

ノ ー ト

キシレノールオレンジによる地質試料
中の微量ジルコニウムの吸光光度定量

岡井 貴司*

(1988 年 6 月 29 日受理)

1 緒 言

キシレノールオレンジ (XO) を発色試薬とする Zr の吸光光度法¹⁾²⁾は、比較的感度が高く、しかも選択性に優れているためアルミニウム合金³⁾、鋼⁴⁾、高温合金⁵⁾、高アルミナ質窯業原料⁶⁾などの分析法として用いられている。岩石試料に関しては、Jeffery⁷⁾及び Voldet⁸⁾の報告があるためこの方法で各種地質試料中 Zr の定量を検討した。その結果、試料の前処理や共存成分の妨害の除去に関して改良すべき点が明らかとなり、特に Fe(III) に対する還元剤の選定に関して、これらの報告で用いられているアスコルビン酸の塩酸酸性での使用に問題があったため検討した。本法によれば、各種地質試料中の Zr が正確に、しかも 10 試料について 5 時間以内に定量できる方法を確認したので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

ジルコニウム標準原液 (0.1 mg Zr/ml) : 酸化ジルコニウム (レアメタリック製, 99.99%) を 1100 °C で約 1 時間加熱後放冷し、その 67.5 mg を白金のつぼを用いて二硫酸カリウム 2 g と融解した。放冷後、濃硫酸約 5 ml と水約 45 ml で加温溶解し、水で 500 ml とした。使用の際には、希塩酸 (約 0.5 M) で希釈した。

XO 溶液 (0.1 w/v%) : ドータイト XO (同仁化学製) 1 g を水に溶かして 1 l として冷蔵庫中 (5 °C) に保存し、2 週間を経過したものは使用しないこととした。

塩化アルミニウム溶液 (25 mg Al/ml) : 特級無水塩化アルミニウム 123.5 g を水に溶かして 1 l とした。

塩化ヒドラジニウム溶液 (15 w/v%) : 塩化ヒドラジニウム (和光純薬工業製) 150 g を水に溶かして 1 l とした。その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

吸光度の測定には平間製 6C 型を用いた。光路長 1 cm

のガラスセルを使用し、535 nm で測定した。

2.2 定量方法

粉末試料 0.1~0.2 g を白金皿 (90 番) に量り取り、硝酸 2 ml, フッ化水素酸 5 ml, 過塩素酸 5 ml を加え、砂浴上で加熱分解し、蒸発乾固する。放冷後、炭酸ナトリウム 2 g とホウ酸 0.3 g を加えて混合し、約 1000 °C で約 10 分間加熱して融解する。放冷後、塩酸 (1+1) 17 ml を加えて加温溶解する。メスフラスコ (50 ml) に移し入れ、水で定容として試料溶液とする。

上記試料溶液の一定量 (通常 15 ml) をメスフラスコ (50 ml) に分取し、塩化アルミニウム溶液 8 ml, 塩化ヒドラジニウム溶液 5 ml を加えて沸騰水中で約 15 分間加温する。水流冷却後、XO 溶液 5 ml を加え、水で定容とする。試薬から試験溶液を対照液として吸光度を測定し、並行操作で作成した検量線より含有量を求める。

Zr 標準原液を希釈し、Zr 0~40 µg を段階的にメスフラスコ (50 ml) に分取し、試薬から試験溶液の一定量 (通常 15 ml) を加える。以下試料と同様の操作を行い、検量線を作成する。

3 結果及び考察

3.1 共存成分の影響

キシレノールオレンジを用いる Zr の吸光光度測定における酸としては、硫酸¹⁾⁴⁾、過塩素酸²⁾³⁾⁵⁾、塩酸^{6)~8)}のいずれでも差し支えないが、硫酸は他のものに比べて発色の安定域が狭い¹⁾。又、融解試料の溶解操作は硫酸、過塩素酸に比べて塩酸のほうが簡単であるため希塩酸溶液を用いることとした。文献^{1)~8)}を参考にして以下に述べる検討を行い、2.2 の定量方法を定めた。

地質試料に含有される各種成分と試料処理に用いる試薬などの影響を明らかにするため、Zr 37 µg, 塩酸 (1+1) 6 ml をメスフラスコ (50 ml) に分取し、これに共存イオンの種類と濃度を変えて個別に添加し、XO 溶液 5 ml を加えて発色させて Zr を定量した結果を Table 1 に示した。Si(IV), F(I) が負の誤差を、Al(III), Fe(III), Na(I) が正の誤差を与えている。これらのうち低濃度の Al(III), Na(I) は影響しないので、試料中に含有される程度の量については考慮する必要はない。しかし、分析操作段階で使用する試薬に由来する部分については検量線用の溶液にも同量添加して補正する必要がある。Si(IV) は、試料をフッ化水素酸で処理して除去することにした。フッ素の影響は、Al の添加で抑制できるとされている⁴⁾⁹⁾ので検討した結果、Al 200 mg の添加で F(I) 200 µg の影響は無視できる程度に減少し

* 工業技術院地質調査所 : 305 茨城県つくば市東 1-1-3

Table 1 Effect of foreign ions on determination of Zr^{a)}

Ion	Added/mg	Added as	Zr found/ μ g	Rel. error, %
Si ⁴⁺	2.4	Na ₂ SiO ₃	37.0	0
	4.8		36.5	-1
	19.2		34.8	-6
Ti ⁴⁺	3	TiCl ₄	37.0	0
Al ³⁺	20	AlCl ₃	37.0	0
	200		38.0	+3
Fe ³⁺	5	FeCl ₃	39.4	+6
	10		41.7	+13
Mn ²⁺	0.8	MnCl ₂	37.0	0
Mg ²⁺	30	MgCl ₂	37.1	0
Ca ²⁺	30	CaCl ₂	37.1	0
K ⁺	500	KCl	36.9	0
Na ⁺	100	NaCl	37.1	0
	1000		39.0	+5
Pt ⁴⁺	2	H ₂ PtCl ₆	37.0	0
	5		37.3	+1
PO ₄ ³⁻	1.3	KH ₂ PO ₄	36.9	0
F ⁻	0.02	NaF	21.5	-26, 0 ^{b)}
	0.1		6.4	-53, -1 ^{b)}
	0.2		2.2	-58, -3 ^{b)}
BO ₃ ³⁻	500	H ₃ BO ₃	37.1	0

a) Zr taken : 37.0 μ g; b) 200 mg of Al(III) was added.

た (Table 1).

3.2 還元剤による Fe(III) の妨害除去

Fe(III) に対する還元剤としては、アスコルビン酸^{1)7)~9)} が最も広く使用されており、アスコルビン酸溶液 (5%) 2 ml を加えたところ、Fe(III) による正の誤差は消失したが、逆に負の誤差が認められた。そこでアスコルビン酸量を 5 ml に増加させたが負の誤差がわずかに小さくなるのみであった (Table 2)。本法と同様に希塩酸溶液で測定している Jeffery⁷⁾ 及び Voldet⁹⁾ の報告で Fe(III) をアスコルビン酸で還元した場合の影響が報告されていないのは、試料の酸分解で硫酸を使用しているためと思われる。本実験で試料溶液中に硫酸 (1 + 1) 0.1 ml を添加して測定したが、Fe(III) 10 mg の

影響は -10% 程度にしか減少しなかった。そこで他の還元剤として、塩酸ヒドロキシルアミン及び塩化ヒドラジニウムについて検討した結果、塩化ヒドラジニウム溶液 (15%) 5 ml を添加し、沸騰水中で加温することにより Fe(III) 20 mg までの影響は無視できる (Table 2)。

3.3 岩石試料の処理法

岩石中の Zr は、酸に難溶性のジルコン (ZrSiO₄) などの、鉱物として含有される場合があり、アルカリ融解

Table 2 Comparison of reducing agents for the reduction of Fe(III) to Fe(II)

Fe(III) added/mg	Relative error, %			
	Ascorbic acid ^{a)}		NH ₂ OH· HCl ^{b)}	N ₂ H ₆ Cl ₂ ^{b)}
	2 ml	5 ml		
0	0	0	0	0
1	-8	-5	+1	0
5	-34	-22	+2	0
10	-47	-40	+4	0
20	-53	-50	+7	+1

Zr taken : 37.0 μ g; a) 5%; b) 15%, 5 ml

Table 3 Comparison of dissolution method for eight geological reference samples

Sample	Zr, ppm ^{a)}	
	Without alkali fusion ^{b)}	With alkali fusion ^{c)}
JA-1 (Andesite)	85 ± 2	90 ± 3
JB-1a (Basalt)	145 ± 3	151 ± 3
JR-1 (Rhyolite)	103 ± 5	102 ± 2
JG-2 (Granite)	86 ± 6	111 ± 2
JG-3 (Granodiorite)	26 ± 2	138 ± 4
NBS-97a (Clay)	234 ± 27	486 ± 10
GXR-4 (Copper ore)	52 ± 6	276 ± 8
GXR-5 (Soil)	102 ± 6	153 ± 7

a) average value of 3 to 5 determinations with standard deviation. b) samples were decomposed with a mixture of HNO₃, HClO₄ and HF. c) decomposed samples were fused with Na₂CO₃ and H₃BO₃.

Table 4 Analytical results for Zr in sixteen geological reference samples in ppm and comparison with other methods

Sample	This work ^{a)}	Other methods	
		ICP-AES ¹⁰⁾	Compiled V. ^{11) 12)}
JA-1 (Andesite)	90±3	83.8	90, 87
JA-2 (Andesite)	114±2	120	—, 119
JA-3 (Andesite)	123±2	—	—, 123
JB-1 (Basalt)	149±3	151	153, 143
JB-1a (Basalt)	151±3	153	—, 144
JB-2 (Basalt)	55±3	52.8	50, 52
JB-3 (Basalt)	103±2	—	—, 99.4
JG-1 (Granodiorite)	113±3	30.5	111, 108
JG-1a (Granodiorite)	115±2	—	—, 115
JG-2 (Granite)	111±2	—	—, 97
JG-3 (Granodiorite)	138±4	—	—, 137
JR-1 (Rhyolite)	102±2	93.4	101, 102
NBS-97a (Clay)	486±10	—	470, —
SO-1 (Soil)	84±3	—	81, —
GXR-4 (Copper ore)	276±8	—	188, —
GXR-5 (Soil)	153±7	—	153, —

a) Averaged value of 3 to 5 determinations with standard deviation.

を併用する試料処理が適当と思われる。しかし、アルカリ融解を併用せずにフッ化水素酸と他の無機酸との混酸を用いる操作の簡単な試料処理方法も報告されている⁸⁾¹⁰⁾。そこで混酸分解法がどのような地質試料に適用できるか検討を行った。

各種試料 0.2 g に硝酸 2 ml, フッ化水素酸 5 ml, 過塩素酸 5 ml を加えて加熱分解し、蒸発乾固した。塩酸 (1+1) 10 ml を加えて加温溶解し、これを水で希釈して試料溶液 (50 ml) とし、以下 2.2 の方法で Zr を定量した。その結果、安山岩、玄武岩、流紋岩については、アルカリ融解を併用した 2.2 の方法と同じかそれより数%程度低いが、花こう岩、花こうせん緑岩、粘土、銅鉱石、土壌については、-23% 以上の低値を与える (Table 3)。従って、本研究ではいずれの試料もアルカリ融解を併用して処理することにした。

3.4 定量結果

各種地質試料中の Zr を 2.2 の方法に従い定量した。結果を文献値と比較して Table 4 に示した。

ICP-AES¹⁰⁾ の値は、試料処理が混酸分解法であるため JG-1 (花こうせん緑岩) についての値が本法及び他の文献値¹¹⁾¹²⁾に比べて著しく低い。又 GXR-4 について、文献値¹¹⁾が本法に比べてかなり低いのは文献値の基礎データに混酸分解法の値が多数採用されているためと考えられる (Table 3)。その他の試料の分析値はほぼ良好な一致を示しており、本法が各種地質試料中の Zr の定量法として十分利用できると思われる。

終わりに、本研究を行うに当たりご指導をいただいた本研究所寺島 滋技官並びに元本研究所藤貫 正氏に深く感謝の意を表します。

(1986 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 35 年会において一部発表)

文 献

- 1) K. L. Cheng : *Talanta*, **2**, 61 (1959).
- 2) K. L. Cheng : *Talanta*, **2**, 266 (1959).
- 3) JIS H 1363, アルミニウム合金中のジルコニウム定量方法 (1971).
- 4) JIS G 1232, 鋼中のジルコニウム定量方法 (1980).
- 5) T. R. Dulski : *Talanta*, **29**, 467 (1982).
- 6) JCRS-103, 高アルミナ質窯業原料の分析方法 (1984).
- 7) P. G. Jeffery : "Chemical Methods of Rock Analysis", p. 483 (1970), (Pergamon Press, Oxford).
- 8) P. Voldet : *Geostand. Newsl.*, **5**, 65 (1981).
- 9) 石渡名澄 : 分析化学, **11**, 1283 (1962).
- 10) 田切美智雄, 藤縄明彦 : 岩鉱, **83**, 102 (1988).
- 11) K. Govindaraju : *Geostand. Newsl.*, Special Issue, **8**, 1 (1984).
- 12) A. Ando, N. Mita, S. Terashima : *Geostand. Newsl.*, **11**, 159 (1987).

☆

Spectrophotometric determination of zirconium in geological materials with Xylenol Orange.
Takashi OKAI (Geological Survey of Japan, 1-1-3, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

A rapid and accurate method for the determination of Zr in geological materials is presented. The interference of F⁻ was reduced by masking with Al³⁺, and Fe³⁺ was reduced to Fe²⁺ with hydrazinium dichloride. A sample (0.2 g) was decomposed with a

mixture of HNO_3 , HClO_4 and HF , and the solution was evaporated to dryness. Then the dried sample was fused with a mixture of 2 g Na_2CO_3 and 0.3 g H_3BO_3 , and the melt was dissolved in 17 ml of HCl (1+1), and it was diluted to 50 ml with water. Fifteen ml portion of the sample solution was transferred to a 50 ml volumetric flask. To it, 8 ml of Al chloride solution (Al^{3+} 25 mg/ml) and 5 ml of hydrazinium dichloride solution (15 w/v%) was added. The solution was heated in boiling water for 15 min. After cooling, 5 ml of Xylenol Orange solution (0.1 w/v%) was added and diluted up to the mark with water. Absorbance was measured at 535 nm. Ten samples could be analyzed in 5 h. This method was satisfactorily applied to a variety of geological reference materials.

(Received June 29, 1988)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of Zr with Xylenol Orange; geological reference materials; reduction of Fe(III) with hydrazinium dichloride.

マグネシウムのフレイム原子吸光分析における塩化ラウリルピリジニウムの添加効果

高橋 真理, 滝山 一善^{①*}

(1988 年 6 月 27 日受理)

1 緒 言

Mg は一般に 効率よくフレイム AAS が適用できる元素とされている¹⁾が, 試料溶液中に共存する Ca^{2+} はわずかに正の干渉を示し, SiO_3^{2-} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , SeO_3^{2-} , WO_4^{2-} などが負の干渉を示すと言われている^{1)~9)}. 著者らは従来から Ca や Al に対して表面活性剤¹⁰⁾やアミン¹¹⁾を試料溶液に加えて共存物質の干渉を除き, 特に食品を試料として感度良く分析している. 今回は食品中の Mg を空気-アセチレンフレイム AAS で測定するために塩化ラウリルピリジニウム (LPC) を添加すると妨害イオンの干渉を除き, 効率よく測定できることが分かったので報告する.

* 武庫川女子大学家政学部 : 663 兵庫県西宮市池開町 6-46

2 実 験

2.1 試 薬

マグネシウム溶液: 約 0.5 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) の塩化マグネシウム溶液を作製し, EDTA 滴定で正確な濃度を求めた後 0.100 M 溶液とした. 使用時に適宜希釈した.

LPC 溶液: 0.30 M の溶液を作製した.

2.2 測定条件

AAS は, 日本ジャーレル・アッシュ製原子吸光/炎光共用分光分析装置 AA-1, MARK II 型を使用し, 波長 285.2 nm, アセチレン流量 $2.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, 圧力 0.4 kg cm^{-2} , 空気流量 $8.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, 圧力 2.0 kg cm^{-2} の条件で行った.

3 結果及び考察

3.1 マグネシウムの吸光度に対する LPC の効果

$1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の Mg 溶液 1 cm^3 に LPC を最終的に $0 \sim 9 \times 10^{-2} \text{ M}$ となるように加え水で全量 20 cm^3 とした後 Mg の AAS を行った. 結果を Fig. 1 に示す. LPC のミセル形成臨界濃度 (CMC) は 25°C で 0.015 M であり¹²⁾, Mg の吸光度の増大はその付近で認められた. 表面活性剤の AAS に対する増感効果については, その CMC 付近で表面張力の低下, 吸い上げ量の増大などが起こって吸光度の上昇に寄与していることは著者の一人が既に発表しているとおりである. LPC 溶液の場合には, 5 cm^3 の吸い上げ時間が LPC を含まない試料溶液の場合 49.3 秒に対して, LPC を含む場合 47.8 秒となり, これが増感効果となって現れているものと思われる. 更に Al の AAS に対するアミン類の増感効果と同様の還元効果が Mg の AAS にも現れるものと思われる¹¹⁾. すなわちフレイム中に生成する CN ラジカルによるものと同様な効果が LPC でも

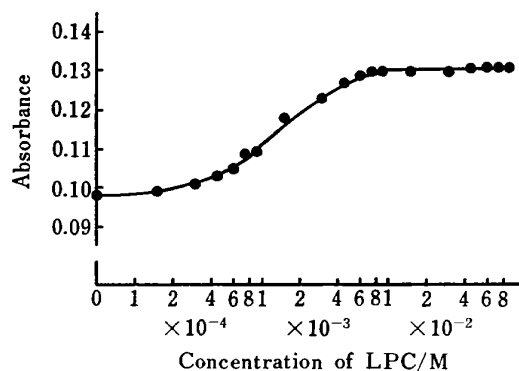


Fig. 1 Effect of LPC on atomic absorption of Mg