加え, 約1分間振り混ぜて洗浄し, 分離して水相を捨てる. つぎに逆抽出溶液(塩酸0.6N, マグネシウム100 ppm) 10 ml を加え, 約3分間激しく振り混ぜ静置して分離する. 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分間静置したのち冷却し, 試料溶液とする.

検量線は, スズ0~100 μg を分液ロートに分取し, 試料と同様な操作をおこなって作製する. 試料の分解に用

いる酸については空試験をおこなって補正する.

原子吸光分析装置の測定条件は Table 1 に示したが, アルゴン-水素フレームを用い, フレーム中に光束を3回通過させて測定する. 高濃度のスズはバーナーヘッドを回転して感度を下げて測定する.

4.3.2 定量結果

一定量の岩石試料に2~100 μgのスズを添加して4.3.1の操作(試料分解時に硝酸は添加しなかった)をおこなって本法の精度と回収率を検討した結果, 2~100 μgのスズの定量における変動係数は2~9%, 回収率は98~102%であった(Table 10). 4.3.1の抽出操作で失われるスズ量は2%以下であるため, 日常分析ではマグネシウム100 ppm, ナトリウム200 ppm(ヨウ化物), 塩酸0.6Nを含むスズ0~10 ppmの溶液で検量線を作製し, 試薬の空試験値(通常0.04 ppm以下)を補正しても良い.

各種岩石標準試料中のスズを定量し, 結果を Table 11 (日本および米国の試料), Table 8 (カナダおよび南アメリカ連邦の試料) に示した. Table 8 に示した試料に

Table 11 Analytical results for tin in standard samples (Sn, ppm).

Samples	A.A This study*	Flanagan (1973)	Schmidt (1971)**
JG-1	4.1	3	
JB-1	2.1	2.3	
G-2	1.6	1.5	2.0
GSP-1	7.2	6.3	8.6
AGV-1	4.1	4.2	5.65
PCC-1	1.1	1	1.68
DTS-1	0.6	1	0.68
BCR-1	2.2	2.6	2.71

* Average of three analyses ** Neutron activation analysis

Table 10 Accuracy and recovery on the determination of tin.

Samples	Taken (g)	Sn, μg		R. S. D. (%)	Recovery (%)
		Added	Found*		
JG-1	0.5	0	2.06	7.9	—
	1.0	0	4.10	6.0	—
	0.5	10	12.24	5.1	102
	0.5	100	99.80	2.3	98
JB-1	0.5	0	1.06	12.8	—
	0.5	2	3.02	8.5	98
	0.5	10	11.06	4.6	100
	0.5	100	98.60	3.5	98

*: Average of five analyses. R.S.D.: Relative standard deviation

については、比較する適当な分析値は公表されていないが、Table 11に示した試料は、吸光光度法、中性子放射化分析法などによって定量され、平均的分析値が FLANAGAN (1973) によって報告されており、本実験の結果はこの値と比較的良く一致している。

分析所要時間は10試料について約4時間である。

4.4 鉱石中のスズの定量

4.4.1 定量方法

粉末試料0.1gを正しくニッケルるつぽ (50 ml)にはかりとり、過酸化ナトリウム2gを加えてよくかき混ぜる。初めは徐々に加熱し、次第に温度を上げて暗赤色状に1~2分間加熱し、完全に融解する。冷却したのちるつぽをビーカー(300 ml)に入れ、温水約80 mlで浸出し、るつぽを取り除く。塩酸30 mlを加え、時計ざらでおおい沸点近くまで加温して可溶性塩類を溶解する。冷却したのちメスフラスコ(200 ml)に移し入れ、水で定容とし、下記標準溶液とともに Table 1 の条件で、亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いて定量する。

標準溶液は、過酸化ナトリウム2gを数個のニッケルるつぽにはかりとり、融解、浸出操作をおこなったのち、スズ0~100 mgを添加する。一定量の塩酸を添加して試料溶液と等しい塩酸濃度になるようにし、以下試料と同様に操作して作製する。

4.4.2 定量結果

マレー産スズ精鉱についての分析結果をヨウ化アンモニウムで融解する方法 (BOWMAN, 1968) と比較して Table 12に示した。それぞれ3個の分析値の平均であるがほぼ一致している。過酸化ナトリウム融解をおこなって得た試料溶液からけい素、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、カリウムを定量したが100%にはならなかった。水分その他を含むものと思われる。

JG-1, JB-1 0.1gに5~20 mgのスズ精鉱を加え、4.4.1の操作をおこなってスズを定量した結果、約100%の回収率が得られたので、本操作により鉱石中0.2%以

Table 12 Analytical results for tin concentrates*(%).

	Na ₂ O ₂ fusion	NH ₄ I fusion
SnO ₂	95.60	95.10
SiO ₂	0.96	
Al ₂ O ₃	0.31	
Fe ₂ O ₃	0.78	
CaO	0.01	
MgO	0.01	
K ₂ O	0.01	

* Malaysia

Table 13 Analytical results for calcium in standard samples (%).

Samples	A.A. This study*	Flanagan (1973)
JG-1	2.15	2.18
JB-1	9.24	9.21
G-2	1.94	1.94
GSP-1	1.99	2.02
AGV-1	4.91	4.90
PCC-1	0.54	0.51
DTS-1	0.13	0.15
BCR-1	6.95	6.92

* Average of three analyses

上のスズが定量できると思われる。

4.5 けい酸塩中カルシウムの定量方法と定量結果

粉末試料0.1gを白金ざらにはかりとり、過塩素酸4 mlとフッ化水素酸5 mlを加え、熱板上で加温し、蒸発乾固する。塩酸(1+1)2.5 mlと水約10 mlを加えて、加温して溶解する。メスフラスコ(50 ml)に移し入れ、ストロンチウム溶液(Sr 40 mg/ml)5 mlを加えたのち水で定容とする。下記標準溶液とともに Table 1 の条件で測定し、カルシウム含有量を求める。

カルシウム標準溶液(Ca 1 mg/ml)を希釈し、0~20 mgをメスフラスコ(100 ml)に分取し、アルミニウム溶液(Al 10 mg/ml)6 ml、ストロンチウム溶液(Sr 40 mg/ml)10 ml、塩酸0.3Nとなるようにしたのち水で定容とし、標準溶液とする。

各種標準試料についての定量結果を Table 13 に示したが、ほぼ良好な精度で定量できることがわかる。

5. 結 言

(1) ヒ素およびアンチモンを発生期の水素によって還元酸化し、これをアルゴン-水素フレームを用いて測定する方法を用いて、けい酸塩中微量ヒ素およびアンチモンを定量した。この方法は、特別付属装置を必要とするが、各種の吸光光度法(浜口ら, 1970)にくらべて感度も高く、共存成分の影響が少ないなどの利点がある。

(2) けい酸塩中微量スズは、スズヨウ化物をベンゼンで抽出分離したのちアルゴン-水素フレームを用いて定量した。この方法は特別付属装置を必要とせず、試料中0.4 ppm程度以上のスズが10試料について約4時間で定量できる。

(3) 鉱石中のスズは、試料を過酸化ナトリウムで融解し、希塩酸で溶解して亜酸化窒素-アセチレンフレームで定量した。

(4) けい酸塩中カルシウムの定量においては, ストロ
ンチウムを添加してもアルミニウムその他の干渉が完全
に抑制できず, 標準溶液にストロンチウム, アルミニウ
ムを添加して定量した.

(受付: 1974. 11. 14日; 受理: 1974. 12. 21日)

文 献

- BOWMAN, J. A. (1968) The determination of tin in tin ores and concentrates by atomic absorption spectrophotometry in the nitrous oxide-acetylene flame. *Anal. Chim. Acta*, vol. 42, p. 285-291.
- FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189-1200.
- GRIMANIS, A. P. and HADZISTELIOS, I. (1968) Extraction studies of antimony bromide into benzene. *Anal. Chim. Acta*, vol. 41, p. 15-21.
- 浜口 博・黒田六郎・大田直一・大西 寛・安藤厚・島 正子・戸村健児・小沼直樹・小熊幸一 (1970) 超微量成分分析 I 地球化学的試料. 425p., 産業図書, 東京.
- 林 康久・熊丸尚宏・山本勇麓・辻野隆三 (1972) スチビンのアルゴン-水素フレイムへの導入によるアンチモンの原子吸光分析法. 分析化学会第21年会講演要旨集, p. B180.
- JIS R3101 (1965) ソーダ石灰ガラスの化学分析方法. 18p., 日本規格協会, 東京.
- KAHN, H. L. and SCHALLIS, J. E. (1968) Improvement of detection limits for arsenic, selenium, and other elements with an argon-hydrogen flame. *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 7, p. 5-9.
- 久保彰治 (1966) ヒ素, 日本化学会編, 実験化学講座15. 分析化学下, 78 p., 丸善, 東京.
- 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.
- 中村 靖・永井 博・窪田大四郎・姫野俊治 (1973) アルシン-原子吸光法による排水および土壌中の微量ヒ素の定量. 分化, vol. 22, p. 1543-1548.
- NICOLAS, D. J. (1971) The determination of antimony in geological materials by atomic absorption spectrophotometry, with particular reference to soils. *Anal. Chim. Acta*, vol. 55, p. 59-66.
- 岡田義夫 (1952) 板ガラス中の砒素迅速定量法. 分化, vol. 1, p. 30-33.
- ONISHI, H. and SANDELL, E. B. (1956) Colorimetric determination of traces of tin with dithiol. *Anal. Chim. Acta*, vol. 14, p. 153-161.
- PORTMANN, J. E. and RILEY, J. P. (1966) The determination of antimony in natural waters with particular reference to sea water. *Anal. Chim. Acta*, vol. 35, p. 35-41.
- SANDELL, E. B. (1959) Colorimetric determination of traces of metals, 3rd ed. *Interscience*, New York, p. 254-277.
- SCHMIDT, D. (1971) Tin in some standard rocks. *Earth Planet. Sci. Letters*, vol. 10, p. 441-443.
- 田中 克 (1961) ヒ素 (III), ビスマス, アンチモン (III) ヨウ化物のベンゼン, 四塩化炭素, メチルイソブチルケトンによる抽出. 分化, vol. 10, p. 1087-1091.
- (1962) スズ (IV), ゲルマニウム (IV) ヨウ化物のベンゼンによる抽出. 分化, vol. 11, p. 332-337.
- (1964) ベンゼン抽出分離-ピロカテコールバイオレットによる鉄鋼中のスズの光度定量. 分化, vol. 13, p. 725-729.
- 寺島 滋 (1970) 原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウム, マンガン, 鉄の定量. 地質調月, vol. 21, p. 693-707.
- (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. 地質調月, vol. 23, p. 287-304.
- (1974) 水素化物分離-原子吸光法によるケイ酸塩中の微量ヒ素およびアンチモンの定量. 分化, vol. 23, p. 1331-1337.
- (1975) アルゴン-水素フレイム原子吸光法によるケイ酸塩中の微量スズの定量. 分化, vol. 24 (投稿中).
- 山本勇麓・熊丸尚宏・林 康久・菅家 惇・松井彰

子 (1972) 水中の微量ヒ素の分析法: ヒ
化水素—銀・ジエチルジチオカーバメート
—ブルシン・クロロホルムによる比色法お
よびヒ・モリブデン酸—MIBK抽出による
間接原子吸光法. 分化, vol. 21, p. 379-
387.

—————・—————・—————・鎌田俊彦 (1973)
亜鉛末錠剤・ヨウ化カリウム・塩化第一ス
ズ混合還元剤を用い, ヒ化水素—アルゴン
・水素フレイム系による水中 ppb レベルの
ヒ素の原子吸光分析法. 分化, vol. 22, p.
876-881.