

アルカリ融解—原子吸光分析による 岩石中のクロムの測定

中西 成子* 日野 隆信* 海保新太郎**

Determination of Chromium in Rock by Alkali Fusion Technique and Atomic Absorption Spectrometry

Shigeko NAKANISHI, Takanobu HINO and Shintaro KAIHO

Summary

Determination of chromium in rock by alkali fusion technique and atomic absorption spectrometry was studied, using two geochemical reference rock samples, JG-1 granodiorite and JB-1 basalt, and a serpentinite of Mineoka zone. On the determination of chromium with air-acetylene flame, several analytical methods, were investigated for the purpose of eliminating the interference from coexisting elements.

As a result, a simple and rapid alkali fusion technique, in which sodium peroxide was used as a fusing agent, was established. Since this alkali fusion technique could completely decompose compounds of chromium in rock through only once fusing, so the time used complete decomposition of six rock samples was only a few hours. By atomic absorption spectrometry with standard addition method, chromium in sample solution could be determined without being interfered from coexisting elements. The relationship between the degree of dilution of the sample solution and the value of chromium obtained with standard addition method were discussed.

The decomposition of chromium in rock were carried out as follows. Take 0.5 g of powdered rock and 2.5 g of sodium peroxide in a alumina crucible of 30 ml capacity. Place the crucible in an electric furnace of 500°C. Raise its temperature to 600°C and keep there in 15 ~ 20 minutes. Dissolve the melt in hot water and filter it. Then, make acid the solution with dilute nitric acid.

Using this developed method, the chromium contained in rock were 60.7 µg/g, 453 µg/g and 2580 µg/g in JG-1, JB-1 and serpentinite respectively.

I 緒言

火成岩中のクロムはIII価のクロム化合物であるクロマイト (FeCr_2O_4) やピコタイト [(Mg, Fe)(Al, Fe, Cr) $_2$ O $_4$] として多く存在し、特に超苦鉄質岩石や苦鉄質岩石中に濃集している。これらのIII価のクロム化合物は酸には難溶でまた揮散の恐れもあり、古くからアルカリ融解法による前処理が行なわれている。アルカリ融解法で問題となる点は、融剤の選択、融解温度等基本的な部分が

分析者の経験と勘に頼っていることであり、また操作も煩雑で時間がかかる場合が多い。

一方試料溶液中のクロム測定には、空気—アセチレンフレーム原子吸光法が簡便で比較的検出感度も優れているため広く用いられているが、共存物質による妨害が問題となっている。

そこで今回、個人的熟練度を必要としない簡便なアルカリ融解による岩石の分解法と、共存物質による妨害を無視しうる原子吸光法によるクロムの測定法を検討したところ、良好な結果を得たのでここに報告する。

* 千葉県衛生研究所

** 千葉県衛生研究所(現千葉県予防衛生協会木更津分室)
(1980年6月19日受理)

表1 JB-1, JG-1の主成分及びクロム測定値³⁾

	JB-1	JG-1
Cr	405 $\mu\text{g/g}$	52.7 $\mu\text{g/g}$
SiO ₂	52.18 %	72.28 %
TiO ₂	1.34	0.27
Al ₂ O ₃	14.53	14.23
Fe ₂ O ₃	2.31	0.38
FeO	6.02	1.64
MnO	0.15	0.061
MgO	7.74	0.73
CaO	9.24	2.17
Na ₂ O	2.80	3.38
K ₂ O	1.44	3.96
P ₂ O ₅	0.26	0.098
H ₂ O ⁺	0.97	0.52
H ₂ O ⁻	0.97	0.084
CO ₂	0.19	0.074
Total	100.14	99.88

II 試料, 試薬, 装置

1 試料

標準岩石試料 JB-1: 工業技術院地質調査所発行, 北松浦玄武岩 (Kitamatsuura basalt)¹⁾

標準岩石試料 JG-1: 工業技術院地質調査所発行, 沢入花こうせん緑岩 (Sōri granodiorite)¹⁾

蛇紋岩: 既報²⁾で報告した嶺岡蛇紋岩をハンマーで小塊状に碎き, さらに鉄製乳鉢で粉碎後めう製振動ボールミルを用いて100メッシュ以下まで全粉碎し, 岩石試料とする。

報告³⁾されている JB-1, JG-1 の主成分及びクロム測定値を表1に示した。

2 試薬

過酸化ナトリウム: メルク社製の粉末状の特級過酸化ナトリウムを使用。本試薬1gは不純物として約0.3 μg のクロムを含有する。

クロム(VI)標準溶液: 標準試薬重クロム酸カリウム2.828gを水に溶かして1000mlとし, この溶液を標準原液とする。本原液1mlはクロム(VI)1mgを含有する。使用時に原液を適宜希釈して標準溶液とする。

その他, 酸類はすべて有害金属測定用試薬, フッ化水素酸はメルク社製の Suprapur 試薬, 他の試薬は JIS 特級試薬を用いる。

ガラス繊維ろ紙: 東洋製 GA-100, 直径70mmを使用。

3 装置, 器具

原子吸光分析装置は, 日本ジャーレル・アッシュ AA-1MK II型を使用し, 電気炉は Carbolite 社製の ESF1-ELP型を使用した。

アルミナルツボは, 日本化学陶業製 SSA-S-B1を使用した。

III 実験方法

1 融解法

(1) 過酸化ナトリウム融解法

岩石試料0.5gをアルミナルツボに正確に採り, これに過酸化ナトリウム2.5gのほぼ%量を加えて細いガラス棒で混和し, 残り $\frac{1}{3}$ 量で表面を覆う。あらかじめ500℃に加熱した電気炉中にルツボを入れ600℃まで温度をあげ, 600℃を約15~20分間保ち試料を融解させる。

放冷後, 温水約60mlを入れた容量200mlのビーカー中にルツボを入れ, 時計皿で覆いをして融成物を溶解する。ルツボの内壁を少量の硝酸(1+2)で洗浄後水洗してルツボをビーカーから取り出す。その後時計皿で覆いをしたまま約30分間静かに煮沸する。放冷後ガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し, ろ液はコンゴレッド紙を指示薬として硝酸(1+2)で中和し, さらに一定量の硝酸(1+2)を加え0.25N-硝酸酸性溶液とする。ろ液をメスフラスコ(JB-1, 蛇紋岩は容量200ml, JG-1は容量100ml)に移し入れ, 水にて定容とし, 本溶液を試料溶液とする。

(2) 炭酸ナトリウム, 過酸化ナトリウム混合融剤による融解法⁴⁾

岩石試料0.5gをアルミナルツボに採り, 混合融剤(Na₂O₂: 2 + Na₂CO₃: 1)2.5gを加えて混和し, さらに混合融剤0.5gで表面を覆う。以後の操作は過酸化ナトリウム融解法に準じて行う。

(3) 炭酸ナトリウム, 硝酸ナトリウム混合融剤による融解法⁵⁾

試料1gを白金ルツボに採り, 硫酸・フッ化水素酸分解処理を行い, その残渣に混合融剤(Na₂CO₃: 2 + NaNO₃: 0.1)2.5gを加えて混和し, ふたをして900℃で約20分間加熱融解する。以後の操作は過酸化ナトリウム融解法に準じて行う。

2 測定法

(1) 直接原子吸光測定条件

クロムの吸光度は下記の条件で測定する。

測定波長	357.9nm
ランプ電流	10mA
バーナー高さ	10mm (10cmのスロットバーナー)

使用)

アセチレン流量 2.5 l/min (0.5kg/cm²)

空気流量 6.5 l/min (2.0kg/cm²)

(2) 標準添加法

一定量の試料溶液に、クロム(VI)標準溶液を0, 7.5μg, 15.0μg, 30.0μg添加し、水を加えて全量15mlとした後直接原子吸光分析法により測定する。

IV 実験結果及び考察

1 融解法の検討

(1) 融剤の選択

けい酸塩岩石のアルカリ融解には、無水炭酸ナトリウムを融剤として用いることが多いが、岩石中にクロマイトやピコタイトが多く含まれていると炭酸ナトリウムだけでは分解が困難である。このため酸化剤として硝酸ナトリウムや過酸化ナトリウムを炭酸ナトリウムに加え、融剤とする方法が広く行われている。また数10%ものクロム化合物を含むクロム鉱石の融解には、過酸化ナトリウム等強力な酸化力をもつ融剤が用いられている。

まず融剤を選択するため、III-1に示した各融解法に従ってJB-1と蛇紋岩の分解を行った。本実験では温度条件を一定にするため、加熱方法としてはすべて電気炉を使用することとした。炭酸ナトリウム、過酸化ナトリウム混合融剤を用いる方法⁹⁾では融解温度が記載されていないため、融解温度を600~900℃まで変化させ融解を行った。また各温度での融解時間は融成物が暗赤色-赤色の状態を約10分間保つよう設定した。その結果融解温度が700℃以上ではJB-1, 蛇紋岩ともにクロム測定値に差はみられなかったが、600℃では温水による融成物からのクロムの浸出分離がうまくいかず、JB-1のクロム測定値が低かった。

各融解法による実験結果を表2に示した。JB-1では各融剤によるクロム測定値に差はみられなかったが、

表2 各融解法によるクロム測定値 (3回測定平均値)

融 剤	融解温度 (°C)	クロム測定値 (μg/g)	
		J B - 1	蛇 紋 岩
Na ₂ CO ₃ : NaNO ₃ (2 : 0.1)	900	468	2150
Na ₂ O ₂ : Na ₂ CO ₃ (2 : 1)	700	446	1970
Na ₂ O ₂	600	453	2580

蛇紋岩は過酸化ナトリウム融剤に比較して他の融剤によるクロム検出値は約20%程度低値を示した。各融剤による蛇紋岩の融成物を温水に溶解る過後、その残渣に塩酸を加えて蒸発乾固し、さらに希塩酸に溶解させ、未分解物質の有無を観察したところ、クロム検出値の低い融成物残渣中にクロム化合物と思われる多数の黒褐色粒状物質が認められた。

また過酸化ナトリウムによる融解では融成物が速やかにルツボからはがれ、温水中に溶け出すため、浸出に要する時間を著しく短縮できる。

以上の実験結果より融剤としては過酸化ナトリウムを使用することとした。

(2) 過酸化ナトリウム融解法の検討

過酸化ナトリウム融解には通常鉄、ニッケル又はアルミナルツボが用いられているが、検討した結果鉄ルツボは過酸化ナトリウムに激しく侵され、電気炉中での融解には使用不能であった。融成物のルツボからののはがれやすさ、ルツボの損傷の程度の点でアルミナルツボが最もすぐれていた。

次に融解温度であるが、800℃以上になると融成物の一部がルツボの口縁や外側に流れ出る恐れがある。融成物の流出、突沸を防ぎ、また充分融解ができる温度条件として初期温度を500℃とし、600℃まで温度をあげ約15分間600℃を保つこととした。この条件で融解に要する時間は約30分間程度である。

過酸化ナトリウム融解による融成物残渣中の塩酸不溶解物質を再融解し、クロム量を測定したところJB-1は5μg/g、蛇紋岩は17μg/gであった。この実験結果より過酸化ナトリウム融解法を用いれば、一度の融解で試料岩石中のクロムを分解できることがわかった。

2 空気-アセチレンフレームによる原子吸光分析

空気-アセチレンフレーム原子吸光分析によるクロムの測定では、還元状態である多燃料フレーム中で高感度が得られることが知られている。しかしながら多燃料フレームでは試料溶液中のクロムの溶存イオン種により感度に差が出たり⁶⁾、共存物質による妨害もあこりやすい。^{7,8)}また空気-アセチレン混合比やバーナー上の測定位置の違いによってこれらの現象のあらわれ方も著しく異っている。^{7,8)}

そこで、著者らは過酸化ナトリウム融解法により調製した岩石の試料溶液を用いて、トリオクチルアミン-MIBK抽出法、塩類添加法、標準添加法、検量線法について検討を行った。

(1) トリオクチルアミン-MIBK抽出法

測定は島田等の報告⁹⁾に従って硫酸酸性過マンガ

酸カリウム酸化処理後、抽出操作を行い実施した。本法は検量線の直線性にはすぐれていたが、しばしば試料の測定値に再現性がなかったため抽出率の再検討を行った。島田等は本法の抽出率を2度のくり返し抽出溶液の測定ピーク高より算出して99%としている。著者等は標準溶液をMIBK溶液で2度の抽出操作後、水層に残留したクロム量を測定してクロム(VI)の抽出率を算出したところその抽出率は54%であった。

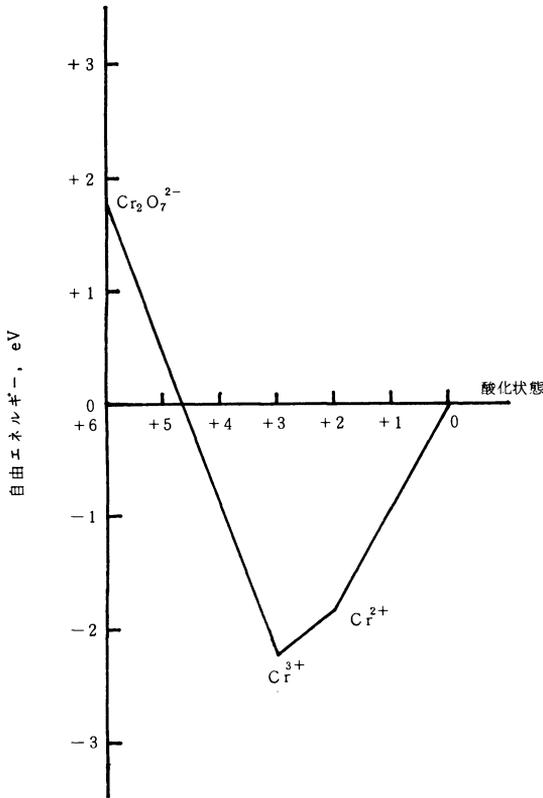


図1 Ebsworthグラフ
PH=0の水溶液におけるクロム金属に対するクロムの酸化状態の自由エネルギー

図1にpH=0におけるクロムの各酸化状態間の酸化還元の関係を示すEbsworth図を示した。この図より酸性領域でのクロム(VI)は比較的不安定で還元されやすいことが予想される。トリオクチルアミン-MIBK抽出法によるクロム(VI)の抽出率の低さは、クロム(VI)が還元されることによるものと推測され、岩石試料のような共存物質の多い複雑な試料の測定法としては、本法は不適当と考えられる。

(2) 塩類添加法

試料溶液に妨害を抑制する硫酸ナトリウム、塩化ア

ンモニウム等の塩類を添加し、直接原子吸光分析で測定する方法^{8,10}が報告されているが、著者らは1%の硫酸ナトリウムを添加する方法を検討したところクロムの吸光度は増大したが、バーナーの目づまりがひどく試料の連続測定は著しく困難であった。

(3) 標準添加法及び検量線法

標準添加法は多数の妨害物質を含む複雑な試料の分析に有用な方法であるが、太田等は標準添加法で分析の正確さを向上させるためには適当な希釈倍率で測定することが必要であると負の妨害元素であるアルミニウムを含むストロンチウムの測定を例として報告している。¹¹⁾

多燃料の空気-アセチレンフレームによるクロムの測定では妨害物質として報告されているものは数多く、岩石のように共存物質が多くクロムの濃度範囲も広い試料では、各々の妨害物質について検討することは実用上余り意味があることとは思われない。そこでまず、ほとんどすべての妨害元素を含む融成物を硝酸で溶解して調製した試料溶液と、融成物を温水で溶解し強アルカリ性のまゝろ過するため、鉄、マグネシウム、カルシウム、ニッケルなど多くの妨害元素が残渣中に残り試料溶液中から分離除去されるIII-1-(1)で報告の方法により調製した試料溶液を用意した。次に各々の試料溶液について希釈倍率をかえて標準添加法と検量線法でクロムを測定することにより、共存物質による妨害の程度と標準添加法の測定条件を検討した。

なお、酸溶解による試料溶液は、融成物を希硝酸に

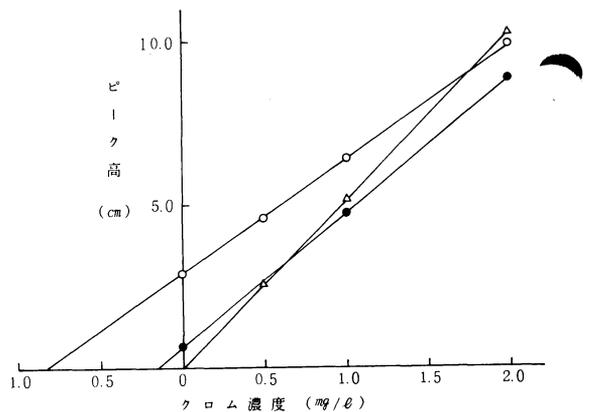


図2 JB-1の標準添加検量線
(酸溶解により調製した試料溶液)

—△— Cr(VI)標準溶液
—○— 希釈率 1/1.5
—●— " 1/7.5

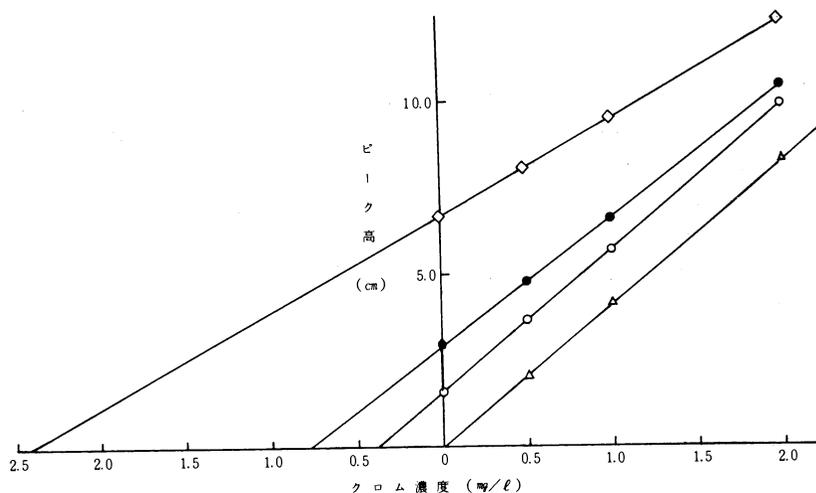


図3 蛇紋岩の標準添加検量線
(酸溶解により調製した試料溶液)
 -△- Cr(VI) 標準溶液
 -◇- 希釈率 1/3
 -●- " 1/7.5
 -○- " 1/15

表3 酸溶解により調製した試料溶液中のクロム測定値

希釈率	JB-1 ($\mu\text{g/g}$)		蛇紋岩 ($\mu\text{g/g}$)	
	標準添加法	検量線法	標準添加法	検量線法
$\times 1$	/	300	/	1660
$\times 1/1.5$	500	344	/	/
$\times 1/3$	492	360	2900	1960
$\times 1/7.5$	450	360	2400	2220
$\times 1/15$	/	/	2340	2340

溶解した後ガラス繊維ろ紙でろ過して調製した。

図2および図3にJB-1, 蛇紋岩の酸溶解により調製した試料溶液の希釈率を変えた標準添加法の検量線を、表3に各々の標準添加法と検量線法によるクロム測定値を示した。また図4にJB-1, JG-1, 蛇紋岩の温水溶解により調製した試料溶液の標準添加法の検量線を、表4にJB-1の両法によるクロム測定値を示した。

まず図2, 図3及び表3の妨害物質の多い酸溶解により調製した試料溶液の実験結果をみると、希釈倍数が大きくなる程標準添加法では検量線の傾きが大きく、その結果測定値は低値を示し、検量線法では逆に希釈倍数が大きくなる程測定値は高く、共存物質によ

り負の妨害を受けていることを示している。蛇紋岩では希釈倍数15倍で標準添加法の検量線とクロム標準溶液の検量線の傾きが一致し、また両測定法による測定値も一致したので共存物質による妨害を除くことが出来たものと考えられる。JB-1はクロム含量が低いので妨害を無視しうるまで試料溶液を希釈することができなかった。

一方温水溶解により調製した試料溶液も、表4に示した実験結果より、比較的妨害の程度は小さいが負の妨害を受けていることが明らかになった。図4に示したようにJB-1は3倍、JG-Aは1.5倍、蛇紋岩は5倍の希釈で標準添加法の検量線とクロム標準溶液の検量線の傾きが一致し、妨害を除くことができた。又バックグラウンド吸収による誤差は標準添加法では解消することはできないが、 D_2 ランプにより試料溶液中のバックグラウンド吸収を測定した結果、上記の測定条件では吸収はなかった。

以上の実験結果より、岩石中のクロムをより正確に測定するためには標準添加検量線の濃度範囲を広く採り、標準添加検量線の傾きと標準溶液の検量線の傾きが一致するまで試料溶液を希釈する必要があることが明らかになった。また岩石中の微量のクロム量を正確に測定するためには、温水による試料調製法が有用であることがわかった。

V 繰り返し実験結果

JB-1, JG-1, 蛇紋岩について過酸化ナトリウム融解法で分解し、標準添加法により測定する6回の繰り返し実験を行い、その結果を表5に示した。JB-1, JG-1のクロム測定値453 $\mu\text{g/g}$, 60.7 $\mu\text{g/g}$ は、報告³⁾されている原子吸光法による7例のクロム測定値の中では、高い測定値に属している。また各標準岩石試料の変動係数は、JB-1:4.11%, JG-1:7.71%, 蛇紋岩:2.39%であり、良好な再現性が得られた。

表4 温水溶解により調製したJB-1のクロム測定値 ($\mu\text{g/g}$)

希 釈 率	標 準 添 加 法	検 量 線 法
× 1	4 8 5	3 9 8
× 1/1.5		4 4 0
× 1/3	4 4 3	4 4 0

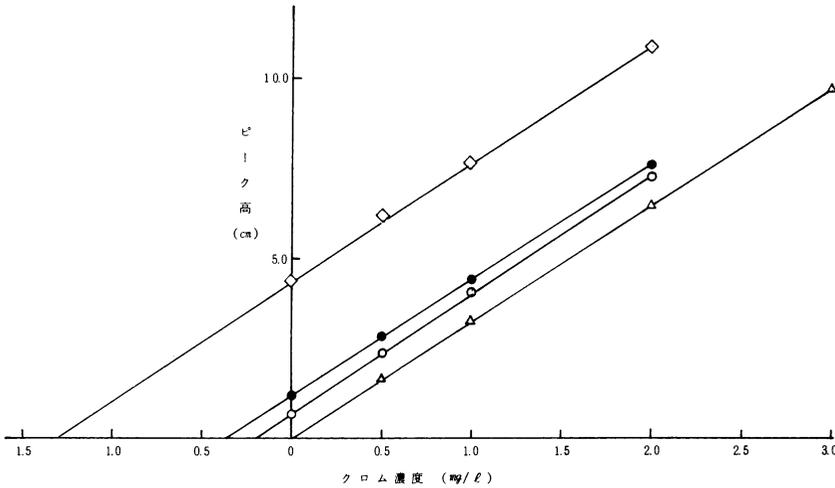


図4 温水溶解により調製した試料溶液の標準添加検査線量
 -△- Cr(VI) 標準溶液
 -◇- 蛇紋岩 希釈率 1/5
 -●- JB-1 " 1/3
 -○- JG-1 " 1/1.5

VI 結語

標準岩石試料 JB-1, JG-1, および蛇紋岩のアルカリ融解による分解法を検討した結果、融剤として過酸化ナトリウムを用いて600℃の電気炉中で融解を行えば、対象岩石中のクロムは一度の融解で完全に分解できることがわかった。又本融解法を用いることにより6検体の試料を半日で前処理することができた。

多燃料の空気—アセチレンフレーム原子吸光法によるクロムの測定では、適当な希釈倍率を選べば、標準添加法で共存物質の妨害を除くことができることがわかった。標準添加法の検量線とクロム標準溶液の検量線の傾きが一致するまで試料溶液を希釈することにより適当な希釈倍率を選定できる。

表5 繰り返し実験結果

実験番号	クロム測定値 $\mu\text{g/g}$		
	JB-1	JG-1	蛇紋岩
1	4 4 3	5 2.2	2 5 9 0
2	4 3 0	6 4.1	2 5 9 0
3	4 7 6	6 1.2	2 5 6 0
4	4 7 3	5 8.6	2 4 6 0
5	4 5 6	6 4.4	2 6 2 0
6	4 4 0	6 3.4	2 6 3 0
平均	4 5 3	6 0.7	2 5 8 0
標準偏差	1 8.6	4.68	6 1.6
変動係数	4.11%	7.71%	2.39%

稿を終るにあたり、貴重な標準岩石試料をおわけ下さりそのうえに適切な御助言も戴いた工業技術院地質調査所の安藤厚博士に深謝いたします。

文献

- 1) 安藤厚：標準岩石試料—1978, ふんせき, 44, 526—535, 1978
- 2) 海保新太郎, 他：嶺岡山系における湧水中の六価クロムに関する研究—嶺岡蛇紋岩からの六価クロムの溶出—, 千葉衛研報告, 第3号, 15—19, 1979.
- 3) A. Ando, et al. : 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt, *Geochemical Journal*, Vol. 18, 175—192 1974.
- 4) 地質調査所編：地球科学的試料の化学分析法 1, 75—82, 工業技術院地質調査所 (茨木) 1976.
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査方法, 16—19, 環境衛生研究会 (東京) 1973.
- 6) 高田健夫, 中埜邦夫：空気—アセチレンフレーム中のクロム塩の原子化に関する二, 三の考察, *分析化学*, 第28巻, 328—330, 1979.
- 7) 戸田昭三：クロムの分析, *化学と工業*, 第29巻, 525—528, 1976.
- 8) 武内次夫, 鈴木正巳：第6章原子吸光分析の干渉現象, *化学の領域*, 増刊100号, 79—87, 1973.
- 9) 島田武憲, 他：有害物質による環境汚染の衛生化学的研究 (第6報) トリオクチルアミン—MIBK系抽出によるクロム原子吸光光度定量, *衛生化学*, 第19巻, 35—39, 1973.
- 10) J. A. Hurlbut and C. D. Chriswell : Suppression of Interferences by Sodium Sulfate in Trace Chromium Analyses by Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Chemistry*, Vol. 43, 465—466, 1971.
- 11) 太田直一, 佐々木和以：標準添加法による原子吸光分析の研究, *分析化学*, 第22巻, 336—339, 1973.