

reaction proceeded quantitatively. Therefore, it was possible to determine amounts of 10 ng aldehyde rapidly and simply. As a practical example, we applied this method to the quantitative analysis of acetaldehyde in wines.

(Received May 4, 1979)

Keywords

Aliphatic aldehyde
2, 4-Dinitrophenylhydrazone
Liquid chromatography
Thermal-reaction column

X線マイクロアナライザーによるアンチモンを含む 酸化物-硫化物及び複酸化物中の酸素の定量分析

田沼 繁夫, 長島 弘三*

(1978 年 12 月 11 日受理)

X線マイクロアナライザー (XMA) によりアンチモンを含む酸化物-硫化物, 及び複酸化物中の酸素の定量分析法を検討した. 酸素に関しては分光結晶を一定間隔でシフトさせ, $0.035 \text{ \AA}$ 間隔で $22.05 \text{ \AA}$ から $25.515 \text{ \AA}$ まで各点で 5 秒間測定した. このとき, 高次線の影響を除くために波高分析器 (PHA) を使用した. OK_α 線の強度にはバックグラウンドを差し引いた面積をあてる方法がよい結果を与えた. 他の元素はピーク高さを強度とした. これらにプローブ電流による補正を施し, 更に吸収補正 (Simple Philibert の式), 原子番号補正 (Bishop-Springer の式), けい光補正 (Casting-Reed の式) を行った. 酸素の測定には標準試料として酸化アンチモン(III) (合成) を用いた. 又, OK_α 線強度の変動率は 5 回の測定で 1.09% であった.

この分析では, 酸素分析値の理想組成に対する相対誤差は五つの試料において, -4.42% から $+7.84\%$ であった.

1 緒 言

酸素は岩石, 鉱物の構成成分として最も重要な元素の一つであるにもかかわらず, 今までに適当な直接定量法が知られていないために, 通常は金属に対して化学量論的に存在すると仮定して求められている. XMA は金属, 岩石などの固体微小試料の分析には最も重要な装置であり, ベリリウムからウランまでのX線測定が可能である. しかし, OK_α 線はピークが $23.6 \text{ \AA}$ という長波長にあるため, 吸収効果は大きく, そのピークプロファイルはブロードであり, 更に分光結晶にも理想的なものが存在しない. 従って L/B 比も悪く, 定量分析は困難とされ, 通常用いられる補正法である Bence-Albee 法¹⁾ や Sweetman-Long 法²⁾ では前述のように金属に対して化学量論的に振り分けて酸素を求めている.

このような状況であるため XMA による酸素の直接

定量の報告は少なく, わずかに藤野ら³⁾, Love ら⁴⁾ によって 2 成分系酸化物の酸素の定量, 及びその検討がなされているにすぎない.

最近, 酸化物-硫化物がその特性によって注目されている. すなわち工業的けい光材料として $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} (: \text{Eu})$ などの希土類元素を含む 酸化物-硫化物が広く利用されている. 又, その置換体である LnBiO_2 (Ln: 希土類元素)⁵⁾ が合成され 構造解析が行われた. 天然の酸化物-硫化物としては従来, 紅安鉱 ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) が知られていたが, 著者の一人によってサラバウ鉱⁶⁾: $\text{CaSb}_{10}\text{O}_{18}\text{S}_6$ が加えられた. これらは O^{2-} と S^{2-} を同時に含むため陽イオンに対して当量の酸素が存在すると仮定することはできない. 従って酸素の直接定量が必要である. 又, 微小領域における O^{2-} と S^{2-} の偏在を調べるためには XMA による定量が必要である. ここでは, 天然及び著者の一人が合成した 酸化物-硫化物, アンチモンの複酸化物中の酸素の定量分析法, 及び他成分の定量分析法に

* 筑波大学化学系: 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

ついて検討した。そして、酸素のX線強度測定に、従来は試みられたことのないピーク面積法を用いてよい結果を得た。

2 実験及び装置

2.1 装置

測定に使用した XMA システムは日本電子製 JXA-50A 型 XMA, 及びエリオニクス社制御処理システム ACPS-XR から成っている。又、このシステムにはミニコンピューター: DEC 製 PDP 11/05 が用いられている。

2.2 実験条件

X線取り出し角は 35° , 加速電圧は 15 kV とした。サラバウ鉱, 紅安鉱の分析においては, 酸素以外の成分はピーク位置で 20 秒間, 又バックグラウンド位置で 5 秒間X線強度を測定した。ストロンチウムあるいはバリウムを含む 酸化物-硫化物の合成試料ではピーク位置で 50 秒間, バックグラウンド位置で 10 秒間の X 線強度の測定を行った。プローブ電流はファラデー・カップを用いて測定した結果, $0.013 \mu\text{A}$ から $0.017 \mu\text{A}$ であった。分光結晶はアンチモン, バリウム, 硫黄の測定にはペンタエリスリトール (PET) を, マンガン, 鉄の測定にはフッ化リチウム (LIF) を, 酸素の測定にはステアリン酸鉛 (Pb-STE) を, ストロンチウムの測定にはフタル酸水素ルビジウム (RAP) を用いた。

2.3 標準試料

アンチモンの標準試料には合成酸化アンチモン(III), 又は輝安鉱 (Sb_2S_3) を用いた。カルシウムにはけい灰石 (CaSiO_3), バリウムには重晶石 (BaSO_4), ストロンチウムには天青石 (SrSO_4), 硫黄には輝安鉱 (Sb_2S_3), 酸素には合成酸化アンチモン(III), 鉄には金属鉄 (4 nines), マンガンは金属マンガン (4 nines) を用いた。

2.4 操作

酸素以外の各元素はコンピューター操作により, 自動ピークサーチを行い, ピーク位置で 20 秒間, 又は 50 秒間X線強度を測定した。バックグラウンドはピーク位置よりローランド円上を $\pm 5 \text{ mm}$ (PET では $0.156 \text{ \AA}$, RAP では $0.466 \text{ \AA}$, LIF では $0.07196 \text{ \AA}$ である) X線分光器を移動し, その位置で 5 秒又は 10 秒間測定した。サラバウ鉱, 紅安鉱, 合成サラバウ鉱, 合成シャフジェライト, 合成 MnSbO_4 の酸素の測定では, X線分光器を一定間隔でシフトさせることにより $22.05 \text{ \AA}$ から $25.515 \text{ \AA}$ まで $0.035 \text{ \AA}$ 間隔で 100 点測定した。

時間は 1 点につき 5 秒である。又, バリウム, ストロンチウムを含む酸化物-硫化物の酸素の測定は $22.40 \text{ \AA}$ から $0.035 \text{ \AA}$ 間隔で $25.165 \text{ \AA}$ まで 80 点測定した。又, 酸素の $\text{K}\alpha$ 線の測定においては, 他元素の高次線の影響を除くために PHA を用いた。

3 補正

定量分析を行うための各元素のX線強度は酸素以外の元素ではピーク高さをを用い, 酸素は次に述べるようにピーク面積を用いた。すなわち, 2.4 操作で述べたように波長を変化させつつ X 線強度を測定し, プロファイルを書き (1 例としてサラバウ鉱の $\text{OK}\alpha$ の測定結果を Fig. 1 に示す), バックグラウンドの曲線を最小二乗法により定め, これより上のカウントを積算してX線強度とした。

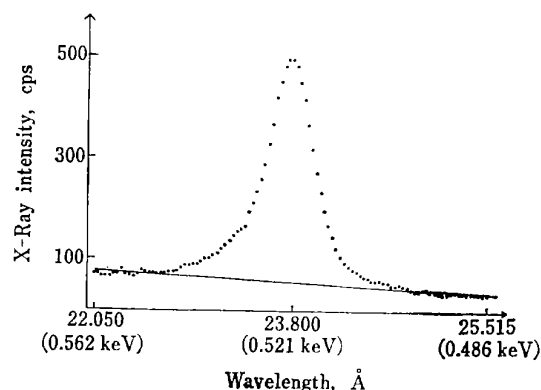


Fig. 1 Line profile of $\text{OK}\alpha$ (measured with pulse height analyser, sample: sarabauite $\text{CaSb}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_6$)

Full line: Background curve obtained by least square curve fitting method

又, 相対強度はプローブ電流による補正を考慮し次式により求めた。

$$K_{i^{\text{TK}}}^{\text{UK}} = \frac{I_i^{\text{UK}}}{I_i^{\text{ST}}} \cdot \frac{SF}{UF} \cdot C_i^{\text{ST}}$$

ただし, I_i^{ST} , I_i^{UK} は標準試料及び未知試料の元素 i の X 線強度, SF , UF はそれぞれ標準試料及び未知試料の測定時のプローブ電流値である。 C_i^{ST} は標準試料中の元素 i の重量濃度である。

又, 補正計算は以下に述べる ZAF 法を用い, 各々の補正項には以下の式を適用した。

3.1 原子番号効果

原子番号効果は侵入因子 P には Bishop-Springer⁵⁾ の式

$$\frac{1}{P_1} = \sum C_j E_i \frac{Z_j}{A_j} \ln \left(\frac{1.166 E_1}{11.5 Z_j} \right)$$

$$E_1 = (E_0 + E_c^i) / 2$$

を用いた。\$C_j\$, \$Z_j\$, \$A_j\$ は各々元素 \$j\$ の重量濃度, 原子番号, 原子量であり, \$E_0\$ は加速電圧, \$E_c^i\$ は元素 \$i\$ の臨界励起エネルギーである。

後方散乱因子 \$R\$ は Dumcumb の値⁸⁾ を用いた。又化合物に対しては加減性があるので

$$R = \sum C_j R_j$$

と表される。

3.2 吸収補正

吸収補正は Simple Philibert の式⁷⁾ を用いた。すなわち,

$$f(x)_1 = \frac{1+h}{\left\{1 + \left(\frac{x}{\sigma}\right)_1\right\} \left[1+h \left\{1 + \left(\frac{x}{\sigma}\right)_1\right\}\right]}$$

又, \$h\$ 及びレナード定数 \$\sigma\$ は Love ら⁹⁾ によるものを用いた。すなわち, \$h = 0.85 \sum C_j (A_j/Z_j^2)\$, \$\sigma = 6.8 \times 10^5 / (E_0^{1.80} - E_c^{1.86})\$, 又, \$x_{1j} = \text{cosec } \theta (\mu/\rho)_{1j}\$, \$x_1 = \sum C_i x_{1i}\$ である。質量吸収係数は \$OK_\alpha\$ 線に対するものを除き Heinrich¹⁰⁾ のものを用いた。\$OK_\alpha\$ 線に対しては Love¹¹⁾ 及び Henke¹²⁾ の値を使用した。

3.3 けい光補正

連続X線によるけい光効果は無視し, 特性X線によるけい光効果のみを考慮した。式は Casting-Reed の式⁵⁾ を用いた。

$$r_{1j} = C_j J(A) D \frac{(\mu/\rho)_{1j}}{(\mu/\rho)_{js}} \{g(x) + g(y)\}$$

ここで \$D = \{(U_j - 1)/(U_1 - 1)\}^{1.67}\$

$$x = \{(\mu/\rho)_{1s}/(\mu/\rho)_{js}\} \text{cosec } \theta$$

$$y = \sigma/(\mu/\rho)_j, \quad g(x) = \ln(1+x)/x$$

$$g(y) = \ln(1+y)/y \quad \text{である。}$$

3.4 総合補正

以上をまとめると次式が得られる。
すなわち,

$$C_i^{UK} = K_i^{UK} \left(\frac{P_i^{ST}}{P_i^{UK}} \cdot \frac{R_i^{ST}}{R_i^{UK}} \right) \left(\frac{f(x)_1^{ST}}{f(x)_1^{UK}} \right) \left(\frac{1+r_1^{ST}}{1+r_1^{UK}} \right)$$

計算は Tosback 5600 を使い \$C_1\$ が \$(C_1^{n+1} - C_1^n)/C_1^{n+1} \leq 1 \times 10^{-4}\$ になるまで繰り返し計算した。ただし, \$C_1^n\$

は \$n\$ 回計算を繰り返したときの \$C_1\$ の値である。

4 実験条件の検討

4.1 加速電圧及びプローブ電流

藤野ら³⁾ によれば \$OK_\alpha\$ 線の強度は化合物によって異なるが, 一般に加速電圧 (10~20) kV の間に最高値を示す。今回の研究では, 酸化アンチモン(III) は L/B 比の最大値を (12~15) kV の間に持つこと, 更に全元素の同時定量には 15 kV が望ましいことを考慮し, 15 kV を選んだ。又, 強度を増加させるために, \$OK_\alpha\$ 線の測定時にはプローブ電流は大きくした \$\{(0.017 \sim 0.024) \mu A\}\$。

4.2 分析線の検討

ストロンチウムの \$L_\alpha\$ 線はピークが 6.836 Å にあり, アンチモンの \$L_\alpha\$ 線 (3.43941 Å) の 2 次線の影響を受ける。例えば, ストロンチウムを含まないバリウムの酸化物-硫化物はストロンチウムのピーク位置で約 180 cps (0.0136 \$\mu A\$) の強度を示す。この影響を除くために PHA を使用した。その条件は gain : 16 \$\times\$ 4, window : 1.5 V, lower level 3.4 V である。

又, 酸素はピーク面積を強度としているために他元素の高次線の影響を受けやすい。1 例として紅安鉱 (\$Sb_2S_2O\$) の \$K_\alpha\$ 線のプロファイルを図 2 に示す。プロファイル A は明らかに他元素の高次線の影響を受けていると思われる。プロファイル B は PHA を用いたときのもので (条件: gain 約 16 \$\times\$ 7.5, window 約 3 V, low level 約 1 V) 高次線の影響が除かれている。

又, アンチモンは M 線のピークを 28.88 Å に持つ。そのエネルギーは 0.429 keV であり, 酸素の \$K_\alpha\$ 線の

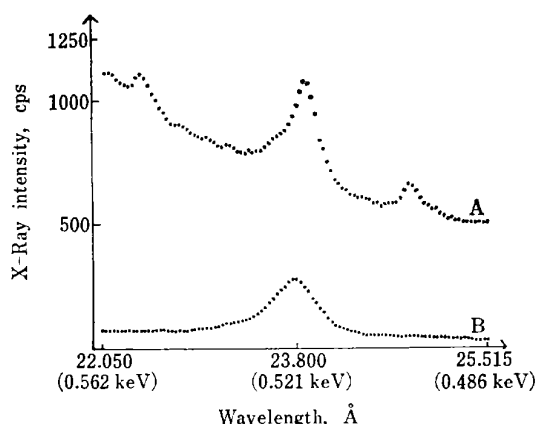


Fig. 2 Line profile of \$OK_\alpha\$ (sample : kermesite \$Sb_2S_2O\$)

A : Measured without pulse height analyzer; B : Measured with pulse height analyzer

0.525 keV と極めて近く, PHA を用いても分離しがたいと考えられる. 従って, 酸素の定量に SbM 線の影響が懸念されるが, 実際に酸素分析の条件で硫化アンチモン(III) の OK_{α} の位置の強度を測定した結果, アンチモンの M 線はこの定量法では考慮する必要はなかった.

4.3 吸収補正式の検討

酸素の定量では吸収効果の影響が大きく, その補正が問題とされる. ここでは一般に用いられる Simple Philibert の式を用いた. レナード定数 σ , 及び h については種々の値があるが普通は Heinrich の値⁹⁾ が使用されている. しかし Love ら⁹⁾ は 1975 年に新しい σ , h について報告している. この両者をサラバウ鉱, 紅安鉱, 合成シャファージカイトなどに適用して比較したが, その差はほとんどなかったので今回の定量では Love による値⁹⁾ を用いた. 又, OK_{α} 線に対する質量吸収係数については種々の数値が報告されている. ここでは最も

よく用いられる Love 及び Henke の値を使用した.

5 結果及び考察

紅安鉱, サラバウ鉱 (天然, 合成), 合成シャファージカイト, 合成 $MnSb_2O_4$ の分析値を Table 1 に示す. ここで相対強度は 5 回の測定の平均値である. ただし, 合成シャファージカイト, $MnSb_2O_4$ では 4 回, 又酸素は 5 回測定し最大, 最小値を除いた 3 回の平均値を採用した. これより酸素を理想式に合わせて組成式を求めると, 紅安鉱: $Sb_{1.94}S_{1.95}O$, サラバウ鉱: $Ca_{0.94}Sb_{9.85}O_{16}S_{5.71}$, 合成サラバウ鉱: $Ca_{0.97}Sb_{10.27}O_{10}S_{6.15}$, 合成シャファージカイト: $Fe_{0.87}Sb_{1.90}O_4$, 合成 $MnSb_2O_4$: $Mn_{1.06}Sb_{2.10}O_4$ が得られた. 又, このときの変動率は Table 2 に示したが, この分析では酸素では試料状態を反映し, 試料が大きいときは変動率は小さかった. 例えば, 標準試料に用いた合成酸化アンチモン(III) では 5 回の測定の変動率は 1.09% 以下であった. 又, 電量

Table 1 Analytical results

Sample	Element	Relative intensity (%)	Concentration (wt.%)	Concentration (wt.% theoretical)†	Relative error (%)	c.v.% (n)
Kermesite	O	3.58	5.08	4.94	+2.83	7.13 (3)
	S	19.58	19.82	19.82	± 0.00	2.00 (5)
	Sb	76.15	74.85	75.24	-0.52	0.53 (5)
	total	99.31	99.76	100.00		
Sarabauite	O	7.43	10.13	9.94	+1.91	3.55 (3)
	S	11.29	11.59	11.95	-3.01	4.39 (5)
	Ca	2.85	2.38	2.49	-4.42	1.98 (5)
	Sb	73.44	75.93	75.62	+0.41	1.11 (5)
Synthetic sarabauite	O	7.09	9.72		-2.21	5.69 (3)
	S	11.69	11.98		+0.25	2.01 (5)
	Ca	2.83	2.36		-5.52	0.70 (5)
	Sb	73.51	75.99		+0.25	0.47 (5)
Synthetic schafarikite	O	18.29	18.99	17.61	+7.84	3.66 (3)
	Fe	13.99	14.48	15.37	-5.79	7.97 (3)
	Sb	66.72	68.61	67.02	+2.37	1.43 (3)
	total	99.00	102.08	100.00		
Synthetic $MnSb_2O_4$	O	16.66	16.88	17.66	-4.42	1.07 (3)
	Mn	14.24	15.32	15.16	+1.06	0.70 (4)
	Sb	66.29	67.34	67.18	+0.24	0.07 (4)
	total	97.19	99.54	100.00		

† Calculated from ideal formulae

Table 2 Analytical results of synthetic oxide-sulfides

Sample	Element	Relative intensity (%)	Concentration (wt.%)	Atomic ratio	Charge balance	c.v.% (n)
(1) Ba-Sb-O-S (blackish brown)	O	4.01	5.53	6.03	-12.06	3.17 (3)
	S	17.19	17.46	9.61	-19.02	0.80 (5)
	Sb	67.84	69.71	10.00	+30.00	2.04 (5)
	Ba	6.87	7.41	0.94	+1.88	6.18 (5)
(2) Ba-Sb-O-S (reddish orange)	O	7.74	9.69	14.70	-29.40	0.75 (3)
	S	11.05	11.42	8.65	-17.30	2.83 (10)
	Sb	68.69	70.21	14.00	+42.00	1.81 (10)
	Ba	10.08	10.99	1.94	+3.88	2.27 (10)
(3) Sr-Sb-O-S (black)	O	4.06	6.09	6.45	-12.9	1.12 (3)
	S	18.03	18.91	10.00	-20.00	2.80 (5)
	Sr	3.42	3.96	0.77	+1.54	3.07 (5)
	Sb	68.00	71.80	10.00	+30.00	1.48 (5)
	O	93.78	100.76			
	S					
	Sr					
	Sb					

Sb=10 for samples (1) and (3), Sb=14 for sample (2)

法¹³⁾による酸素の定量値(星薬科大学今枝研究室)は天然サラバウ鉱 10.23%; 合成サラバウ鉱 9.93% であり, Table 1 の値はこの値とよく一致している。

6 未知試料への適用

この方法を組成が未知である合成のバリウム又はストロンチウムとアンチモンを含む酸化物-硫化物¹⁴⁾に適用した。その結果を Table 2 に示す。これより電荷のつり合いを考慮し, アンチモンを基準として組成式を求めると ① 黒色単斜晶系 C_2/C のバリウムとアンチモンの酸化物-硫化物は $BaSb_{10}O_6S_{10}$, ② 赤色三斜晶系のバリウムとアンチモンの酸化物-硫化物は $Ba_2Sb_{14}O_{14}S_9$, ③ 黒色単斜晶系のストロンチウムとアンチモンの酸化物-硫化物は $SrSb_{10}O_6S_{10}$ が得られた。この実験式を用いて②の赤色化合物の密度を求めると 5.38 g/cm^3 となり実測値 5.4 g/cm^3 とよく一致した。

7 結 語

酸素と硫黄の両者を含むアンチモンの酸化物-硫化物を XMA により定量分析することに成功した。そして次のことが明らかになった。

(1) 酸素は分光結晶 (Pb-STE) を一定間隔ごとに移動させ, 各点で X 線強度を測定し, バックグラウンドを最小二乗法により定め, それより上のカウントを積算して酸素の強度とするピーク面積法によっても定量は可能である。

(2) アンチモン, 硫黄は通常どおりピークハイト法を強度としてよい結果が得られた。

(3) プローブ電流による補正を行い, 求めた相対強度に吸収補正 (Simple Philibert の式), 原子番号補正 (Bishop-Springer の式), けい光補正 (Casting-Reed の式) を行う。

(4) この方法による酸素の定量値の理想組成による計算値からのずれは -4.42% から $+7.84\%$ (5 試料), 又, アンチモンは -0.52% から $+2.37\%$ (5 試料) であった。

終わりに, 本研究を行うに当たり御助言をいただいた筑波大学分析 センター 西田憲正氏に深く感謝します。又, 合成及び天然のサラバウ鉱の酸素の化学分析をしてくださった星薬科大学今枝一男教授に御礼申し上げます。又, XMA 全般にわたって御助言をいただいたエリオックス社奥寺 智氏に感謝します。

(1978 年 10 月, 本会第 27 年会において一部発表)

文 献

1) A. E. Bence, A. L. Albee : *J. Geol.*, **76**, 382

- (1968).
- 2) T. R. Sweatman, J. V. P. Long : *J. Petrol.*, **332** (1969).
- 3) T. Shiraiwa, N. Fujino : *Jap. Appl. Phys.*, **9**, 976 (1970).
- 4) G. Love, M. G. C. Cox, V. D. Scott : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **7**, 2142 (1974).
- 5) M. P. Pardo, R. Ceolin, M. Micheline : *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 283 (1976).
- 6) I. Nakai : *Amer. Mineral.*, **63**, 715 (1978).
- 7) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄 : “X線マイクロアナライザー”, p. 164 (1977), (日刊工業新聞社).
- 8) K. F. J. Heinrich, ed. : “Quantitative Electron Probe Microanalysis”, p. 133 (1968), (N. B. S. Special Publication).
- 9) G. Love, M. G. C. Cox, V. D. Scott : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **8**, 1686 (1975).
- 10) K. F. J. Heinrich : “The Electron Microprobe Analysis”, p. 296 (1966), (John Wiley & Sons, New York).
- 11) G. Love, M. G. C. Cox, V. D. Scott : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **7**, 2131 (1974).
- 12) B. L. Henke, E. Ebsu : “Advances in X-ray Analysis”, **17**, 150 (1974), (Prenum, New York).
- 13) 栗木武男, 谷口英一, 大沢敬子, 今枝一男 : 分化, **26**, 567 (1977).
- 14) K. Nagashima, M. Ogino, I. Nakai : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1761 (1978).

☆

Direct determination of oxygen in oxide-sulfides and double oxides of antimony by X-ray microanalyzer. Sigeo TANUMA and Kozo NAGASHIMA (Department of Chemistry, The University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki)

In X-ray microanalysis, direct determination of oxygen content is inevitable for the oxide-sulfide samples which contain both O^{2-} and S^{2-} not in the form of So_4^{2-} group but at the equivalent or the similar sites. X-Ray intensity was measured as the peak area of the oxygen K_{α} . For antimony, sulfur, calcium, manganese and iron the peak height was directly measured as their X-ray intensities. The ZAF correction was made for all the data obtained. The standard materials were Sb_2O_3 (synthetic) for oxygen and antimony, Sb_2S_3 (stibnite) for sulfur and antimony, $CaSiO_3$ (wollastonite) for calcium, Mn (metal) for manganese, and Fe (metal) for iron. Experimental results and the ideal formulas in the parenthesis are as follows; kermesite : $Sb_{1.94}S_{1.95}O$ (Sb_2S_2O), sarabauite : $Ca_{0.94}Sb_{0.85}O_{10}S_{5.71}$ ($CaSb_{10}O_{10}S_6$), synthetic sarabauite : $Ca_{0.97}Sb_{10.27}O_{10}S_{6.15}$, synthetic schafarzikite : $Fe_{0.87}Sb_{1.90}O_4(FeSb_2O_4)$, synthetic manganese antimony oxide : $Mn_{1.06}Sb_{2.10}O_4(MnSb_2O_4)$. The relative error of oxygen content between the experimental and the theoretical results ranges from -4.42% to 7.84% . The coefficient of variation of the intensity of oxygen K_{α} in Sb_2O_3 , used as a standard, was less than 1.09% .

(Received Dec. 11, 1978)

Keywords

Oxide-sulfide

Oxygen determination

X-Ray microanalysis

アセチルアセトンデマスキング剤とする水中フッ素の直接定量

橋谷 博[®], 吉田 秀世, 安達 武雄^{*}

(1979 年 5 月 19 日受理)

アセチルアセトンがアルミニウムと無色の安定なキレートを生成することに着目し、これをデマスキング剤として水中フッ素の直接定量を試みた。

アセチルアセトンは、アルミニウムと錯陰イオンを形成しているフッ素のデマスキングのみならず、ランタン-アリザリンコンプレクソン（以下 ALC と略記）光度法で ALC キレート生成のため見掛け上の負誤差を与えるアルミニウムや正誤差を与える鉄の影響の抑制にも有効であった。又、フッ素イオン電極を用いる電位差法にも有用であった。

試料を採取時に pH 12 とし、数時間後に上澄液につき定量を行えば、一般的な水については分離を行うことなく直接適用することができる。

1 緒 言

ランタン-ALC キレートを用いるフッ素の光度定量法¹⁾は、可溶性試薬（ドータイト・アルフッソン）の開発により簡便化され²⁾、イオン選択性電極が用いられる今日でも捨て難い利点がある。

この光度法はランタン-ALC キレートが pH 5 付近でフッ素と複合錯体を生成し吸収が長波長側へ移行することを利用したものであるが、他金属が存在すると、これらとフッ素あるいは ALC との間に副反応が起こる³⁾。

多くの元素が正誤差を与える中でアルミニウムは負誤差を与え、その影響は数 μg の存在も許されないほど大きい。負誤差を与える要因の一つはアルミニウム-ALC キレートの特異な吸収に基づく見掛け上のものであり、もう一つは溶液中のフッ素の存在状態に基づくものである。アルミニウムが存在すればフッ素はこれと安定な錯陰イオンを形成しており、そのままでは全フッ素を定量することはできない^{4)~7)}。自然水や排水、廃水は鉄とともにアルミニウムを含むことが多い。従って、定量に先立ち蒸留、沈殿⁴⁾⁶⁾、溶媒抽出⁵⁾などの手段でアルミニウムなどを除かねばならず¹⁾、前記の簡易光度法²⁾を採

用している JIS 工場排水試験方法⁸⁾でも蒸留分離している。

環境試料分析法は、その性格上簡便、迅速であることが望ましく、クエン酸塩を加えてイオン選択性電極により直接定量する試み⁹⁾もある。著者らはアセチルアセトンがアルミニウムと無色の安定なキレートを生成すること¹⁰⁾に着目し、これを用いて水中フッ素の直接定量を試みた。

2 試薬及び装置

標準フッ素溶液：フッ化ナトリウム 2.21 g を水に溶かして正しく 1 l とした。この溶液の 1 ml はフッ素 1 mg を含み、これを適宜水で希釈して用いた。

ランタン-ALC 溶液：ドータイト・アルフッソン 5.0 g を水に溶かして 100 ml とした。

アセチルアセトン：JIS K 8029 特級相当品

緩衝液 (pH 5.0)：2 M 酢酸ナトリウム溶液 500 ml に酢酸を加えて pH 5.0 とし、水で 1 l とした。

クエン酸ナトリウム溶液 (1 M)：クエン酸ナトリウム二水和物 294 g/l

分光光度計：島津ダブルビーム UV 210 型、1 cm セル

pH メーター：日立-堀場 M7 型、ガラス電極

電位差測定装置：東芝-ベックマン拡大目盛り付き pH メーター、同フッ化物イオン選択性電極 No. 39600

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村