フローインジェクション-原子吸光法による ケイ酸塩中のマグネシウムの定量

小熊 幸一，奈良 正，黒田 六郎^{®*}

(1986 年 3 月 11 日受理)

FIA-AAS によるケイ酸塩岩石中のマグネシウムの定量法を確立した。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 塩酸溶液としてマグネシウムの定量に供する。アルミニウム、ケイ酸、チタンなどの干渉を除去するため、ランタン溶液をマーキングゾーン方式により試料ゾーンに添加し、空気-アセチレンフレイムを用いる AAS によってマグネシウムを検出した。米国地質調査所及び工業技術院地質調査所の計 16 種の標準岩石試料の分析結果は推奨値とよく一致し、3 回測定相対標準偏差は約 0.77% であった。

1 緒 言

近年、セラミックス工業、地球化学、考古化学などの研究の進展に伴い、試料処理速度が大きく、正確かつ高精度のケイ酸塩分析法開発への要求は高い。この要求にこたえるものとして、AAS, XRF, ICP-AES などが利用されているが、FIA もこのような要請に対応しうる有力な方法である¹⁾。FIA の検出器に原子吸光装置を使用する試みは、FIA 研究の初期から行われており、既に実際試料への応用も多数みられる²⁾。

著者らは、先に FIA によるケイ酸塩分析の自動化に関する研究の一環として、フレイム AAS によるカルシウムの連続定量法を報告した³⁾。本研究では、これをマグネシウムの定量に拡張し、ケイ素⁴⁾、アルミニウム⁵⁾、鉄⁶⁾、チタン⁶⁾、カルシウム³⁾⁷⁾、リン⁸⁾の定量用として調製した試料溶液を共用し、FIA によるケイ酸塩分析の体系化を図った。干渉抑制剤ランタンの添加には Zagatto ら⁹⁾のマーキングゾーン方式を採用した。

FIA-AAS によるマグネシウムの定量は、植物試料⁹⁾、水試料¹⁰⁾及び血清^{(11)~(14)}について報告されているが、ケイ酸塩岩石についてはまだ報告はない。

2 実 験

2.1 試 薬

マグネシウム標準溶液 (1.00 mg ml^{-1})：関東化学製 AAS 用標準溶液 (1 M 塩酸性) を使用した。

ランタン溶液：AAS 用干渉抑制試薬として市販されている 10% ランタン溶液 (約 0.1 M 塩酸性、関東化学) を 1 M 塩酸で適宜希釈して使用した。

全実験を通じて特級試薬と蒸留-脱塩水を使用した。

2.2 装 置

種々検討の結果、最終的に使用した分析システムを Fig. 1 に示す。マニホールドは内径 1 mm のテフロンチューブとダイフロン製コネクターにより構成した。ダブルランジャー型ポンプ (協和精密 KHU-W-104) P をキャリアーの送液に用いた。

試料溶液及びランタン溶液は、二連六方ループインジェクションバルブ (ダイヤトロンにて試作) を用いてマーキングゾーン方式により、定流速の水の流れ (キャリ

Fig. 1 Block diagram of FIA system

Manifold constructed with Teflon tubing (1.0 mm i.d.) except T_1 and T_2 . P: reciprocating pump, D: damper coil (500 cm), T_1 : resistance tube (0.5 mm i.d. $\times$ 200 cm), S: sample solution (264 μ l), R: 0.4% lanthanum solution (337 μ l), M: confluence point, Cm: mixing coil (100 cm), AAS: atomic absorption spectrophotometer, T_2 : resistance tube (0.5 mm i.d. $\times$ 5 cm).

* 千葉大学工学部分析化学教室：260 千葉県千葉市弥生町 1-33

ヤー) に同時に注入し, 点 M で合流させた。

ポンプにより発生する脈流は, 空気ダンパー D 及び抵抗管 T₁ により抑制した。又, 抵抗管 T₂ によりネプライザーの吸引速度を調節した。検出は島津 AA-620 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てピークプロファイ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 に示した条件で使用した。

Table 1 Working conditions

Lamp current	8 mA
Wavelength	285.2 nm
Slit width	0.19 nm
Acetylene flow rate	2.4 l min ⁻¹
Air flow rate	10 l min ⁻¹

2.3 定量操作

100 mg の粉末試料を白金るつばにひょう取し, 既報⁷⁾ 同様, 300 mg ずつの無水炭酸リチウム及び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 定容とした後ポリエチレン瓶に保存する。この溶液の一部を取り, 1 M 塩酸で希釈してマグネシウム濃度を 2.5 µg ml⁻¹ 以下とする。このように調製した試料溶液 (264 µl) S 及び 0.4% ランタン溶液 (337 µl) R を二連六方ループインジェクションバルブによりそれぞれ水の流れ (2.8 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 M で合流させ, 混合物を混合コイル Cm を通して原子吸光光度計のネプライザーに導入する。

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マグネシウム標準溶液を試料の前で測定して作成する。なお, 定量には 3 回測定したピーク高さの平均値を用いる。

3 結果と考察

3.1 ランタン添加の影響

空気-アセチレンフレームを用いる AAS によりケイ酸塩岩石中のマグネシウムを定量する場合, 通常試料溶液にランタン又はストロンチウムを加えて共存元素の干渉を抑制する¹⁵⁾¹⁶⁾。本研究では, ランタン添加による干渉の抑制を試みた。すなわち, 標準岩石試料 STM-1 (せん長岩), RGM-1 (流紋岩) 及び G-2 (花こう岩) を 2.3 の操作法により分解調製した各保存溶液の 1 ml を分取し, これにランタンを最終濃度が 0.1~1% になるように加え 1 M 塩酸で 10 ml とした。これらの溶液

を用いてバッチ法により吸光度を測定したところ, 試料溶液中に 0.2% のランタンが存在すると干渉が十分排除されることを確認した。

次に, 標準岩石試料 AGV-1 (安山岩), BCR-1 (玄武岩) 及び RGM-1 より調製した各保存溶液を 1 M 塩酸で 10 倍に希釈した溶液を用い, 0.2~2% ランタン溶液 (1 M 塩酸酸性) を Fig. 1 のフローシステムによりマージングゾーン方式で加えて吸光度を測定した。その結果, バッチ法の場合に符合して, 試料溶液に 0.4% のランタン溶液を合流させると干渉が排除された。従って, 以後の定量には干渉抑制剤として 0.4% ランタン溶液を使用した。

3.2 キャリヤー溶液の影響

キャリヤーとして水又は 1 M 塩酸のいずれを用いても, 感度と再現性において差異は認められなかった。よって, ポンプヘッドを損傷することのない水をキャリヤーに選択した。

3.3 キャリヤー流速の影響

FIA-AAS では, 測定されるピーク高さがキャリヤーの流速とともに変動することがよく知られている²⁾。本研究では, 内径 0.5 mm, 長さ 5 cm のテフロンチューブをネプライザーに取り付け吸引速度を 4.3 ml min⁻¹ とした後, ピーク高さとその相対標準偏差 (R.S.D.) に及ぼすキャリヤーの流速の影響を調べた。ここでキャリヤーの流速とは, 分析システムを測定状態にしており, キャリヤーをシステムに取り込むチューブ先端で測定した水の吸いこみ速度である。2 µg Mg ml⁻¹ 標準溶液を用い, 両キャリヤーの流速を各々 1.6~3.7 ml min⁻¹ の範囲で同時に変えたところ, Fig. 2 に示すように約 3 ml min⁻¹ にピーク高さの極大が現れた。ネプライザーの吸引速度よりやや速いキャリヤー流速におけるこの感度の極大は既報³⁾ においても認められ, 又 Tyson¹⁷⁾, Brown ら¹⁸⁾ によっても報告されている。

一方, R.S.D. ($n=10$) は 2~3.5 ml min⁻¹ ではば一定の値を示し, この両側で増加するのが認められた。よって, 本研究では, 感度と試料処理速度を考慮して両キャリヤーの流速をそれぞれ 2.8 ml min⁻¹ とした。

3.4 混合コイル長さの影響

0.5 µg ml⁻¹ マグネシウム標準溶液を用いてピーク高さと再現性に対する混合コイルの長さ (0~400 cm) の影響を検討した。結果を Fig. 3 に示す。

ピーク高さは混合コイルが長くなると単調に減少し,

Fig. 2 Effect of flow rate of carrier on peak height and reproducibility (R.S.D.)

The data were obtained by injecting 264 μ l of 2.0 μ g ml⁻¹ magnesium standard solution and 337 μ l of 0.4% lanthanum solution into the carrier streams with each flow rate of the numeral on the abscissa.

Fig. 3 Effect of mixing coil length on peak height and reproducibility (R.S.D.)

The data were obtained by injecting a 0.5 μ g ml⁻¹ magnesium standard solution (264 μ l) and a 0.4% lanthanum solution (337 μ l) into the carrier streams with the flow rate of 2.8 ml min⁻¹.

その R. S. D. ($n=10$) はコイルの長さが 100 cm のとき極小を示した. よって, 以後の測定には, 100 cm の混合コイルを使用した.

なお, Růžička ら¹⁹⁾によれば, 試料の分散は, 試料注

Fig. 4 Relationship between mixing coil length and peak height

Magnesium : 0.5 μ g ml⁻¹ (Δ) and 2.0 μ g ml⁻¹ ($\circ$). Mixing coil length varied from 50 cm to 400 cm. See Fig. 1 for other conditions.

Table 2 Determination of magnesium in standard silicate rocks

Sample	MgO, %		
	Found ^{a)}	Usable value ^{a)}	Usable value ^{b)}
AGV-1 ^{b)}	1.52	1.48	1.52
BCR-1 ^{b)}	3.48	3.35	3.48
DTS-1 ^{b)}	49.22	49.53	49.80
G-2 ^{b)}	0.76	0.77	0.75
GSP-1 ^{b)}	1.01	1.12	0.97
PCC-1 ^{b)}	43.21	43.16	43.50
JB-1 ^{c)}	7.7	7.65	7.76
JG-1 ^{c)}	0.76	0.73	0.76
BHVO-1 ^{b)}	6.98	7.14	7.2
MAG-1 ^{b)}	2.90	2.91	3.0
QLO-1 ^{b)}	1.07	1.05	1.0
RGM-1 ^{b)}	0.30	0.30	0.28
SCo-1 ^{b)}	2.77	2.72	2.6
SDC-1 ^{b)}	1.73	1.70	1.70
SGR-1 ^{b)}	4.29	4.60	4.5
STM-1 ^{b)}	0.09 ₆	0.09 ₆	0.1

a) Obtained by independent duplicate analysis; b) Provided by U. S. Geological Survey; c) Provided by Geological Survey of Japan. AGV-1 : Andesite; BCR-1, JB-1, BHVO-1 : Basalt; DTS-1 : Dunite; G-2 : Granite; GSP-1, JG-1 : Granodiorite; PCC-1 : Peridotite; MAG-1 : Marine mud; QLO-1 : Quartz latite; RGM-1 : Rhyolite; SCo-1, SGR-1 : Shale; SDC-1 : Mica schist; STM-1 : Nepheline syenite

入点から検出器までのコイル長さの平方根に比例するため, 検出ピークはコイル長さの平方根に反比例して変化する. $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ 及び $2.0 \mu\text{g ml}^{-1}$ 濃度のマグネシウム標準溶液により得たピーク高さの対数を混合コイル長さ (50~400 cm) の対数に対しプロットしたところ, こう配が約 -0.5 の直線関係が得られた (Fig. 4). よって, 本システムでは, 混合コイル内の試料分散がコイル長さの平方根に比例するとみなすことができる.

3.5 標準岩石試料中のマグネシウムの定量

本法の正確さを評価するため, 米国地質調査所 (U.S. G.S.) 及び工業技術院地質調査所の標準試料中のマグネシウムを定量した. 結果を Table 2 に示す. 得られた値は推奨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石に加えて海底土をも含む. よって, 本法の適用性は広く, ケイ酸塩及び類緑の無機工業材料の分析にも応用可能と思われる. なお, 3 回測定 of the R. S. D. は約 0.77% であり, 1 時間当たり 90 の溶液試料の測定を行うことができる.

文 献

- 1) 黒田六郎: フローインジェクション分析研究会会誌, **1**, 3 (1984).
- 2) J. F. Tyson: *Analyst* (London), **110**, 419 (1985).
- 3) 木村秀樹, 小熊幸一, 黒田六郎: 分化, **32**, T79 (1983).
- 4) R. Kuroda, I. Ida, H. Kimura: *Talanta*, **32**, 353 (1985).
- 5) T. Mochizuki, Y. Toda, R. Kuroda: *Talanta*, **29**, 699 (1982).
- 6) T. Mochizuki, R. Kuroda: *Analyst* (London), **107**, 1255 (1982).
- 7) 小熊幸一, 加藤康彦, 黒田六郎: 分化, **34**, T78 (1985).
- 8) R. Kuroda, I. Ida, K. Oguma: *Mikrochim. Acta*, **1984** **1**, 377.
- 9) E. A. G. Zagatto, F. J. Krug, F. H. Bergamin, S. S. Jørgensen, B. F. Reis: *Anal. Chim. Acta*, **104**, 279 (1979).
- 10) W. D. Basson, J. F. Van Staden: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **302**, 370 (1980).
- 11) 内田哲男, 魏 慶珣, 飯田忠三, 和田弘子: 名古屋工業大学報, **33**, 97 (1982).
- 12) M. Gallignani, J. L. Burguera, M. Burguera: *Acta Cient. Venez.*, **33**, 371 (1982).
- 13) J. L. Burguera, M. Burguera, M. Gallignani,

- O. M. Alarcon: *Clin. Chem.*, **29**, 568 (1983).
- 14) B. F. Rocks, R. A. Sherwood, C. Riley: *Ann. Clin. Biochem.*, **21**, 51 (1984).
- 15) J. C. van Loon: "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy", p. 97 (1980), (Academic Press, New York).
- 16) 鈴木正巳: "原子吸光分析法", 日本分析化学会編, p. 139 (1984), (共立出版).
- 17) J. F. Tyson: *Anal. Proc.*, **18**, 542 (1981).
- 18) M. W. Brown, J. Růžička: *Analyst* (London), **109**, 1091 (1984).
- 19) J. Růžička, E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **99**, 37 (1978).
- 20) S. Abbey: *Geostandards Newslett.*, **4**, 163 (1980).

☆

Atomic absorption spectrophotometric determination of magnesium in silicates by flow injection method. Koichi OGUMA, Tadashi NARA and Rokuro KURODA (Laboratory for Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi, Chiba 260)

A flow injection atomic absorption spectrophotometric method was described for the determination of magnesium in silicate rocks. About 100 mg of powdered sample was fused with a mixture of 300 mg of anhydrous lithium carbonate and 300 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. An aliquot of the resulting solution was taken and diluted with 1 M HCl to give a solution with the magnesium concentration of less than $2.5 \mu\text{g ml}^{-1}$. A $264 \mu\text{l}$ of the diluted sample solution was injected into the flow system with a flame atomic absorption spectrophotometer as the detection device. The atomic absorption spectrophotometer was operated under the standard conditions with the aspiration into an air-acetylene flame. To suppress the interferences from substances such as aluminum, silicate and phosphate, $337 \mu\text{l}$ of 0.4% lanthanum solution was added to the sample zone by the merging zone technique. The results obtained for fourteen USGS and two GSJ standard rock samples were in excellent agreement with the recommended values. The relative standard deviation was about 0.77% . Approximately 90 samples can be analyzed per hour on the solution basis.

(Received March 11, 1986)

Keyword phrases

FIA with atomic absorption detection; magnesium determination in silicate rocks; merging zone technique in FIA.