

The adsorptions of Ag^+ and Co^{2+} increased at a high pH region. No Ca^{2+} and Na^+ were adsorbed. The capacity of BUD for Hg^{2+} was determined by batch operation. The value at 98 % adsorption was reached to 40 mg Hg^{2+} /g BUD. Capacities of Cr^{6+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} obtained by the column operation were 15 mg Cr^{6+} /g BUD, 5.5 mg Cu^{2+} /g BUD and 4.7 mg Pb^{2+} /g BUD respectively. The adsorption for Cu^{2+} was reduced to one-quarter its quantity by treating BUD with 0.1 N HCl solution or to one-half by keeping it at a temperature of 110°C for 20 h. Impurities in BUD were analyzed by neutron activa-

tion analysis. It was found that the amounts of impurities seemed to be negligible on applying BUD to trace analysis.

(Received Nov. 29, 1978)

Keywords

Adsorption of 19 metal ions

Preparation of dithiocarbamatecellulose

Tracer technique

イオン交換-アルセナゾ III 吸光光度法によるケイ酸塩岩石中のトリウムの定量

桐 山 哲 也*

(1978 年 12 月 8 日受理)

クロマトグラフ法と吸光光度法を組み合わせ、ケイ酸塩岩石中のトリウムの定量法を開発した。試料約 0.5 g を過塩素酸-フッ化水素酸で分解する。過塩素酸で更に 1 回白煙処理した後、残さを 6 M 塩酸に溶解する。鉄その他の金属を除くため、Amberlite CG 400 (Cl⁻ 形) のカラムに通す。流出液を蒸発乾固し、6.6 M 硝酸に溶解する。この溶液中のトリウムを、Amberlite CG 400 (NO₃⁻ 形) を用いる陰イオン交換カラムに吸着させる。トリウムを 0.1 M 硝酸 30 ml で溶離した後、9 M 塩酸溶液中においてアルセナゾ III を用いる吸光光度法により定量する。

本法を用い米国及び日本の地質調査所が発行した標準岩石試料中のトリウムを定量した結果、文献値とほぼよい一致を示した。

1 緒 言

アルセナゾ III は、トリウム、ジルコニウム、ウラン、スカンジウム、イットリウム、希土類元素に対して、極めて高感度かつ選択的な発色試薬である¹⁾。アルセナゾ III を発色試薬とする吸光光度法と、溶媒抽出²⁾⁻⁴⁾、イオン交換⁵⁾⁻⁷⁾などの分離法とを組み合わせ、ケイ酸塩岩石中のトリウムを定量する方法は多数報告されている。

著者は⁶⁾、先に強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 1 を用いる硫酸-硫酸アンモニウム系においてケイ酸塩岩石中のトリウム、ジルコニウム、ウランを逐次クロマト的に分離した後、アルセナゾ III 吸光光度法で定量した。この方法では、硫酸溶液からのトリウムの Dowex 1 に対する分配係数がかかなり低いので、マトリックス元

素を除去するステップでは、多少複雑な前処理を必要とした。

一方トリウムは、硝酸溶液、硝酸-有機溶媒混合系からは陰イオン交換樹脂に対し高い分配係数⁸⁾を示し、これらは極めて選択的な分離系を構成するので、ケイ酸塩岩石のような複雑なマトリックスを対象として、トリウムを分離定量する場合は、本系の利用が便利と思われる。Korkisch ら⁹⁾はケイ酸塩岩石を硝酸、フッ化水素酸で分解、残さをホウ酸溶液で処理して不溶性フッ化物を溶解するなどの操作を経て、8 M 硝酸溶液としたが、その液はなお不溶性沈殿(チタン及びジルコニウムの酸化物、モリブデン酸)を含むことが多い。そのままカラムを通過させると沈殿がカラムの上端に保持されるが、6 M 塩酸によりトリウムを溶離する際には容易にトリウムとともに溶出し、トリウムの光度定量に重大な障害を与える

* 鹿児島大学教育学部：鹿児島県鹿児島市郡元1-20-6

ことを Korkisch らは指摘している。この方法では不溶性沈殿の生成を抑えることは事実上困難である。本報では、過塩素酸-フッ化水素酸分解後、6 M 塩酸溶液とし鉄(III)などを陰イオン交換除去後、6 M 硝酸溶液からトリウムをカラムに捕そく、次いで少量の 0.1 M 硝酸によって溶離し、アルセナゾ III によって定量する方法を提案する。この方法では、試料の前処理は極めて簡潔であり、既報⁹⁾、Korkisch の方法にみられる困難さはない。

本法を種子島産の玄武岩、桜島産の安山岩、屋久島産の花こう岩の分析に適用し、又標準添加法により回収率を求めたが、十分満足できるものであった。又、標準岩石の分析を行った結果、文献値とほぼよい一致をみた。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

トリウム標準液：硝酸トリウム $\{\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 約 2.5 g を採り、0.1 M 硝酸溶液 100 ml に溶解した。キシレノールオレンジ (XO) を指示薬とする EDTA 滴定法により標定した。

ジルコニウム標準液：硫酸ジルコニウム $\{\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 約 2 g を 1.5 M 硫酸溶液 100 ml に溶解した。XO を指示薬とする EDTA 滴定法により標定した。

イオン交換カラム A: Amberlite CG 400 (Cl^- 形) 3.0 g を内径 1.0 cm のガラス管に詰めた。ベットの高さ 8 cm。

イオン交換カラム B: Amberlite CG 400 (NO_3^- 形) 3.0 g を内径 1.0 cm のガラス管に詰めた。ベットの高さ 8 cm。

吸光光度計：日立 101 型分光光度計を使用した。セルは 50 mm ガラスセルを使用。

2.2 バッチ平衡法による分配係数の測定

硝酸溶液におけるトリウムの分配係数 (K_d) をバッチ平衡法により測定した。Amberlite CG 400 (NO_3^- 形) 1.0 g を精ひょう、共せん付き三角フラスコに入れ、硝酸濃度を種々変化させた溶液 40 ml とトリウム標準液 1.0 ml (0.00403 mmol Th) を加え (20 ± 1) 時間振とうした。母液の一定量を採りアルセナゾ III 法で定量し、次式から K_d を算出した。

$$K_d = \frac{\text{樹脂 1.0 g に吸着したトリウムの量}}{\text{溶液 1.0 ml 中のトリウムの量}}$$

2.3 試料の分解とトリウムのカラム分離

細粉岩石試料 0.5 g を白金ざらに採り、少量の水で湿らせる。過塩素酸 2 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えホットプレート上で加熱分解し白煙に至らせる。未分解物があれば、フッ化水素酸 1 ml を加え蒸発乾固を繰り返す。

す。終わりに過塩素酸 1 ml を加え蒸発乾固し、フッ化水素酸を完全に除く。残さに 6 M 塩酸 30 ml を加え加熱溶解させる。これをあらかじめ 6 M 塩酸 20 ml で樹脂をなじませたカラム A に通す。流速は約 1 ml/min。次に 6 M 塩酸 30 ml でカラムを洗浄する。流出液を蒸発乾固後、硝酸 1 ml を加え再び蒸発乾固する。更に硝酸 1 ml を加え蒸発乾固後、残さに 6.6 M 硝酸 50 ml を加える。加熱して溶解した後、6.6 M 硝酸で 100 ml にする。あらかじめ 6.6 M 硝酸 20 ml で樹脂をなじませたカラム B に通す。6.6 M 硝酸 60 ml でカラムを洗浄し、次いで 0.1 M 硝酸 30 ml を流しトリウムを溶離する。

2.4 吸光光度法によるトリウムの定量⁹⁾

流出液を蒸発乾固する。濃塩酸 1 ml を加え蒸発乾固する。残さを濃塩酸 18.5 ml とともに 25 ml メスフラスコに移し、1% セラチン溶液及び 0.1% アルセナゾ III 水溶液 1.0 ml を加え、水で標線まで希釈する。水を対照として波長 665 nm における吸光度を測定し、検量線法でトリウムを定量した。

3 結果及び考察

3.1 硝酸系におけるトリウムの挙動

強塩基性陰イオン交換樹脂を用いる硝酸系におけるトリウムの挙動は、既に多くの報告がある¹⁰⁾¹¹⁾。2.2 の測定結果を Table 1 に示す。トリウムの K_d 値は硝酸濃度の増加とともに増大する。6.6 M 硝酸溶液における K_d 値は 1.8×10^2 を示した。陰イオン交換樹脂を用いる硝酸系においては、トリウム、金(III)が強く吸着する。一方、アルセナゾ III と発色するスカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、ウラン、希土類元素をはじめとする他の多くの金属イオンは、ほとんど吸着性を示さない¹⁰⁾¹¹⁾。それゆえ硝酸系は、トリウムについて極めて選択的な系となる。

Table 1 Distribution coefficients of thorium in nitric acid

HNO_3 (M)	9.8	6.6	3.3	0.98	0.33	0.098
Th	2.6×10^2	1.8×10^2	11	<1	<1	<1

Korkisch ら⁶⁾は、8 M 硝酸系陰イオン交換によってトリウムを捕そくし、多量の 6 M 塩酸 (200 ml) によってトリウムを溶離しているため樹脂の分解がはなはだしく、アルセナゾ III による光度定量に先立ち過マンガン

酸カリウムで溶出有機物を分解しているが、本法ではトリウムの吸着は 6.6 M 硝酸としたので、樹脂の分解は抑えられ、2・4 に示したように溶出液を塩酸で処理した後、直ちにアルセナゾ III による比色に供することができる。

カラムに吸着したトリウムは、0.1 M 硝酸 30 ml で容易に溶離される。そのときの溶離曲線を Fig. 1 に示す。すなわち、6.6 M 硝酸 100 ml にトリウム 93.6 μ g を加え、あらかじめ 6.6 M 硝酸 20 ml で樹脂をなじませたカラム B に通す。次に 6.6 M 硝酸 60 ml でカラムを洗浄後、0.1 M 硝酸でトリウムを溶離する。溶出液中のトリウムをアルセナゾ III で定量した。すなわち、0.1 M 硝酸 30 ml で定量的に回収できることが分かった。

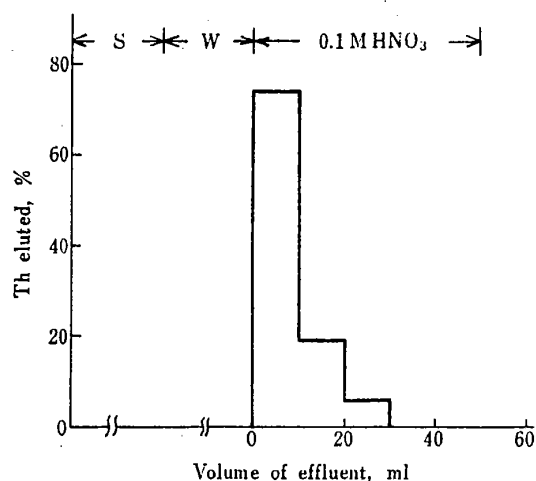


Fig. 1 Elution curve for thorium

S: Sample solution (6.6 M HNO₃) 100 ml; W: Washing solution 6.6 M HNO₃ 60 ml; Th: 93.6 μ g (taken), 93.1 μ g (found)

3.2 ケイ酸塩岩石の分析

カラム分離におけるマトリックス元素の影響を調べるため、ケイ酸塩岩石中に含まれるナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、チタン、ジルコニウム及びトリウムの混合物からトリウムの分離を行った。Table 2 にその結果を示した。Run 1～5 は、ジルコニウムとトリウムの混合物からトリウムを分離したときの結果である。Run 6～9 は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、チタン及びジルコニウム、トリウムの混合物からトリウムの分離を行ったときの結果である。この場合、ナトリウム、カリウムなどのマトリックス元素の濃度は、米国標準岩石 BCR-1 (玄武岩) の組成をもとにして決めた。0.5 g の BCR-1 に含まれるとほぼ等しい量のナトリウ

Table 2 Anion exchange separation of thorium

Run	Added (μ g)	Found (μ g)
1a)	93.6	90.0
2a)	93.6	94.1
3a)	9.36	9.55
4a)	9.36	9.27
5a)	9.36	9.64
6b)	9.36	9.03
7b)	9.36	9.74
8b)	9.36	9.55
9b)	9.36	9.44
		av. 9.46 $\pm$ 0.24 ^{c)}

a) 0.505 mg Zr(IV) was added. b) 5.65 mg Na, 4.18 mg K, 9.27 mg Mg, 24.9 mg Ca, 23.7 mg Al, 6.48 mg Ti(IV), 47.5 mg Fe and 0.505 mg Zr(IV) were added. c) Runs 1 and 2 were omitted from the calculation.

ム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、チタンを分取し、これに 0.505 mg のジルコニウム、9.36 μ g のトリウム、過塩素酸 2 ml を加え蒸発乾固後、2・3 の方法で分析した。十分満足できる回収があり、ジルコニウム及びマトリックス元素の妨害はない。変動係数は 2.5% でかなり小さい値となった。又、0.5 g の試料を使ったこの場合の感度(吸光度が 0.001)は、0.1 ppm である。

以上の結果に基づいて、代表的な 3 種類のケイ酸塩岩石、すなわち、種子島産の玄武岩、桜島産の安山岩、屋久島産の花こう岩の分析を 2・3 に示す方法で行った。その結果を Table 3 に示す。まずケイ酸塩をフッ化水素酸-過塩素酸の混酸で分解後蒸発乾固し、残さに 6.6 M 硝酸溶液を加えたが、わずかに沈殿が残り完全には溶解しなかった。これに対して残さは 6 M 塩酸溶液には完全

Table 3 Determination of thorium in typical igneous rocks

Rock (location)	Sample (g)	Added (μ g)	Found (μ g)	Content in original rock (ppm)
Basalt (Tanegashima)	0.51936	0	2.62	5.04
	0.52623	0	2.48	4.71
	0.50926	0	2.57	5.05
	0.50417	1.87	4.17	4.56
	0.50471	3.74	6.27	5.01
				av. 4.87 $\pm$ 0.23
Andesite (Sakurajima)	0.49654	0	3.84	7.73
	0.49813	0	4.02	8.07
	0.49681	0	3.60	7.25
	0.50350	3.74	7.86	8.18
	0.50226	7.48	11.8	8.60
				av. 7.97 $\pm$ 0.51
Granite (Yakushima)	0.50623	0	5.66	11.2
	0.49742	0	5.19	10.4
	0.49358	0	5.76	11.7
	0.49680	3.74	9.83	12.3
	0.50480	7.48	12.9	10.7
				av. 11.3 $\pm$ 0.8

に溶解し、硝酸溶液のようにジルコニウム、チタンの酸化物を主成分とする不溶物が生成することはない。又共存する鉄、チタン、ジルコニウムなどは本塩酸系陰イオン交換法で除かれるので流出液を蒸発乾固し、6.6 M 硝酸溶液としてもなんらの沈殿も生じない。従って鉄、ジルコニウムなどを除く塩酸系陰イオン交換を先に行い、次いで硝酸系陰イオン交換法でトリウムを分離すれば、Korkisch らの方法にみられる欠点は除かれ、操作は極めて簡潔となる。所要時間は短縮される。Table 3 における土の値は標準偏差である。変動係数は玄武岩では 4.7%，安山岩では 6.3%，花こう岩では 7.1% となり、玄武岩より花こう岩のほうが大きい。

本法の正確さを検討するため、米国地質調査所及び日本地質調査所が発行した標準岩石を分析した。その結果を Table 4 に示す。本法の変動係数は最大 7.1% であり、G-2, BCR-1, JG-1, JB-1 については Flanagan¹²⁾ あるいは安藤¹³⁾ の値とこの範囲内で一致している。しかし、GSP-1, AGV-1 については Flanagan の値¹²⁾ との間に若干差が認められる。

Table 4 Determination of thorium in standard rocks (ppm)

G-2	GSP-1	AGV-1	BCR-1	JG-1	JB-1
22.9	118	7.76	5.54	13.9	8.75
22.4		7.46	5.40	12.4	9.03
24.2 ^{a)}	104 ^{a)}	6.41 ^{a)}	6.0 ^{a)}	13.5 ^{b)}	9.0 ^{b)}

a) Flanagan (1973)¹²⁾; b) Ando (1978)¹³⁾

終わりに、本研究を行うに当たり終始御懇篤な御指導を賜った千葉大学工学部黒田六郎教授に衷心より御礼を申し上げます。

文 献

- 1) S. B. Savvin : *Talanta*, **8**, 673 (1961); **11**, 1, 7 (1964).
- 2) M. Pavlova, S. Mareva : *Anal. Abstr.*, **29**, 298 (1975).
- 3) R. E. Stanton : *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, **1971**, 101.
- 4) P. Pakalns : *Anal. Chim. Acta*, **58**, 463 (1972).
- 5) T. Kiriya, R. Kuroda : *Anal. Chim. Acta*, **71**, 375 (1974).
- 6) J. Korkisch, D. Dimitriadis : *Talanta*, **20**, 1199 (1973).
- 7) N. I. Udaltsova : *Anal. Abstr.*, **24**, 1498 (1973).

- 8) 黒田六郎：ぶんせき，**1979**，31.
- 9) 大西 寛：分化，**12**，1153 (1963).
- 10) J. P. Faris, R. F. Buchanan : *Anal. Chem.*, **36**, 1157 (1964).
- 11) F. Ichikawa, S. Uruno, H. Imai : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 952 (1961).
- 12) F. Flanagan : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1189 (1973).
- 13) 安藤 厚：ぶんせき，**1978**，526.

☆

Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of thorium in silicate rocks with arsenazo III. Tetsuya KIRIYAMA (Laboratory for Chemistry, Faculty of Education, Kagoshima University, 1-20-6, Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima)

A combined chromatographic-spectrophotometric method has been developed for the determination of thorium in silicate rocks. About 0.5 g of rock sample in a platinum dish is decomposed with a mixture of perchloric and hydrofluoric acids by heating. Heating to dryness with perchloric acid is repeated again, and the residue is taken in 6 M hydrochloric acid. This solution is passed down a column of Amberlite CG 400 (Cl⁻) to get rid of accompanying iron and other metals forming chlorocomplexes. The effluent is evaporated to dryness and taken in 6.6 M nitric acid. Anion-exchange from this solution allows thorium to be retained quantitatively on a column of Amberlite CG 400 (NO₃⁻). Thorium is then stripped by elution with 30 ml of 0.1 M nitric acid and subsequently determined spectrophotometrically with arsenazo III in 9 M hydrochloric acid solution. The detection limit and the coefficient of variation of this procedure were 0.1 ppm and 2.5%, respectively. Thorium in standard rocks of U.S. Geological Survey and Geological Survey of Japan were determined with the proposed procedure. The values of G-2, GSP-1, AGV-1, and BCR-1 of U.S.G.S. were 22.7, 11.8, 7.61 and 5.47 ppm, and of JG-1 and JB-1 13.2 and 8.89 ppm, respectively.

(Received Dec. 8, 1978)

Keywords

Arsenazo III
Ion exchange
Silicate rock
Spectrophotometry
Standard rock
Thorium