フローインジェクション-原子吸光法による ケイ酸塩岩石中のカルシウムの定量

木村 秀樹， 小熊 幸一， 黒田 六郎[✉]*

(1983 年 3 月 2 日受理)

フローインジェクション-原子吸光法を用いるケイ酸塩岩石中のカルシウムの定量法を確立した。岩石試料を無水炭酸リチウムとホウ酸との混合物により融解し、融成物を 1 M 塩酸溶液としてカルシウムの定量に供する。アルミニウム、リン酸、ケイ酸、硫酸などの干渉を除去するため、ランタン溶液をマージングゾーン方式により試料ゾーンに添加した。米国地質調査所及び工業技術院地質調査所の 16 種の標準岩石試料の分析結果は推奨値又は文献値とよく一致し、3 回測定の見かけ標準偏差は (0.3~2) % である。

1 緒 言

通常のケイ酸塩分析においては、試料の分解操作に時間を要し、分析の効率を制約することが多い。従って、多数のケイ酸塩試料を分析する場合には、分解操作で調製した試料溶液の一部を分取し、目的元素を逐次定量する方法があれば効率的である。先に著者らは、ホウ酸系融解により調製した同一の試料溶液を用いて、ケイ酸塩岩石の主成分 3 元素、全鉄¹⁾、アルミニウム¹⁾、チタン²⁾をフローインジェクション-吸光光度法により高速、高精度で定量する方法を確立し、報告した。

本研究では、更に、上述の試料溶液を用いてフローインジェクション-原子吸光法によるカルシウムの高速・連続定量を試みた。干渉抑制剤ランタンは Zagatto ら³⁾によるマージングゾーン方式で添加し、試薬の節約を図った。なお、現在までのところ、次のような検出法を用いる種々の試料中のカルシウムのフローインジェクション分析法が報告されている：吸光光度法(血清⁴⁾、土壌⁵⁾、植物物質⁶⁾、水^{4)~6)}、動物飼料⁷⁾⁸⁾、ミルク⁹⁾、原子吸光法(植物物質⁹⁾、血清¹⁰⁾)、電位差法(血清⁴⁾、水⁴⁾)。フローインジェクション法によるケイ酸塩岩石中のカルシウムの定量はまだ報告を見ない。

2 実 験

2.1 試 薬

カルシウム標準溶液：110 °C で 1 時間乾燥した炭酸

カルシウムの必要量をひょう取し、少量の 1 M 塩酸に溶解した後蒸留水で 100 ml に希釈した (1 mgCa/ml, 0.1 M 塩酸酸性)。

ランタン溶液：原子吸光分析用干渉抑制試薬として市販されている 10 % ランタン溶液 (0.4 M 塩酸酸性、関東化学) を、蒸留水で適宜希釈して使用した。

試薬はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

測定装置の構成は Fig. 1 のとおりである。マニホールドはテフロンチューブで作製した。ポンプとしてはペリスタミニポンプ (SJ-1211 H 型、アトー) を使用し、送液部には内径 1.5 mm のタイゴンチューブを装着した。

試料溶液及びランタン溶液は、二連六方ルーブインジェクションバルブ (ダイヤトロンにて試作) を用いたマージングゾーン方式³⁾により、定流速の水の流れ (キャリアー) に同時に注入し、点 Y₁ で合流させた。

ペリスタポンプより発生する脈流は、内田ら¹⁰⁾と同様ポンプのすぐ下流に取り付けた空気ダンパー (D) 及び抵抗管 (T) により除いた。バルブをう回するバイパス B は、バルブ操作に基づくショックや脈流を軽減させるためのものである。

検出は Perkin-Elmer 403 型原子吸光光度計により行い、島津クロマトパック C-R1A データ処理装置を用いピークプロフィールの記録とピーク高さの印字を行った。原子吸光光度計は、空気-アセチレン正常燃料フレーム及び日立製 HLA-4S 型カルシウム-マグネシウム複合ランプを用いて、Table 1 に示した条件下で使用した。

2.3 分析操作

2.3.1 ケイ酸塩岩石の分解 約 50 mg の粉末試料

* 千葉大学工学部分析化学教室：千葉県千葉市弥生町 1-33

Fig. 1 Flow injection system

(a) Schematic drawing of a double six-way loop injection valve. Sample solution S and lanthanum solution R are introduced into their respective loops. After turning a rotor (not shown) sandwiched between the two stators 1 and 2 to the injection position, the sample and lanthanum zones are swept away into the delivery lines synchronously to meet at Y_1 . (b) Block diagram of flow system. The manifold was constructed with teflon tubing (0.5 mm i.d.) unless otherwise stated. P: Peristaltic pump; D: Damper tubing (1.0 mm i.d. $\times$ 500 cm); X: Branching point; T: Resistance tubing (0.25 mm i.d. $\times$ 5 cm); B: Bypass tubing {0.25 mm i.d. $\times$ 40 cm (---) + 0.5 mm i.d. $\times$ 5 cm (—)}; S: Sample solution (120 μ l); R: 2% Lanthanum solution (130 μ l); Y: Confluence point; C_m : Mixing coil (170 cm); AAS: Atomic absorption spectrophotometer

Table 1 Working conditions

Lamp current	8 mA
Wavelength	422.7 nm
Slit width	1.4 nm
Acetylene flow rate	6 l min ⁻¹
Air flow rate	20 l min ⁻¹

を白金るつばにひょう取し、既報同様¹⁾²⁾150 mg ずつの無水炭酸リチウムとホウ酸の混合物で融解する。融成物を1 M 塩酸に溶解し、同酸で100 ml とする。調製した溶液はポリエチレン瓶に保存し、そのままカルシウムの定量に供する。

2.3.2 フローインジェクション分析 試料溶液(120 μ l)S 及び 2% ランタン溶液 (130 μ l)R を二連六方ループインジェクションバルブにより、水のキャリア流れ(流速 3.2 ml min⁻¹)に同時に注入する。試料及びランタンのゾーンを点 Y_1 で合流させ、混合物を混合コイル C_m を通して原子吸光度計のネブライザーに導入する。超苦鉄質岩 DTS-1 及び PCC-1 のようにカルシウ

ム含有量の少ない試料の場合は、混合コイル C_m を取り除き、試料溶液及びランタン溶液の体積をそれぞれ 140 μ l 及び 150 μ l に増し、感度を上げる。

検量線は、試料調製に使用したと同量のホウ酸系融剤を含む一連のカルシウム標準溶液を試料溶液の前後で測定して作成する。すべての溶液につき、3 回ずつ測定を行う。

3 結果と考察

3.1 フローインジェクション-原子吸光法

ケイ酸塩岩石試料を前述の方法で分解して 1 M 塩酸溶液とすると、その後の時間経過とともに溶液中でケイ酸の重合が進行するが、シリカの析出は認められなかった。分解後 2 か月間放置した試料溶液を用いても、原子吸光法によるカルシウムの定量に支障はない。以下に、Fig. 1 (b) のフローダイアグラムに従い、フローインジェクション法における各パラメーターの影響を検討した。

3.1.1 ランタン添加の影響 空気-アセチレンフレームを用いる原子吸光法によりケイ酸塩岩石中のカルシウムを定量する場合、通常試料溶液にランタンを加えて、アルミニウム、リン酸、ケイ酸、硫酸などによる干渉が抑制されている¹¹⁾¹²⁾。標準岩石 AGV-1 (安山岩) 及び JG-1 (花こうせん緑岩) より調製した試料溶液にランタンを加え、その最終濃度が (1~2.5)% になるようにしてランタン添加の影響をバッチ法で検討した。その結果、試料溶液に 1% のランタンの存在により干渉が十分に排除されたので、以後の定量ではマージングゾーン法により 2% ランタン溶液を試料溶液と約 1:1 の体積比でフローシステム内で混合した。

3.1.2 バイパスと混合コイルの影響 ループインジェクションバルブの試料充てん時と排出時とは、キャリアー流れの流速が異なる。すなわち、試料充てん時にはキャリアーはバルブ内の短い流路を流れるのに対し、試料排出時にはキャリアーは抵抗の大きい長いサンプルループ内を流れるため流速が低下する。従って、バルブ切り換え操作の繰返しによりキャリアー流れに脈流が生じる。この種の脈流やバルブ操作による機械的ショックの影響を最小限にするため、混合コイル C_m に加えてバイパスシステム B を導入した (Fig. 1)。Fig. 2(a) に詳細を示したように、ミキシングジョイント $M_1(M_2)$ と M_4 を内径 0.25 mm のテフロンチューブで結び、 M_4 と M_5 を内径 0.5 mm、長さ 5 cm のテフロンチューブで結んでバイパスを作製した。バイパスの効果は、混合コイルの長さを 170 cm に固定し、 $M_1(M_2)$ と M_4

Fig. 2 Effect of bypass on reproducibility (RSD)

(a) M₁~M₅: Mixing joints, C_m: Mixing coil, V: Valve; (b) The data were obtained by injecting a 12.5 ppm calcium standard solution (120 μ l) and a 2.0 % lanthanum solution (130 μ l) into the carrier streams with each flow rate of 3.2 ml min⁻¹.

の間のテフロンチューブの長さを変えて調べた。相対標準偏差 ($n=7$) はチューブが長くなると最初減少し, 40 cm で極小となり, その後再び増加する {Fig. 2(b)}。よって以後 M₁(M₂) と M₄ の間のテフロンチューブの長さは 40 cm とした。なお, このバイパスシステムを用いて得られるピーク高さは, バイパスを付けないときのピーク高さの約 93 % であった。

次にピーク高さ及び相対標準偏差に及ぼす混合コイル (0~240 cm) の影響を検討した。ピーク高さはコイルが長くなると徐々に減少するが, 相対標準偏差 ($n=5$) はコイル長さ 170 cm で極小を与えるため, 以後の測定には 170 cm の混合コイルを使用した。

3.1.3 キャリヤーの流速の影響 パッチ (通常) 法による予備実験の結果, ネブライザーの最適吸引速度は約 5.2 ml min⁻¹ であった。二つのキャリヤーの流速の和がこの吸引速度よりも小さいと, Zagatto ら⁹⁾ の報告と同様 Fig. 1 のフローシステムでは精度の低い結果を与えた。従って, ネブライザーの入口におけるキャリヤーの流速は, ネブライザーの吸引速度よりも若干大きくし, フローシステム内に背圧がかかるようにした (系内での気泡の発生防止にも有効である)。すなわち, ピーク高さと精度に及ぼすキャリヤーの流速の影響を, (5.5~6.8) ml min⁻¹ の範囲で検討した。なお, この流速は,

Fig. 3 Effect of flow rate of carrier on peak height and reproducibility (RSD)

The data were obtained by injecting 120 μ l of 31.2 ppm calcium standard solution and 130 μ l of 2 % lanthanum solution into the carrier streams with each flow rate of just a half of the numeral on the abscissa.

フローシステムを原子吸光光度計の試料吸引用チューブの部分で切り離し, キャリヤー 流れの出口でメスシリンダーとストップウォッチで測定したものである。ピーク高さは初め流速の増大とともに増大し, 6 ml min⁻¹ 付近で極大を示したが, 相対標準偏差 ($n=5$) は 6.4 ml min⁻¹ 付近で極小を示した (Fig. 3)。ここでは再現性を重視して 6.4 ml min⁻¹ の流速を採用した。これにより両キャリヤーの流速は 3.2 ml min⁻¹ となる。

Fig. 4 Effect of sample volume on peak height

The data were obtained by injecting calcium standard solutions {(5~37) ppm Ca} and a 2 % lanthanum solution into the carrier streams with the flow rate of each 3.2 ml min⁻¹. $\square$: 100 μ l Ca-110 μ l La; $\triangle$: 120 μ l Ca-130 μ l La; $\circ$: 130 μ l Ca-150 μ l La

Table 2 Determination of calcium in standard silicate rocks

Sample	CaO (%)		Sample	CaO (%)	
	This work	Recommended value ^{13) 14)}		This work	Reported value ¹⁵⁾
AGV-1 ^{a)}	4.90 (0.84)	4.90	QLO-1 ^{a)}	3.20 (0.30)	3.19, 3.22, 3.17 ^{d)}
BCR-1 ^{a)}	6.81 (0.69)	6.92	STM-1 ^{a)}	1.07 (1.3)	1.16, 1.15, 1.15 ^{d)}
G-2 ^{a)}	1.86 (0.97)	1.94	BHVO-1 ^{a)}	11.23 (0.69)	11.3, 11.47 ^{d)}
GSP-1 ^{a)}	1.96 (1.8)	2.02	SDC-1 ^{a)}	1.32 (0.22)	1.4, 1.3, 1.47 ^{d)}
JG-1 ^{b)}	2.12 (1.1)	2.20	SGR-1 ^{a)}	8.11 (1.5)	8.87 ^{d)}
JB-1 ^{b)}	9.04 (0.40)	9.27	SCo-1 ^{a)}	2.48 (2.2)	2.68, 2.56 ^{d)}
DTS-1 ^{a) c)}	0.10 ₈ (0.93)	0.15	MAG-1 ^{a)}	1.25 (1.5)	1.50, 1.41 ^{d)}
PCC-1 ^{a) c)}	0.51 ₃ (0.58)	0.51	RGM-1 ^{a) c)}	1.15 (1.2)	1.16, 1.19, 1.24 ^{d)}

AGV-1: Andesite, BCR-1: Basalt, G-2: Granite, GSP-1: Granodiorite, DTS-1: Dunite, PCC-1: Peridotite, JG-1: Granodiorite, JB-1: Basalt, QLO-1: Quartz latite, STM-1: Nepheline syenite, BHVO-1: Basalt, SDC-1: Mica schist, SGR-1: Shale, SCo-1: Shale, MAG-1: Marine mud, RGM-1: Rhyolite; a) Provided by the U. S. Geological Survey, b) Provided by the Geological Survey of Japan, c) Modified manifold was used, d) Mean of X-ray fluorescence methods; Figures in parentheses are relative standard deviations (%) calculated from the range, because of small numbers of observations ($n=3$)¹⁶⁾.

3.1.4 試料注入量の影響 試料注入量を 100 μ l, 120 μ l, 130 μ l と変え, 各注入量ごとに検量線を作成した (Fig. 4). いずれもよい直線性を示しているが, こう配は試料注入量が増すと増大する. 精度は3種の注入量間でほとんど差がないので, 通常は 120 μ l の試料溶液をフローシステムに注入し, カルシウム含有率の低い岩石 (例えば超苦鉄質岩 DTS-1 及び PCC-1) では 140 μ l とし感度の改善を図った. なお, その場合にはランタン溶液の注入量を 150 μ l とした.

3.2 標準岩石中のカルシウムの定量

方法の精度を調べ, 正確さに関する知見を得るため, 本法を U. S. Geological Survey 及び工業技術院地質調査所の標準岩石中のカルシウムの定量に適用した. その結果を Table 2 に示す. 得られた値は推奨値又は文献値とよく一致している. これらの標準試料は総計 16 種に及び, 地殻を構成する諸岩に加え, 海底土をも含む. 本法の適用性は広いと言えよう. 又3回測定 of 相対標準偏差 (範囲より算出) は (0.3~2)% であり, 1 時間当たり 180 の溶液試料の測定を達成することができる.

文 献

- 1) T. Mochizuki, Y. Toda, R. Kuroda: *Talanta*, **29**, 659 (1982).
- 2) T. Mochizuki, R. Kuroda: *Analyst* (London), **107**, 1255 (1982).
- 3) E. A. G. Zagatto, F. J. Krug, H. Bergamin F^o, S. S. Jørgensen, B. F. Reis: *Anal. Chim. Acta*, **104**, 279 (1979).
- 4) E. H. Hansen, J. Růžička, A. K. Ghose: *Anal. Chim. Acta*, **100**, 151 (1978).
- 5) A. O. Jacintho, E. A. G. Zagatto, B. F. Reis, L. C. R. Pessenda, F. J. Krug: *Anal. Chim. Acta*, **130**, 361 (1981).
- 6) G. Nakagawa, H. Wada, C. Wei: *Anal. Chim.*

Acta, **145**, 135 (1983).

- 7) W. D. Basson, J. F. van Staden: *Analyst* (London), **103**, 296 (1978).
- 8) W. D. Basson: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **311**, 23 (1982).
- 9) W. D. Basson, J. F. van Staden: *Analyst* (London), **104**, 419 (1979).
- 10) 内田哲男, 魏 慶珣, 飯田忠三, 和田弘子: 名古屋工業大学学報, **33**, 97 (1981).
- 11) B. Welz: "Atomic Absorption Spectroscopy", p. 140 (1976), (Verlag Chemie, Weinheim, New York).
- 12) J. C. van Loon: "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy", p. 41 (1980), (Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco).
- 13) F. J. Flanagan: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1189 (1973).
- 14) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori, E. Takeda: *Geochem. J.*, **8**, 175 (1974).
- 15) F. J. Flanagan, ed.: "Descriptions and Analyses of Eight New USGS Rock Standards, Geological Survey Professional Paper 840", (1976), (United States Government Printing Office, Washington).
- 16) G. H. Brown, E. M. Sallee: "Quantitative Chemistry", p. 105 (1963), (Prentice-Hall, Inc., Maruzen Co., Ltd., Tokyo).

☆

Atomic absorption spectrophotometric determination of calcium in silicate rocks by a flow-injection method. Hideki KIMURA, Koichi OGUMA, and Rokuro KURODA (Laboratory for Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi, Chiba)

A flow-injection method was described for the atomic absorption spectrophotometric determination of calcium in various types of silicate rocks. An about 50 mg of powdered rock sample was fused with a mixture of 150 mg of anhydrous lithium carbonate and 150 mg of boric acid. The fusion cake was dissolved in 1 M HCl and the volume was made up

to 100 ml with the same acid. A 120 μ l of the resulting solution was injected into the flow system, which was combined with an atomic absorption spectrophotometer. The atomic absorption spectrophotometer was operated under the standard conditions. To remove the interferences such as aluminum, phosphate, silicate, and sulfate, 130 μ l of 2% lanthanum solution was added to the sample zone by a merging zone technique. The results obtained for fourteen USGS and two GSJ rock standards were in good agreement with the recommended or reported values. The precisions ranged from 0.3% to 2%. The

sampling rate is 180 samples per hour on the solution basis.

(Received Mar. 2, 1983)

Keyword phrases

flow-injection analysis with an atomic absorption detection system; silicate rock analysis by flow-injection technique; calcium determination in silicate rocks by atomic absorption spectrophotometry; merging zone technique in flow-injection analysis.

ガスクロマトグラフィーによるアルジトールアセタートの分析

—— 2 種固定相層積による熱安定性・弱極性カラムの作製と

部分メチル化アルジトールアセタートの分離への応用——

岡 平 明[◎], 小 島 寛^{*}

(1983 年 2 月 28 日受理)

充てん剤として、熱安定性の悪い弱極性充てん剤の代わりに無極性の SE-30 及び強極性の Silar-10C を重層充てんすることにより、熱に安定で長時間の使用に耐えうる弱極性カラムを調製することができた。このカラムは両相の長さを変動させることにより、任意の極性をもたせることができ、これを用いて部分メチル化アルジトールアセタートの相対保持時間を測定したところ、これらの化合物をよく分離できることが明らかになった。

1 緒 言

近年、ガスクロマトグラフィー (以下 GC と略記) における高分離カラム、高感度検出器が進歩し、微量成分を分析することが容易になった。しかし、分離された成分の同定は一層困難な問題として残っている。質量分析計を結合した GC/MS は有力な手段であるが完璧ではなく、同定のかかなりの部分を GC が負っている¹⁾。最近、保持時間が同一で 2 成分以上が重複したピークも分離検出できるマスフラグメントグラフィー²⁾の研究も進歩してきたが、いまだ一般的でない。

GC を用いて数々の多糖体の構造を解析するためには、一般にメチル化法^{3)~5)}が用いられているが、多種類

の部分メチル化糖のアルジトールアセタート (以下 AA と略記) 標準品の合成が必要であるうえ、各種充てん剤に対するデータが欠除しているため、分離度合などに関する情報が不十分であり、これらのことがメチル化法によるヘテロオリゴ糖の構造解析を困難にしている。そこで著者らは、多くのメチル化糖を合成し GC/MS⁶⁾ により同定を行った後、数種類の充てん剤を用いて検討を加えた結果、各部分メチル化 AA の分離度合が確認⁷⁾⁸⁾され、その結果に基づいて多糖体構造解析を行うことができた⁹⁾。

一方、これらの研究によって数々の充てん剤の分離特性が明らかになったが、熱安定性や再現性において問題のある充てん剤⁸⁾¹⁰⁾も存在した。すなわち、従来から最も広く使用されてきた ECNSS-M, Tabsorb[®]などの弱極性の単一液相は、ヘテロオリゴ糖由来の部分メチル化

* ゼリア新薬工業(株)医化学総合研究所: 京都府京都市山科区御陵別所町 95