the pH dependence of the absorbance became small at pH 4~5.5. The calibration line at 615 m μ was slightly curved but that at 625 m μ was quite linear with apparent molar absorptivity 1.0×10^5 . The continuous variation measurement indicated that the composition of the complex was U : CAS = 1 : 2. The

acid dissociation of CAS in a micelle solution of trimethylcetyl ammonium chloride was remarkably enhanced in the acid solution but it seemed to be suppressed in the alkaline side.

(Received Aug. 6, 1970)

グリオキサール・ビス(2-ヒドロキシアニル)による 火成岩中のカルシウムの吸光光度定量

岩崎 岩次*, 吉田 稔**, 吉田 征子*

(1970 年 8 月 17 日受理)

グリオキサール・ビス(2-ヒドロキシアニル) (GHA) による火成岩中のカルシウムの定量法を検討し、ほぼ満足する結果を得た。試料を硫酸-フッ化水素酸で分解し、水酸化ナトリウム溶液で中和して鉄 (III)、チタンなどを水酸化物として除き、ほう砂-水酸化ナトリウム緩衝溶液 (pH 12.8) を加え、水-エタノール-1-ブタノール混合溶液中でカルシウムと GHA の錯体を生成させ吸光度を測定する。

本法は呈色の安定性がある、各種添加物の量ならびに pH の変化による影響が大きいことなど難点はあるが、比較的感度がよく共存イオンの影響も少なく、操作が簡単な点など利点も多い。

この方法により岩石を溶解した溶液に類似させた混合溶液、大島玄武岩、神津島流紋岩中のカルシウムを定量し、さらに添加実験も行なった結果、いずれも $\pm 2\%$ 程度の誤差で定量できた。

1 緒 言

ケイ酸塩岩石中のカルシウムは従来、重量法、EDTA 滴定法および過マンガン酸カリウム滴定法などにより定量されているが、試料の量が少ない場合、またカルシウム含量が 1% 以下の場合などを考えると、より感度の高い吸光光度法による定量法の確立が望まれる。

カルシウムの吸光光度法としてはムレキサイド法¹⁾、カルシクロム法^{2)~4)}、グリオキサール・ビス(2-ヒドロキシアニル)法^{5)~9)}、などが報告されている。感度および火成岩中に含まれる共存成分の影響を考慮し、グリオキサール・ビス(2-ヒドロキシアニル)法 (以下 GHA 法と略記) について種々検討を加えた。

GHA 法は大別して、アルコールの存在において、クロロホルム、ベンゼンなどの溶媒で抽出する方法⁷⁾と、水-アルコール混合溶液法^{5)~6)}が報告されている。なおこの試薬を用いて、抽出法によりケイ酸塩鉱物中のカル

シウムを定量した報告⁹⁾もある。著者らは感度は抽出法より劣るが操作が簡単で発色液の安定性が比較的すぐれ、共存イオンの影響も少ない Kerr の水-エタノール-1-ブタノール混合溶液法を中心に検討し、ほぼ満足する結果を得た。

2 装置および試薬

2.1 装 置

吸光度測定には日立自記分光光度計 ESP-2U 型および平間式光電光度計 IIB 型を使用し、光路長 1 cm のガラスセルを用いた。pH メーターは東亜電波工業(株)製の HM-5A 型を使用した。

2.2 試 薬

カルシウム標準溶液 (1 mg Ca/ml) : 110°C で乾燥した特級炭酸カルシウム 2.4975 g を 3N 塩酸 17 ml で溶解し、水でうすめて 1 l とする。これを適当にうすめて使用する。

GHA-エタノール溶液 (0.25%) : ドータイト試薬 GHA 0.25 g を特級エタノール 100 ml に溶解する。

混合溶媒 : 特級エタノール (99.5%) と特級 1-ブタノール (95%) を同体積混合する。

* 東邦大学理学部化学科 : 千葉県習志野市泉町 2 丁目

** 東京工業大学理学部化学科 : 東京都目黒区大岡山 2 丁目

緩衝溶液: 特級水酸化ナトリウム 20 g, 特級ほう砂 20 g をおのおの水に溶かして 1 l とする. pH メーターを用いてこの両溶液を混合して pH 12.8 の溶液を調製する.

その他の試薬類: すべて特級品および精製したものをを用いた. 水は蒸留水を用いた.

3 実験結果と考察

3.1 定量操作

細粉にした試料 0.05~0.2 g を白金るつぼにとり, 少量の水で完全に湿す. これに 12N 硫酸 1 ml, 46% フッ化水素酸 1 ml, 濃硝酸 1~2 滴を加えて, 砂ざら上で硫酸の白煙発生まで加熱分解したのち, 水を加えてふたたび乾固近くまで加熱後水で溶解する.

酸化カルシウムとして数%を含む場合は, これを 50 ml にうすめて 5 あるいは 10 ml を 50 ml ビーカーにとり, 酸化カルシウムとして 1% 以下の場合は全部を 50 ml ビーカーに移す. 指示薬として 0.2% p-ニトロフェノール溶液 1 滴を加え, 0.2N 水酸化ナトリウム溶液で中和する. 生成した沈殿を No. 5A の濾紙で濾過し, 温湯で 2~3 回洗浄し, 洗液を合わせて 50 ml とする.

カルシウムの含量に応じてこの溶液から 2 あるいは 5 ml を 25 ml メスフラスコに分取する. これに緩衝溶液 (pH 12.8) 2 ml, GHA-エタノール溶液 (0.25%) 1 ml, エタノール-1-ブタノール混合溶媒 (1:1) 15 ml を加え標線まで水を加える. 混合したのち 30°C の恒温そうに浸し 30 分間後に 517 m μ のフィルターを用い, 水を対照として吸光度を測定する.

3.2 検量線

カルシウム標準溶液 (0~40 μ g) 5 ml 以下を 25 ml メスフラスコにとり, ほう砂-水酸化ナトリウム緩衝溶液 (pH 12.8) 2 ml, GHA-エタノール (0.25%) 1 ml, エタノール-1-ブタノール混合溶媒 (1:1) 15 ml を加え水で標線までうすめて混合し, 30°C の恒温そうに浸し, 30 分間後に 517 m μ のフィルターを用いて, 水を対照として吸光度を測定する. 得られた検量線を Fig. 1 に示す.

3.3 定量条件の検討

3.3.1 吸収曲線 3.2 と同様の操作で得られた吸収曲線を Fig. 2 に示す.

試薬ブランクの吸収極大は 450 m μ にあり, 水を対照にしたカルシウム 40 μ g のときの吸収極大は 520 m μ にある. Kerr の報告⁶⁾でも条件はいくぶん違うが水対照で 520 m μ にあり, この波長で測定を行なっている.

Fig. 1 Calibration curve

カルシウム大過剰の場合は 530 m μ に吸収極大がある (Fig. 2 ③). Fig. 2 中の④は, ②から①を差し引いた曲線であり, カルシウム大過剰の場合と同波長に吸収極大がくる. このことから本定量条件においては生成する錯体の吸収極大は 530 m μ にあり, 試薬過剰のときは試薬ブランクの吸収が重なって見かけ上短波長よりになるものと考えられる. 試薬ブランクを対照にすれば William らの報告⁷⁾にあるように吸収極大は 530 m μ 付

Fig. 2 Absorption spectra of GHA and its calcium complex

① Reagent blank, ② Ca 40 μ g, GHA in ethanol (0.25%) 0.5 ml; ③ Ca 500 μ g, GHA in ethanol (0.25%) 0.2 ml; ④ ②-①; Reference: Water

近に現われる。しかし、試薬ブランクは特に経時変化が大きいので実際の測定はすべて水対照で $517\text{ m}\mu$ のフィルターを用いて行なった。

3.3.2 pHの影響 発色液はアルコール濃度が60%以上であり、pHメーターによるpH測定値は真の値を示さないと思われるので、緩衝溶液のpH値によって溶液のpH変化を示し、それに対し吸光度の変化を測定した結果をFig. 3に示す。一定の吸光度を示すpH範囲はなく、pHが高くなるにつれて吸光度は増すが経時変化が大きくなる。

Fig. 3 Effect of pH of buffer solution

Borax (0.025M)-sodium hydroxide (0.25M); Ca: $20\text{ }\mu\text{g}$

また緩衝溶液の量を変えるとFig. 4に示すように量の増加にともなって吸光度も増大する。感度と安定度の両方を考慮してpH 12.8の緩衝溶液2 mlを加えることとした。

3.3.3 放置時間の影響 Kerr⁶⁾はGHA-カルシウ

Fig. 4 Effect of amount of buffer solution (pH: 12.8)

ム錯体は25分間後には完全に発色し、その後少なくとも1時間は安定であると報告している。各種カルシウム濃度について 30°C における発色後の吸光度の経時変化を調べ結果をFig. 5に示した。

カルシウムの濃度が低いほど時間とともに吸光度の増大する率が高い。これは残存している試薬の分解生成物の酸化にともなう現象と思われる。またカルシウム濃度の高いときは発色に時間がかかるが、安定時間は長い。これは、過剰の試薬の分解酸化による着色とカルシウム錯体の分解による退色とがある程度相殺されるためと思われる。これらの点を考慮して25~35分間後に測定することとした。

なお、温度については $20\sim 25^\circ\text{C}$ では発色に時間がかかり、検量線が直線からはずれるので 30°C で行なった。

Fig. 5 Effect of standing time

Ca: ① $0\text{ }\mu\text{g}$, ② $10\text{ }\mu\text{g}$, ③ $20\text{ }\mu\text{g}$, ④ $40\text{ }\mu\text{g}$; Temp.: 30°C

3.3.4 試薬溶液の添加量の影響 カルシウム 0, 20, $40\text{ }\mu\text{g}$ についてGHA-エタノール溶液(0.25%)の量を $0.5\sim 2\text{ ml}$ の間で変えて測定した結果をFig. 6に示す。なおエタノールの量も吸光度に影響するので、いつも2 mlとなるようにした。いずれのカルシウム濃度においても吸光度が一定になる試薬量は存在しなかった。

試薬の量は1.5 ml以上になると検量線が直線からはずれるので1 mlを添加することにした。

なお, Kerr は 0.5% のメタノール溶液 0.5 ml を用いているが, 両者を比較した結果, エタノール溶液のほうが溶解度は小さいが安定なので (18°C で約 2 週間) 後者を用いることにした。

Fig. 6 Effect of amount of GHA-ethanol solution (0.25%)

Ca: ① 0 μg, ② 20 μg, ③ 40 μg

3.3.5 溶媒の選択 GHA によるカルシウムの定量法には錯体をクロロホルム, ベンゼンなどで抽出する方法⁷⁾とアルコール-水混合溶液法^{5), 6), 8)}の二とおりある。前者について種々の溶媒につき検討したが, いずれも発色後, 空気酸化, 光分解などによると思われる退色が認められ, しかも操作のわずかな違いにより著しく結果が異なるためじゅうぶんな再現性が得られなかった。

混合溶液法については Kerr のエタノール-1-ブタノール (1:1) のほかエタノール単独, メタノール, 2-プロパノール, *tert*-ブチルアルコール, 1,4-ブタンジオールおよびエタノールとメチルエチルケトン, ジエチルエーテル, 3-メチル-1-ブタノール, シクロヘキサノールの混合溶媒などを用いてみたが, 発色の強さ, 経時変化の両面でエタノール-1-ブタノール (1:1) よりよいものは見だせなかった。そこで著者らはこの水-エタノール-1-ブタノール混合溶液法を採用して検討を行なった。

カルシウム 20 μg についてエタノール (99.5%) と 1-ブタノール (95%) を同体積混合した溶媒の量を変え

た結果を Fig. 7 に示す。溶媒の量の増加にともなって吸光度が高くなり, 一定の値を示す範囲は存在しない。アルコール濃度が低くなると発色液は不安定となる。両方の結果を考慮して全量 25 ml に対して 15 ml を添加することとした。

Fig. 7 Effect of amount of mixed solvent

3.4 共存物質の影響とその対策

火成岩の中に普通存在している成分と, 試料分解の際にはいつくる成分の量とを考慮して共存物質の影響を調べた結果を Table I に示す。Table I はカルシウムの 0, 20, 40 μg の存在で, 共存物質を加えないときの吸光度との差を 0.007 まで許容した場合に共存しうる最大量を示してある。操作は検量線作成のときと同様に行ない, 特に酸濃度の高い溶液を添加するときには *p*-ニトロフェノール溶液を指示薬として 0.2N 水酸化ナトリウム溶液で中和してから発色操作を行なった。

共存物質のうちで問題となるのは鉄 (II), 鉄 (III), チタン (IV), シリカ, リン酸イオンなどである。このうちシリカは試料を分解する際に硫酸の白煙を生ずるまで熱するので, フッ化ケイ素となって逃げるため実際の定量にはさしつかえなくなる。

鉄 (III), チタン (IV) は硫酸-フッ化水素酸で分解した溶液を *p*-ニトロフェノール溶液を用いて水酸化ナトリウムで中和して水酸化物の沈殿として除去できた。鉄 (II) は試料分解の際に濃硝酸を加えるので酸化され, 水酸化物として除かれる。この点について混合溶液を用いてさらに検討した結果は 3.5 で述べる。

リン酸イオンは、玄武岩に関しては、カルシウムに比べて含量が非常に少ないので問題はないが、流紋岩では同程度はっているものもあるので、カルシウムと同量程度加えた合成試料の分析を行なったが妨害しなかった。これは、水酸化物の沈殿にリン酸鉄として共沈し、除かれたためと考えられる。

Table I Tolerance limits of co-existing substances

Substance	Added as	Tolerance limit		
		①	②	③
Fe ³⁺	(NH ₄) ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	50 μg	5 μg	<5 μg
Fe ²⁺	Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	5	5	5
Ti ⁴⁺	Ti(SO ₄) ₂	5	5	5
Mn ²⁺	MnSO ₄ ·4H ₂ O	<10	10	40
Cr ³⁺	K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	0.4	0.2	0.2
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	50	150	200
Mg ²⁺	MgCl ₂	>700	200	400
Al ³⁺	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	300	300	300
V(V)	V ₂ O ₅ dissolved in NaOH (6N)	30	30	30
Ni ²⁺	NiSO ₄ ·7H ₂ O	5	5	5
K ⁺	KCl	4400	5500	5500
Na ⁺	Na ₂ SO ₄	1500	2500	2500
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	3000	5000	5000
Cl ⁻	KCl	4000	5000	5000
F ⁻	NaF	2000	1600	1000
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	15	1.5	1.5
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	3000	3000	3000
SiO ₂	SiO ₂ fused with Na ₂ CO ₃	200	3	3

Ca (μg): ① 0, ② 20, ③ 40

3.5 合成試料の分析

玄武岩および流紋岩の組成に類似させた2種類の合成試料溶液を調製し、その中の既知量のカルシウムを3.1の定量操作に基づいて定量した。Table II に示すように存在量と測定値はよく一致している。

3.6 くりかえし実験

3.5の合成試料溶液を用いた実験で良好な結果を得たので、本法の精度を知る意味で大島の玄武岩、神津島の流紋岩についてくりかえし実験を行なった結果をTable III に示す。玄武岩では標準偏差率で1%以下、流紋

Table II Determination of calcium in synthetic mixtures

Ca added (μg)	Ca found (μg)	
	①	②
0	5	5
200	205	—
250	—	255
300	298	—
400	402	410
500	—	505

① Synthetic solution having a composition similar to basalt. Ti⁴⁺ 30 μg, Al³⁺ 280 μg, Fe³⁺ 360 μg, Mn²⁺ 3 μg, Mg²⁺ 100 μg;
② Synthetic solution having a composition similar to liparite. Ti⁴⁺ 70 μg, Al³⁺ 7000 μg, Fe³⁺ 500 μg, Mn²⁺ 120 μg, Mg²⁺ 100 μg, PO₄³⁻ 400 μg

Table III Precision of analysis

Run	CaO (%)	
	A	B
1	9.9	0.56
2	9.8	0.57
3	9.8	0.57
4	9.7	0.59
5	9.8	0.59
6	9.9	0.57
7	9.7	0.59
8	9.7	0.58
Mean	9.7 ₉	0.57 ₈
Standard deviation	0.083	0.012
Coefficient of variation	0.86	2.1

A: Ōshima basalt (1950~51, lava) 9.81% CaO by KMnO₄ titration; B: Kōzushima liparite (Tenjōzan) 0.52% CaO by KMnO₄ titration

岩でも2%程度とかなりよい精度で定量できることがわかった。またいずれもシュウ酸カルシウムとして沈でんさせ過マンガン酸カリウムで滴定する方法による結果ともよく一致している。

3.7 添加実験

くりかえし実験を行なった2種類の火成岩に既知量のカルシウムを添加して定量を行ない加成性を調べた。結果はTable IV に示す。計算値は3.6のくりかえし実

Table IV Addition test

Sample	Sample taken (g)	Ca (mg)				Relative deviation (%)
		Added	Calculated††	Found	Difference	
Ōshima basalt† (1950~51, lava)	0.0290	5.00	7.03	7.15	+0.12	1.7
	0.0511	3.00	6.58	6.63	+0.05	0.8
	0.0771	1.50	6.90	7.00	+0.10	1.4
	0.1019	0.50	7.63	7.55	-0.08	1.0
Kōzushima liparite† (Tenjōzan)	0.0580	0.50	0.74	0.75	+0.01	1.4
	0.0747	0.25	0.56	0.57	+0.01	1.8
	0.0766	0.25	0.57	0.57	0	0

† See Table III for average calcium contents; †† Based on the averages given in Table III

験で得られた平均値から計算した値でこれと測定値とはよく一致しており, $\pm 2\%$ 程度の誤差で定量できた。

4 結 言

本法は pH, 溶媒添加量, 試薬濃度, 発色から測定までの時間, その時の温度などがいずれも結果に影響を与え, 条件の変化に対し吸光度がほとんど変化しない領域が非常に狭いため, 精度よく測定するには諸条件をかなり厳密に一定にする必要がある。一方, 妨害物質は少なく, 火成岩中の存在量を考えたとき問題となる鉄, チタン, リン酸イオン, シリカなどはいずれも除去でき, 感度も比較的良好, 定量時間もかなり短い点などを考え合わせると一応現在のところ満足できる方法であると思われる。

(1969 年 4 月 5 日, 日本化学
会第 22 年会において講演)

文 献

- 1) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 368 (1959).
- 2) R. A. Close, T. S. West : *Talanta*, **5**, 221 (1960).
- 3) M. Herrero-Lancina, T. S. West : *Anal. Chem.*, **35**, 2131 (1963).
- 4) P. Pakalns, T. M. Florence : *Anal. Chim. Acta*, **30**, 353 (1964).
- 5) F. Umland, K.-U. Meckenstock : *Z. anal. Chem.*, **176**, 96 (1960).
- 6) J. R. W. Kerr : *Analyst*, **85**, 867 (1960).
- 7) K. T. Williams, J. R. Wilson : *Anal. Chem.*, **33**, 244 (1961).
- 8) 大井信一 : 富山大工紀要, **12**, 55 (1961).

- 9) H. G. C. King, G. Pruden : *Analyst*, **94**, 39 (1969).

☆

Photometric determination of calcium in igneous rocks with glyoxal bis-(2-hydroxyanil). Iwaji IWASAKI,* Minoru YOSHIDA** and Seiko YOSHIDA* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba-ken; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo)

Sample is decomposed with hydrofluoric-sulfuric acid in a platinum crucible. The content is evaporated to fumes, and then dissolved in hot water. To it are added *p*-nitrophenol as an indicator and then 0.2 *N* sodium hydroxide solution dropwise until the color changes. The precipitate formed is filtered through a filter paper (The Toyo Filter Paper, No. 5A), and the filtrate is diluted to 50 ml.

To a 25 ml volumetric flask is transferred 2 or 5 ml aliquot of the sample solution containing not more than 40 μg of calcium. Then 2 ml of buffer solution (pH 12.8), 1 ml of GHA-ethanol solution (0.25%) and 15 ml of ethanol-1-butanol mixed solvent (1 : 1) are added in that order. It is made up to the mark with water, and, after mixing, the volumetric flask is kept at 30°C for 30 minutes. The absorbancy is measured by using a 517 $m\mu$ filter against distilled water.

The absorbancy is affected seriously by pH of the solution, reagent concentration, amount of the solvent added and the standing time. Therefore, the conditions for the determination stated above must be controlled carefully.

Various substances commonly present in rocks do not interfere with the photometric procedure with the exception of Fe^{3+} , Ti^{4+} and PO_4^{3-} , which are easily eliminated by the precipitation procedure.

(Received Aug. 17, 1970)

☆

☆