The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 52, No. 7, pp. 527–532 (2003)
© 2003 The Japan Society for Analytical Chemistry

技術論文

酸分解/フローインジェクション分析法によるケイ酸塩副成分の定量

飯田 広恵[1], 内田 哲男®[1], 湯地 昭夫[1], 小西 美和[1],
伊藤 聡美[1], 磯山 博文[2]

Determination of minor constituents in silicates by an acid digestion/ flow injection method

Hiroe IIDA[1], Tetsuo UCHIDA[1], Akio YUCHI[1], Miwa KONISHI[1],
Satomi ITO[1] and Hirofumi ISOYAMA[2]

[1] Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555
[2] Toki Municipal Institute of Ceramics, Hida-cho, Toki-shi, Gifu 509-5403

(Received 20 December 2002, Accepted 17 March 2003)

Minor constituents of TiO_2, MnO and P_2O_5 in standard silicates were determined sequentially using a single acid decomposed sample solution by FIA. The FIA system simply consisted of 2 streams without heating, common to all constituents. The residual F in the sample solution changed from 20 to 140 mM, proportional to the sum of the coexisting Al, Fe, Mg and Ca. The TiO_2-H_2O_2 complex was measured in 1 M $HClO_4$ and 0.2 M H_3BO_3, eliminating Fe and F interferences, respectively. Mn(II) was oxidized rapidly by $NaIO_4$ in the presence of MnO_4^- as an autocatalyzer in 0.2 M H_3PO_4. P_2O_5 was measured by the "Micell-molybdenum yellow method" using Triton X-100 to improve the sensitivity and to avoid F interference. The obtained analytical results were reproducible and agreed fairly well with those by batch and ICP-AES methods and with the certified values. The proposed sample decomposition was carried out for 10 samples/3 h in parallel.

Keywords : silicate; FIA; TiO_2; MnO; P_2O_5.

1 緒　　言

ケイ酸塩副成分をフローインジェクション分析（FIA）法により定量する際，試料の分解・溶液化の前処理にメタホウ酸リチウム融解法が用いられてきた[1]．しかし，融解法は白金るつぼを使用するため，多数試料の並列処理には不向きである．一方，テフロン容器を用いたフッ化水素酸-無機酸による酸分解法は簡便であるが，試料溶液中にフッ化物イオンが残存し，チタンとリンの吸光光度定量を妨害するおそれがあった．

アルカリ融解後の試料溶液からチタン(IV) のFIA定量には感度と選択性が高いジアンチピリルメタンが用いられるが[1]，ケイ酸塩中に高濃度で含有される鉄(III) をアスコルビン酸で還元する必要があった．同様にマンガン(II) は高感度なホルムアルドキシム法により定量されるが，鉄の妨害はマスクできないので，その予備分離が必要であった[1]．更にリンは一般的にモリブデンブルー法により定量されるが，アスコルビン酸添加と発色促進のため加熱及び酒石酸によるケイ素のマスクを必要とした[1)2)]．いずれの定量法も妨害成分の分離又はマスクが必須のため煩雑である．

本研究では，多数試料の並列処理が可能であるフッ化水素酸-無機酸分解後蒸発乾固して得られる単一試料溶液から，二酸化チタンを過酸化水素法，酸化マンガンを過マン

[1] 名古屋工業大学応用化学科：466-8555　愛知県名古屋市昭和区御器所町
[2] 土岐市立陶磁器試験場：509-5403　岐阜県土岐市肥田町肥田287-3

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 1 Preparation of reagents

Analyte	TiO_2	MnO	P_2O_5
Carrier	1 M $HClO_4$ 50 mM HF 0.2 M H_3BO_3	50 mM HNO_3	50 mM HNO_3 0.3% Triton X-100
Reagent	1.5% H_2O_2 1 M $HClO_4$ 50 mM HF 0.2 M H_3BO_3	0.2 M $NaIO_4$ 0.4 M H_3PO_4 50 mM H_3BO_3 0.28 mM $KMnO_4$	8 mM Mo(VI)[a)] 0.5 M HF 0.3 M H_3BO_3

a) $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$

ガン酸塩法及び五酸化二リンをモリブデンイエロー法により順次FIA定量する方法を検討した．これら旧来法は比較的低感度であるが，ケイ酸塩中の共存成分による妨害を受けにくい．この際，特に残存するフッ化物イオンの妨害を容易に回避できるよう検討を加えた．

2 実　　験

2・1 試　薬

フッ化物イオン標準保存溶液（0.1 M フッ化カリウム水溶液）：110℃ で約2時間乾燥したフッ化カリウム 0.5810 g を水に溶解し，全量を 100.0 g とした．検量線用標準溶液（0.01～1 mM）は標準保存溶液を適量分取し，0.12 M CyDTA，0.1 M 硝酸カリウム及び 10 mM 酢酸-酢酸ナトリウムを共存させた．

チタン標準保存溶液（2000 ppm，0.3 M フッ化水素酸）：高純度チタン（半井化学製，99.5%）0.2000 g にフッ化水素酸 1.2 ml を加え溶解後，水で全量を 100.0 g とした．

検量線用二酸化チタン標準溶液（10～40 ppm）：チタン標準保存溶液 5.994 g を水で 100.0 g に希釈し，その適量を分取し，後述するチタン用キャリヤー溶液と同濃度の酸類を共存させた．

マンガン標準保存溶液（2000 ppm，0.5 M 塩酸）：高純度マンガン（半井化学製，99.99%）0.2000 g に 6 M 塩酸 8.4 ml を加え溶解後，水で全量を 100.0 g とした．

検量線用酸化マンガン標準溶液（3～12 ppm）：マンガン標準保存溶液 1.549 g を水で 100.0 g に希釈し，その適量を分取して 50 mM 硝酸を共存させた．

五酸化二リン標準保存溶液（1000 ppm）：120℃ で約2時間乾燥したリン酸二水素カリウム 0.1918 g を水に溶解し，全量を 100.0 g とした．

検量線用五酸化二リン標準溶液（4～16 ppm）：五酸化二リン標準保存溶液 4.000 g を水で 100.0 g に希釈し，その適量を分取してリン用キャリヤー溶液と同濃度の硝酸とトリトン X-100 を共存させた．

10 mM CyDTA 溶液：CyDTA・H_2O（ドータイト）0.3644 g を 0.25 M 水酸化ナトリウム水溶液 30 ml に溶解後，水で全量を 100.0 g とした．

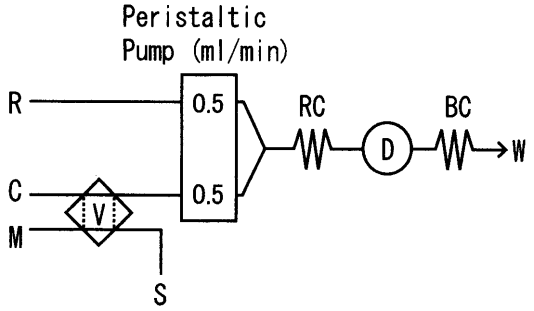

Fig. 1 FIA system

R: reagent, C: carrier, M: manual suction, V: 4-way valve, S: sample, RC: reaction coil, D: detector, BC: back pressure coil, W: waste

各成分の FIA 定量に用いたキャリヤー及び試薬溶液の組成を Table 1 にまとめて示した．

その他の試薬はすべて市販の特級試薬をそのまま用いた．水は蒸留水を Milli-Q SP システムにより精製した．

2・2 装置及び器具

フッ化物イオンはイオン選択性電極（東亜製 DKK，7204L 型），テフロン製参照電極（東亜製 DKK，4401 型）及び電位差計（東亜製 DKK，IOL-40）を用いて測定した．吸光光度定量には島津製自記分光光度計（UV-2100S，光路長 10 mm ミクロセル）を用いた．

FIA システムは，送液にペリスタポンプ（Ismatec 製，JP 4），試料注入に自作の時間制御4方バルブ，紫外可視分光光度計（相馬光学製，S-3702，光路長 10 mm，容積 8 μl のフローセル）及び記録計（日本電子製，U-228）を用い，Fig. 1 に示した各成分に共通の2流路システムを組み，内径 0.5 mm のテフロンチューブで配管した．背圧コイルも内径 0.5 mm とし，反応コイルの内径と長さは後述（2・4 定量操作参照）した．なお，3成分を簡便に順次 FIA 定量できるようキャリヤー及び試薬溶液の流量は共に 0.5 ml/min に固定した．

卓上型誘導結合プラズマ原子発光分光分析装置（セイコー電子工業製，SPS 7000A）で，チタンとマンガンをそれぞれ 334.941 と 257.610 nm にて測定した．

蛍光 X 線分析装置（島津製，XRF-1700）を用い，ファンダメンタルパラメーター法で未溶解試料の半定量分析を行った．

試料分解には内容量 15 ml のねじふた付タフテナーバイアル（TV-15，PIERCE，Illinois，USA）を，溶液採取にはミクロピペット（Gilson 製，P-200，-1000，-5000）を用い，試料ひょう取と重量基準による溶液調製には分析用電子はかり（長計量器製，JL-200）を用いた．また分解後に残る沈殿分離に遠心分離器（久保田製，2010）を使用した．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

標準保存溶液と過マンガン酸カリウム溶液はテフロン瓶に，その他の溶液はポリプロピレン容器にて調製，保存した．すべての容器は洗剤（コンタミノンL，和光純薬製）で洗浄後，3 M 塩酸に3日以上浸し，蒸留水，超純水の順でよく洗い，減圧乾燥した．

2·3　試料分解と試料溶液の調製

乾燥粉末試料 0.1000 g を分解容器に取り，硝酸とフッ化水素酸を各 2 ml 加え 1 晩放置後，ホットプレート上，赤外線ランプ照射下で蒸発乾固した．次に塩酸 1 ml と過塩素酸 0.4 ml を添加し，再び蒸発乾固後，1 M 硝酸を 1 ml 加え水で全量 10.00 g とした．残さを 3000 rpm にて 5 分間遠心分離し，上澄液を試料溶液とした．

2·4　定量操作

2·4·1　フッ化物イオン　試料溶液を 0.1 M 硝酸で 100 倍に希釈し，その 10.00 g を取り，これに検量線用標準溶液と同濃度の CyDTA，硝酸カリウム及び酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を共存させ，水で全量 100.0 g とした．なお，JR-2 試料のみ 10 倍希釈後，同様に調製し，既報[3]に従って測定した．

2·4·2　二酸化チタン　試料溶液 0.5000 g に 2 M 過塩素酸-0.4 M ホウ酸混合溶液 0.5 ml を加え全量を 1.000 g とした．キャリヤー流れとこの 2 倍希釈した試料溶液をバルブにより 5 秒間切り替え（試料注入量：42 µl），試薬溶液と内径 0.5 mm，長さ 2 m の反応コイル内で混合させた後，385 nm における吸光度を測定した．

2·4·3　酸化マンガン　試料溶液を水で 2 倍に希釈し，バルブ切替時間 10 秒（注入量：83 µl）でキャリヤー流れに注入し，試薬溶液と内径 1.0 mm，長さ 3 m の反応コイル内で混合させ，鉄(III) の影響を避けるため 545 nm での吸光度を測定した．

2·4·4　五酸化二リン　試料溶液 0.5000 g に 1.2 (m/m)% トリトン X-100 を 0.25 ml 加え，水で全量 1.000 g に希釈した溶液を用い，バルブ切替時間は 5 秒（注入量：42 µl）とした．反応コイルは内径 0.5 mm，長さ 50 cm とし，吸光度は 380 nm で測定した．

3　結果と考察

3·1　試料の分解方法と残存フッ化物イオン濃度の関係

ケイ酸塩標準試料 0.1000 g を本法により，フッ化水素酸と硝酸で分解，蒸発乾固後 10.00 g としたときと，更に過塩素酸を添加して再度蒸発乾固したときの試料溶液中に残存するフッ化物イオン濃度を Fig. 2 に示した．低値の JR-2 を除き，試料溶液中のフッ化物イオン濃度とアルミニウム，鉄，マグネシウム及びカルシウムの総モル濃度には高い相関性が見られた．更にテフロン容器-過塩素酸による蒸発乾固処理では（Fig. 2b），白金るつぼ-硫酸による操作と異なり，試料組成によって濃度は異なるが，フッ化物イオンを完全に揮散除去できないことは明らかである．分解時間の短い硝酸（約 2.5 時間）で 2 回目の蒸発乾固を行っても残存フッ化物イオンは約 20% 減少するだけであり，更に酸化マンガンの分析値が認証値の約 70～90% と低くなったので，過塩素酸処理は必要であった．分析値は省略したが，硝酸乾固でも二酸化チタンと五酸化二リンの定量は可能であった．

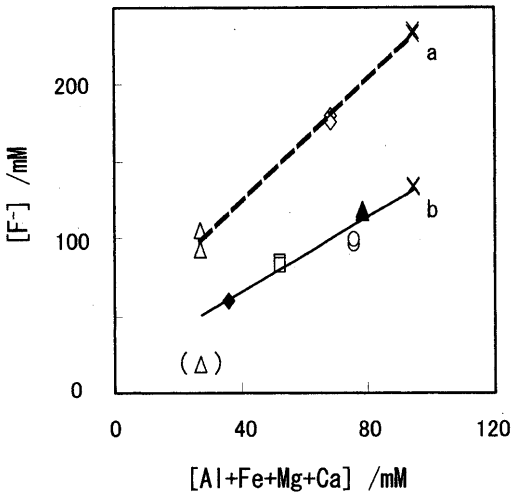

Fig. 2　Correlation of residual F^- with the sum of Al, Fe, Mg and Ca after acid evaporation
a: HNO_3, b: $HClO_4$, △: JR-2, ◆: JG-1a, □: JA-1, ◇: JA-2, ○: JB-2, ▲: JB-3, ×: JGb-1

また，試料を分解・溶液化した際の残さを蛍光 X 線法により分析したところ，主成分の一部が含まれていたので，上澄液から主成分の定量はできない．

本法における分解所要時間は約 3 時間であったが，多数試料の簡便迅速な並列処理が可能であった．しかし，残存フッ化物イオン濃度は最大 140 mM であり，副成分の定量を妨害するおそれがある（3·2 及び 3·4 定量条件の検討参照）．

3·2　二酸化チタン定量条件の検討

従来，過酸化水素を用いる二酸化チタンの吸光光度法は 1 M 硫酸溶液中で行われ[4]，共存する鉄(III) のスペクトルが二酸化チタンの極大吸収波長に重なり大きな正の干渉を生じるが，Fig. 3a に示すように硝酸系ではほとんど妨害はなく，過塩素酸系で完全に無視できた．

フッ化物イオン（0.2 M）の共存により，Fig. 3b に示したように，チタン-過酸化水素錯体の生成は大きく妨害された．ホウ酸添加に伴い，その妨害は緩和され，0.2 M でマスキング効果は飽和した．しかし，錯体の極大吸収波長は 385 nm と，フッ化物イオンのないときの 405 nm より

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

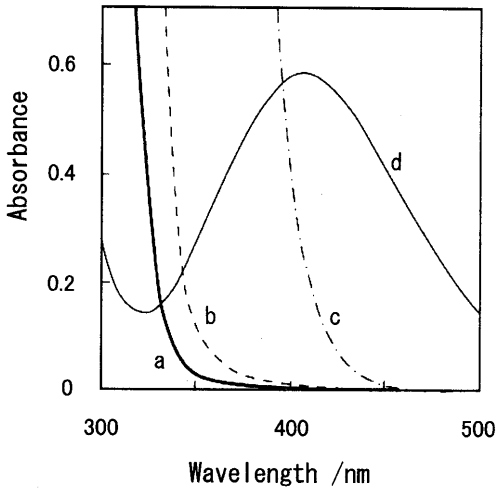

Fig. 3a Spectra of 20 mM Fe^{3+} in 1 M acids
a: $HClO_4$, b: HNO_3, c: H_2SO_4, d: 60 ppm TiO_2 only in $HClO_4$

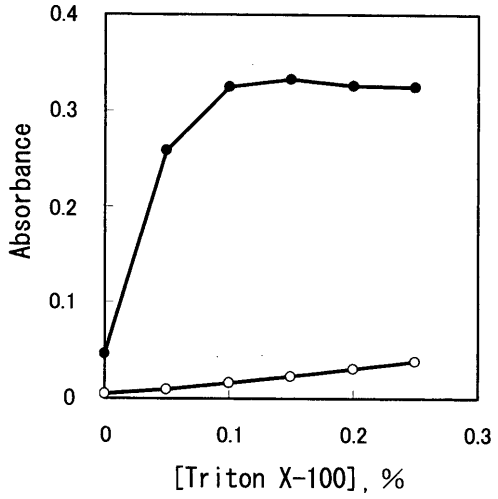

Fig. 4a Effect of Triton X-100 in 0.25 M HF, 0.15 M H_3BO_3 and 4 mM Mo
○: blank, ●: 4 ppm P_2O_5

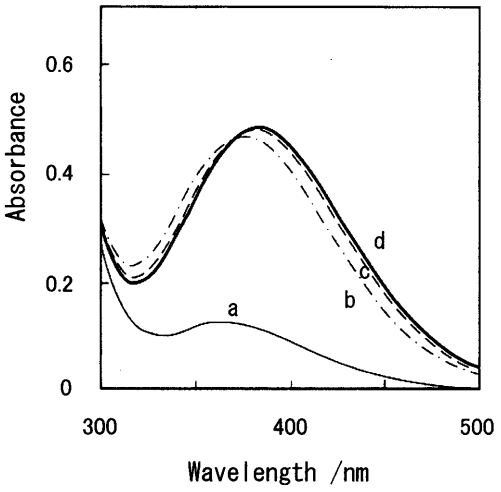

Fig. 3b Spectra of 60 ppm TiO_2 in 0.2 M HF and 1 M $HClO_4$ at various concentrations of H_3BO_3
a: 0 M, b: 0.1 M, c: 0.15 M, d: 0.2 M

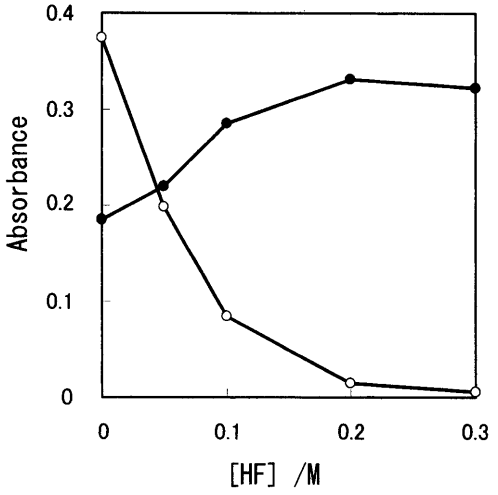

Fig. 4b Effect of HF in 0.15 M H_3BO_3, 0.15% Triton X-100 and 4 mM Mo
○: blank, ●: 4 ppm P_2O_5

低波長側に移動し，かつ吸光度も約20%減少した．なお，この波長においても鉄(III)の影響はなかった．試薬溶液中の過酸化水素濃度は1.5%以上で飽和した．試料とキャリヤー溶液は4方バルブの最短切替時間である5秒としたので，1試料の測定に1.2分を要した．

3・3 酸化マンガン定量条件の検討

従来マンガン(II)の過マンガン酸イオンへの迅速な酸化には高濃度（>2 M）の硫酸系における煮沸加熱を必要としたが[5]，リン酸系でマンガン(VII)添加により約50℃加熱でもFIA定量が可能であった[6]．発色条件を再検討したところ，試薬溶液中の酸化剤である過ヨウ素酸ナトリウムを0.2 M，リン酸を0.4 M，自己酸化触媒となる過マンガン酸イオンを0.28 mMとしたとき，室温でも酸化反応は5分で完了した．試料切替時間は感度を考慮し10秒としたので，1試料の測定には3分を要した．

3・4 五酸化二リン定量条件の検討

モリブデンブルー法はイエロー法に比べ約8倍高感度であったが，60 mMのホウ酸を加えてマスクしても，10 mMの低濃度のフッ化物イオンは発色速度を極端に低下させた．このとき，モリブデンイエロー法ではフッ化物イオンによる妨害はなかった．

モリブデン酸-リン-塩化物イオンの3元錯体は有機溶媒中に抽出されるので[7]，フッ化物イオンが入った錯体も生成されると考え，溶媒抽出に対応するミセルによる高感

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

度化とフッ化物イオンの高濃度添加を検討した．まずTriton X-100を添加したところ，Fig. 4aのように感度が向上し，レーザー光の光跡が認められ，ミセル生成を確認した．また，ホウ酸0.15 M，モリブデン酸アンモニウムをモリブデン換算4 mM，トリトンX-100 0.15%とした場合，五酸化二リン（4 ppm）の吸光度はFig. 4bに示したように，フッ化水素酸0.2～0.3 Mで一定かつ高値が得られ，空試験値は低くなった．フッ化水素酸0.25 M，モリブデン4 mM及びトリトンX-100 0.15%に対し，ホウ酸0.15～0.2 Mで吸光度は一定であった．したがって，残存フッ化物イオンの影響を無視できるように0.5 Mフッ化水素酸と0.3 Mホウ酸を試薬及び試料溶液に共存させた．また，トリトンX-100は0.1～0.25%でほぼ一定の吸光度が得られたので，キャリヤー溶液に0.3%添加した．

モリブデン濃度4 mMで感度が最も高く，それ以上の濃度ではブランク値もやや高くなった．本法のミセル-モリブデンイエロー法はイエロー法の約2.5倍，ブルー法の約1/3の感度であり，発色剤添加後10分で安定な吸光度が得られた．FIA定量では試料切替時間を5秒としたので，1試料の測定に1.2分を要した．

3・5　定量結果

酸性岩から超塩基性岩にわたる代表的組成の標準岩石試料中に含まれる副成分の分析結果をTable 2に示した．比較のため同一試料溶液を用い，バッチ法及びICP-AES法[8]による分析値も併記した．バッチ法では試料溶液を2倍に希釈する際，キャリヤー溶液と同組成とした後，等量の試薬溶液を添加し混合した．但し，二酸化チタンの定量では試薬溶液にフッ化水素酸を添加せずに測定し，酸化マンガンではブランク値を低くするため，過マンガン酸カリウムの添加濃度を28 μM（酸化マンガンとして2 ppm）とした．また，試薬溶液を混合した後，吸光度は二酸化チタンでは1分後，酸化マンガンでは20分後，五酸化二リンでは10分後まで徐々に高くなったが，その後は安定したので，このときの吸光度をそれぞれ測定した．

本法による二酸化チタン分析値は認証値と比べ，酸性及び中性岩では一致したが，塩基性岩では約8%，超塩基性岩では約10%高くなった．6回の繰り返し分析の相対標準偏差は3%以内と再現性に問題はなく，高値の原因は不明である．

各分析法による酸化マンガンの分析値は相互によく一致し，更に認証値ともほぼ一致した．低含有量の試料を除き，再現性は3%以内であった．

本法による五酸化二リン分析値はバッチ法による値と認証値よりやや高値ではあったが，満足できる再現性（<2%）が得られた．しかし，ICP-AES法では極端な感度不足のため測定できなかった．

Table 2　Analytical results of minor constituents in typical standard rocks ($n = 6$)

Sample & method	TiO_2, %	MnO, %	P_2O_5, %
JG-1a			
Present	0.239 ± 0.004	0.053 ± 0.002	0.079 ± 0.004
Batch	0.235 ± 0.004	0.055 ± 0.002	0.077 ± 0.004
ICP-AES	0.238 ± 0.004	0.054 ± 0.001	—
Certified	0.25	0.06	0.08
JR-2			
Present	0.081 ± 0.003	0.099 ± 0.002	n.d.[a]
Batch	0.058 ± 0.001	0.101 ± 0.004	n.d.
ICP-AES	0.061 ± 0.001	0.102 ± 0.003	—
Certified	0.09	0.11	0.01
JA-1			
Present	0.87 ± 0.02	0.154 ± 0.004	0.172 ± 0.003
Batch	0.850 ± 0.003	0.155 ± 0.002	0.160 ± 0.004
ICP-AES	0.83 ± 0.02	0.151 ± 0.003	—
Certified	0.87	0.15	0.16
JB-2			
Present	1.28 ± 0.01	0.220 ± 0.007	0.113 ± 0.001
Batch	1.210 ± 0.006	0.221 ± 0.004	0.103 ± 0.002
ICP-AES	1.16 ± 0.01	0.204 ± 0.003	—
Certified	1.19	0.20	0.10
JB-3			
Present	1.57 ± 0.03	0.177 ± 0.002	0.299 ± 0.003
Batch	1.464 ± 0.007	0.178 ± 0.009	0.287 ± 0.002
ICP-AES	1.44 ± 0.02	0.169 ± 0.004	—
Certified	1.45	0.16	0.29
JGb-1			
Present	1.79 ± 0.03	0.188 ± 0.004	0.076 ± 0.001
Batch	1.642 ± 0.004	0.195 ± 0.001	0.061 ± 0.002
ICP-AES	1.58 ± 0.04	0.176 ± 0.004	—
Certified	1.62	0.17	0.05

a) not determined

本法における試料の酸分解操作は，酸化マンガン定量には過塩素酸による蒸発乾固が不可欠であったが，多数試料の並列処理は可能であった．更に，同一試料溶液から，反応コイルの加熱をしない簡便な2流路FIAシステムにより，各成分を定量できた．この際，二酸化チタン定量には鉄と残存フッ化物イオンの妨害回避法，酸化マンガン定量には過マンガン酸イオン添加による簡便迅速な発色法，五酸化二リン定量にはこれまで強い妨害を与えてきたフッ化水素酸を発色試薬に利用することにより，残存フッ化物イオンの影響を無視できたミセル-モリブデンイエロー法をそれぞれ確立した．本法により代表的な組成をもつ標準岩石中の副成分を高い再現性とほぼ良好な正確さで定量できた．

予備実験にご協力いただいた遠山哲也，那須秀明及び早野太洋の当研究室卒研生諸氏に感謝します．

（2002年9月，日本分析化学会第51年会において一部発表）

文　献

1) 黒田六郎，小熊幸一，中村　洋：“フローインジェ

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

クション分析法", p. 131 (1990), (共立出版).
2) R. Kuroda, I. Ida, K. Oguma: *Mikrochimica Acta*, **1984 I**, 377.
3) A. Yuchi, K. Ueda, H. Wada, G. Nakagawa: *Anal. Chim. Acta*, **186**, 313 (1986).
4) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", 第5巻, p. 283 (1974), (共立出版).
5) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", 第3巻, p. 330 (1974), (共立出版).
6) M. Smiderle, B. F. Reis, F. R. P. Rocha: *Anal. Chim. Acta*, **386**, 129 (1999).
7) 芦田康佑, 中村栄子: 日本分析化学会第50年会講演要旨集, p. 107 (2001).
8) 内田哲男, 飯田忠三, 山崎一雄, 金岡繁人, 大森良久, 舛田哲也: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 242 (1984).

要　旨

多数試料の並列処理が可能な酸分解後の同一試料溶液から，ケイ酸塩副成分である二酸化チタン，酸化マンガン，五酸化二リンを順次フローインジェクション分析（FIA）法で定量した．全成分に共通かつ単純な2流路FIAシステムにより室温で測定できた．分解後の溶液には試料中のアルミニウム，鉄，マグネシウム及びカルシウムの総量に比例する20～140 mMのフッ化物イオンが残存した．過塩素酸系における二酸化チタン-過酸化水素錯体生成で鉄(III)の，ホウ酸でフッ化物イオンの妨害をそれぞれ回避した．酸化マンガンは過ヨウ素酸塩による過マンガン酸塩吸光光度法で測定したが，リン酸系とし，更に自己触媒となる過マンガン酸イオンを共存させた．五酸化二リンはフッ化水素酸系で界面活性剤を添加した"ミセル-モリブデンイエロー法"によってフッ化物イオンの妨害なく測定できた．代表的組成のケイ酸塩標準岩石試料に本法を適用し，全体的に認証値よりやや高値であったが，再現性は良好であった．

NII-Electronic Library Service