

原子吸収炎光光度法による標準岩石試料 W - 1 中の銅および亜鉛の予備的定量

松 井 義 人
岡山大学温泉研究所 化学部門
坂 野 昇 平
東京大学理学部地質学教室

1. 序 言

原子吸収炎光法が提案されてすでに15年を経過した。この方法は、Cu, Zn, Co, Ag, Cd などに特に感度が高く、そのため従来詳細が明らかでなかったこれらの元素の地球化学的・岩石学的行動の解明に好適であることが予想されるにもかかわらず、われわれの知るかぎり、この方面への本格的な応用例は未だにほとんど現われていない。

われわれは、Norway 産 eclogite の構成鉱物間におけるいくつかの元素の分配の研究を開始(MATSUI, BANNO and HERNES, 1966) するに先立ち、この方法の有用性および信頼性を明らかにしておくことが必要と考えた。そこで標準岩石試料 W - 1 (FAIRBAIRN *et al.*, 1951) 中の Cu および Zn の定量を試みた。

従来、岩石中の Cu は主として発光分光法ないし比色法により、Zn は比色法により定量されてきた。しかし、発光分光法は少量の試料で定量可能である反面、精度が疑問であり、比色法は一般に精度が良好である反面、大量の試料と複雑な化学的操作を必要とした。原子吸収炎光法によれば、後に示すように、比較的少量の試料により、主成分非分離のまま比色法に匹敵する精度の定量が可能となる。

2. 実 験

2-1 装置とそのセッティング

装置*: Jarrell-Ash 社製 82-360型原子吸光/発光炎光分析装置および付属の Speedomax レコーダー。

バーナー: "High Efficiency Total Consumption (HETCO)" バーナー。燃料: H₂, 10 p. s. i. (0.70 kg/cm²); 酸化剤: 空気, 15 p.s.i. (1.05kg/cm²)。二次電子増倍管: 浜松テレビ社製 R-106。印加電圧 470V。

スリット間隙: 入口, 出口とも 100 μ 。

中空陰極ランプ: Westinghouse 社製。電流: Cu のとき 5 mA, Zn のとき 18 mA。

分析線: Cu, 3247.5 \AA (エネルギー準位 0 \rightarrow 3.817 V, $gf=0.64$); Zn, 2138.6 \AA (0 \rightarrow 5.795V, $gf=1.3$)。

ダンピング: 最大。

レコーダーレンジ: 0 - 10 mV。

2-2 試薬、標準溶液および検液

水: 脱イオン蒸留水。

HClO₄, 70%: 和光特級。HF, 46%: 東芝特級。

Cu-Zn 複合標準溶液: 金属銅 (横沢製, >99.98%) を

Table 1. Series of working standard solutions

	Standard Stock Solution, ml	0.4N HClO ₄ , ml	70% HClO ₄ , ml	Water, ml	Cu, ppm	Zn, ppm
Std.-0	0	20	3	77	0.000	0.000
Std.-1	5	15	3	77	0.260	0.214
Std.-2	10	10	3	77	0.519	0.427
Std.-4	20	0	3	77	1.038	0.854

* 日本ジャーレルアッシュ社製 AA-1E型原子吸収炎光光度計は、ここに使用したものとほとんど同一の仕様・

性能をもっている。この装置の性能および使用法の詳細については別に報告する予定である。

必要最少限の HNO₃ (特級) に溶解し, HClO₄ 酸性条件下で希釈した溶液 (1298 ppm Cu) および金属亜鉛 (三津和化学製, >99.998%) を必要最少限の HCl に溶解し, HClO₄ 酸性条件下で希釈した溶液 (1068 ppm Zn) を用意する。この各 2 ml を HClO₄ (70%) 20 ml とともに水で 500 ml に希釈した“混合標準溶液”を, 表 1 のようにさらに希釈する。この溶液は HClO₄ 約 0.4 N 酸性である。

検液: W-1 粉末 415.5 mg を HF-HClO₄ で分解 (松井, 1963) して 100 ml としたものの。この溶液も HClO₄ 約 0.4 N 酸性である。

空白検液: 試料を加えずに, 検液作成に平行して同時に同様に処理して作成された HClO₄ 酸性溶液 (約 0.4 N)。

2-3. 操作

光を手でさえぎったとき*, レコーダー指示がほぼ 0.5, 検液を噴霧しないと時の指示がほぼ 95 になるように零点調節および利得調節を行なったのち, 水, Std.-0, Std.-1, Std.-2, Std.-4, 空白検液, 検液, および光をさえぎった場合の順序でそれぞれ約 15秒 記録させ, この順序で

測定を 4回くり返した。得られたチャートを, 松井(1963) の規格化法に従い, 光をさえぎった時を 0, 水 (Zn の場合) または Std.-0 の場合 (Cu の場合) の時を 100 となるように内挿法により換算して透過度 *T* (% transmittance) を求め, 次の式により吸光度 *A* を求める。

$$A = 2 - \log_{10} T \quad (1)$$

得られた吸光度を 4 回の測定について平均し, さらに平均値の確率誤差を求める。

Table 2. Absorption of Cu

Solution	Absorbance
Std.-0	0.000 ± 0.000
Std.-1	0.024 ± 0.001
Std.-2	0.048 ± 0.001
Std.-4	0.098 ± 0.001
Blank sample solution	0.000 ± 0.000
Sample solution	0.046 ± 0.001
Water	0.000

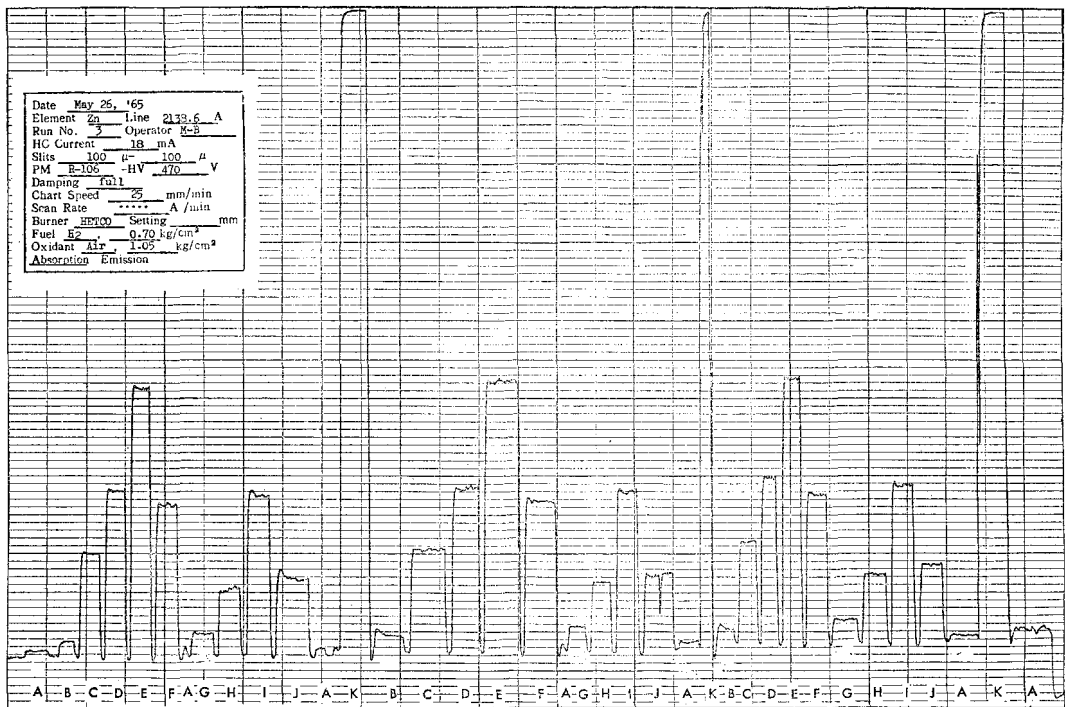


Fig. 1. Recorder tracing in the determination of zinc

A : Water, B : Std.-0, C : Std.-1, D : Std.-2, E : Std.-4, F : W-1 sample solution (415.5 mg/dl),
 G : Blank sample solution, H-J : Other sample solutions, K : Dark.

* AA-1 E型には, シャッターがついている。

3. 結果と考察

得られた結果は表 2, 表 3 のようである。Zn の場合についてのチャートを図 1 に例示した。

Cu, Zn の双方について, BEER の法則はほぼ成立している。ただし, Zn の場合検量線は原点を通らない。これは Std.-0 (空白標準溶液) の中に含まれた微量の Zn によるものであろう。(吸光度 A については加成性が成立するから, 表 2 の値から Std.-0 の吸光度をさし引いて, Std.-0 について $A = 0.000$ としても差支えはない。) この汚染 Zn は, 試薬 HClO_4 中に含まれていたものと推定される。Cu については, 水と空白標準溶液との間に有意の差は認められなかった。

これらのデータから, W-1 中の Cu と Zn の含量を求めると, 表 4 のようになる。ここでは, 従来報告された

データのうち, 最も信頼できると考えられるものを比較のためにかかげてある。

表 4 に明らかに示されているように, 得られた結果は極めて正確なものといえることができる。このことは, この程度の濃度領域では, 主成分元素の共存に起因するバックグラウンド吸収の効果は事実上無視できることを意味する。

この場合はむしろ, 最後の桁の値をさらに確実にするための対策を講じることが先決問題である。そのためには, いわゆる "scale expansion" 法によって, レコーダー指示電圧の変動を的確に捕えること, 測定回数を増大させることをまず試みるべきであろう。(1 回の噴霧時間を増大させることは得策ではない。なぜならば, この場合には光源輝度, ガス圧, 増幅器利得などの変動をまずまず捕えにくくするからである。) 本実験での各検液の噴霧時間は各元素ごとに正味 1 分間程度 (15 秒 \times 4) であった。したがって検液の消費量は各元素ごとに約 5 ml に過ぎなかった。5 ml の検液は原試料 20 mg に相当するに過ぎないから, 測定回数増加は, 試料が特別に貴重なものでない限り, それほどの難点にはならないであろう。

BELT (1964) は, Perkin-Elmer 社製 214 型を用いて, W-1 中の Cu と Zn を, 同じく原子吸収炎光法によって定量している。その結果は, 表 4 のように, われわれの結果とよく一致するが, いくらか高いようでもある。その理由は, ここでは空白検液補正が行なわれていないためであろう。BELT はここで, われわれの場合の約 4 倍の濃度の検液を用い, 1 回の噴霧に 1.5 分を費している

Table 3. Absorption of Zn

Solution	Absorbance
Std. -0	0.007 \pm 0.001
Std. -1	0.072 \pm 0.001
Std. -2	0.126 \pm 0.002
Std. -4	0.231 \pm 0.003
Blank sample solution	0.013 \pm 0.001
Sample solution	0.111 \pm 0.002
Water	0.000

Table 4. Cu and Zn contents in W-1 (in p.p.m.)

This work	Previous data
Cu 116 \pm 3	118 \pm 3 (BELT, 1964, A. A.)
	113 \pm 3 (CARMICHAEL <i>et al.</i> , 1961, Col.)
	118 \pm 8 (HAMAGUCHI <i>et al.</i> , 1961, E. S.)
	120 (HAMAGUCHI <i>et al.</i> , 1961, N. A.)
	110 ("Recommended value", FLEISCHER, 1965)
Zn 86 \pm 3	91 \pm 3 (BELT, 1964, A. A.)
	85 \pm 4 (CARMICHAEL <i>et al.</i> , 1961, Col.)
	85 \pm 2 (PIERRE <i>et al.</i> , 1962, N. A.)
	82.8 (FILBY, 1964, N. A.)
	82 ("Recommended value", FLEISCHER, 1965)

Methods : A. A. = Atomic absorption; Col. = Colorimetry; E. S. = Emission spectrography; N. A. = Neutron activation.

(消費速度 4ml/min). これはわれわれの場合の16倍の原試料消費に相当する. 試料が貴重である場合, これは望ましいことではない.

本実験は 1965年 5月26日 および 27日に日本ジャーナルアッシュ社技術部(京都市伏見区)において行なわれた. また使用した W-1 は, 東京大学理学部地質学教室の都城秋穂助教授からいただいたものである.

引用文献

- BELT, C. B., Jr. (1964). Atomic absorption spectrophotometry and the analysis of silicate rocks for Cu and Zn. *Econ. Geol.*, **59**, 240-258.
- CARMICHAEL, I. and McDONALD, A. (1961). The geochemistry of some natural acid glasses from the North Atlantic Tertiary volcanic province. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 189-222.
- FAIRBAIRN, H. W., *et al.* (1951). A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **980**, 71pp.
- FILBY, R. H. (1964). The determination of Zn in rocks by neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, **31**, 557-562.
- FLEISCHER, M. (1965). Summary of new data on rock samples G-1 and W-1, 1962-1965. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1263-1283.
- HAMAGUCHI, H., *et al.* (1961). Values for trace elements in G-1 and W-1 with neutron activation analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **23**, 296-299.
- 松井義人(1963). 火山岩の分析化学的・地球化学的研究. 浅間山産火山岩の化学組成とその解析. 岡大温研報, **32**, 1-85.
- MATSUI, Y., BANNO, S. and HERNES, I. (1966). Distribution of some elements among minerals of Norwegian eclogites. *Norsk Geol. Tidsskrift*, **46**, 364-368.
- PIERCE, T. B. and PECK, P. F. (1962). The determination of Zn by neutron activation. *Analyst*, **87**, 369-373.

THE DETERMINATION OF COPPER AND ZINC IN W-1 BY THE ATOMIC ABSORPTION FLAME PHOTOMETRY

by Yoshito MATSUI, *Institute for Thermal Spring Research, Okayama University*, and Shohei BANNO, *Geological Institute, Faculty of Science, University of Tokyo*.

Abstract. Copper and zinc in W-1 have been determined using a Jarrell-Ash Model 82-360 atomic absorption flame photometer. The results are 116 ± 3 ppm for Cu and 86 ± 3 ppm for Zn. (Errors are expressed by the probable error of the mean of four determinations.) These results compare favorably with the recently reported values, thereby suggesting that the background absorption effect is practically negligible in these concentration ranges. Net sample consumption was about 20 mg of W-1 powder per element.