



花こう岩および随伴黒雲母中の銅の発光分光分析法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 裕敏, 下田, 信男, 鈴木, 孝範 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3742

花こう岩および随伴黒雲母中の銅の発光分光分析法

田中裕敏・(故)下田信男・鈴木孝範

Emission Spectrography of Copper in Granites and Their bearing Biotites

Hirotoishi Tanaka, deceased Nobuo Shimoda and Takanori Suzuki

Abstract

A minute amount of copper contained in granites and their bearing biotites could be exactly determined by emission spectrography using nickel as an internal standard. Matrix effects resulting from bulk chemical and mineral compositions of the sample and from existent state of copper were minimized to negligible small by preparing the copper standard series of granites and biotites whose copper concentrations had been exactly determined.

A certain amount of Ni was added to these standard granites, biotite and the samples under measurements, and the $I(\text{Ni})/I(\text{Cu})$ ratios were measured by the use of a Shimazu QL-170 Littrow type spectrography. The $I(\text{Ni})/I(\text{Cu})$ ratio could show copper concentrations in the samples with a relative error of 5%.

Copper concentration in the Nakanomichi (Ibaragi Prefecture) granite and biotite samples were found to be 5.7 and 11.3 respectively at the level of ppm, revealing a geochemical importance of copper enrichment in the bearing biotite.

1. 緒 言

ペグマタイト周縁の花こう岩およびその中に含まれる黒雲母中の微量成分の挙動を知る事を目的とし、数多くの試料の主成分および微量成分の値を定量してきた^{1), 2)}。それらのうち銅の発光分光分析法による定量結果を述べる。

花こう岩および黒雲母中の銅の含有量は一般に数 ppm から10数 ppm であるから、僅かの供試料（とくに黒雲母ではそうである）の場合、原子吸光分析法では困難で発光分光分析法が優れている。岩石および鉱物中の銅の発光分光分析には、内部標準として鉄、銀、パラジウム、インジウム³⁾ それにゲルマニウム⁴⁾ などが使用されているが、本実験ではニッケルを使用し

た。発光分光分析法では、けい酸塩岩石中における銅の存在形や標準試料と分析試料との化学組成差によるマトリックス効果など重要な問題があり、それを除去するための方法が用いられている。例えば、岩石および鉱物の主成分である SiO_2 , Al_2O_3 それに Na_2CO_3 を加えて合成した混合物に標準溶液を一定量加えたもの、または、W-1 (玄武岩) のように銅濃度の高い試料を酸化ゲルマニウムで逐次希釈したもの、更には、銅濃度既知の標準岩石である花こう岩と玄武岩およびそれに標準溶液を添加した3点を用いて標準試料としたことなどが報告されている⁵⁾。また黒雲母についても、その主成分と同じ組成を SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , KCl で合成し、銅を内部標準としてマンガンの濃度を求めた例などがある⁶⁾。

本報での標準試料は、花こう岩の定量には銅濃度既知な花こう岩を、黒雲母の定量には銅濃度既知な黒雲母を用いることによって化学組成の影響を除去した。

2. 実 験

発光分光分析に用いた装置、分析条件ならびに電極とその調製法および分析線対は次のとおりである。

2-1 装置

島津製大型水晶分光写真器 QL-170 型。島津製万能発光装置。島津製マイクロホトメーター。

2-2 発光および撮影条件

2-2-1 発光条件

対電極；炭素棒 6 mm ϕ 。補助電極；炭素棒 6 mm ϕ 。

高周波火花法 電源電圧；100 V。一次電圧；40 V。静電容圧；0.0033 μF 。

自己誘導；0 mH。

弧光法 弧光電圧；200 V。弧光電流；5 A。断続比；1：4。断続周期；4/秒

2-2-2 撮影条件

スリット巾；10/1000。電極間隙；2 mm。予備放電時間；50秒。中間絞；5 mm。

乾板；富士プロセスハード。現象；FD-111・20°C・3分。階段フィルター；100：24。

2-2-3 電極調製

上極；先端を80°円錐形とした。下極；直径 6 mm の中心に直径 2.5 mm、深さ 2 mm の穴をあけた。

2-3 試料調製

花こう岩は 0.4 g、黒雲母は 0.2 g を精秤し、それぞれに内部標準としてニッケルが試料に

対して2.5%になるようにニッケル溶液を添加し、十分に均一に混合し乾燥させたものを供試した。尚、緩衝剤は加えていない。

2-4 標準試料

定量しようとする全ての花こう岩(70試料)および黒雲母(50試料)を発光分光分析で銅およびニッケルのスペクトル線の黒度を測定し、その比(I_{Ni}/I_{Cu})を求めた。そしてその値が段階的に異なる試料を花こう岩および黒雲母それぞれ4個をとって、吸光度法(ジエチルジチオカルバミン酸法⁷⁾;以後DDTC法と記す)により銅の値を正確に定量し、それらを標準系列試料として用いた。

2-5 試薬

ニッケル溶液; 金属ニッケル(99.99%)を硝酸に溶かし、Ni 5mg/mlにする。

その他の試薬は全て特級試薬を使用した。

2-6 分析線

Cu; Cu I 3273.962Å, Ni; Ni I 3145.719Å

3. 結果と考察

本法では2.4に基いて標準試料を調製した。すなわち黒度比(I_{Ni}/I_{Cu})が最低値,最高値およびその間の2点を含む4標準試料で検量線を作成した。花こう岩のうち最低値を示した試料でもその黒度比を十分な感度で読みとることができた。一般に花こう岩および黒雲母中のニッケ

表-1 標準系花こう岩中の銅の濃度とその I_{Ni}/I_{Cu}

標準系列試料	銅濃度 (ppm)	I_{Ni}/I_{Cu} 測定値					平均値
		0.43	0.45	0.44	0.44	0.37	
A	3.4	0.43	0.45	0.44	0.44	0.37	0.44
B	4.5	0.68	0.73	0.70	0.71	0.70	0.70
C	6.0	0.78	0.93	0.88	0.92	0.96	0.92
D	9.6	1.90	1.88	1.83	2.11	1.72	1.87

表-2 標準系列黒雲母中の銅の濃度とその I_{Ni}/I_{Cu}

標準系列試料	銅濃度 (ppm)	I_{Ni}/I_{Cu} 測定値					平均値
		0.65	0.59	0.58	0.53	0.53	
E	7.6	0.65	0.59	0.58	0.53	0.53	0.54
F	11.3	0.45	0.45				
		1.04	1.28	1.28	1.30	1.28	1.26
G	14.8	1.32	1.20	1.15	1.38	1.35	
		1.74	1.96	1.52	1.60	1.80	1.73
H	21.0	1.75	1.57	1.96	1.57	1.80	
		3.55	3.59	2.98	2.80	3.40	3.26

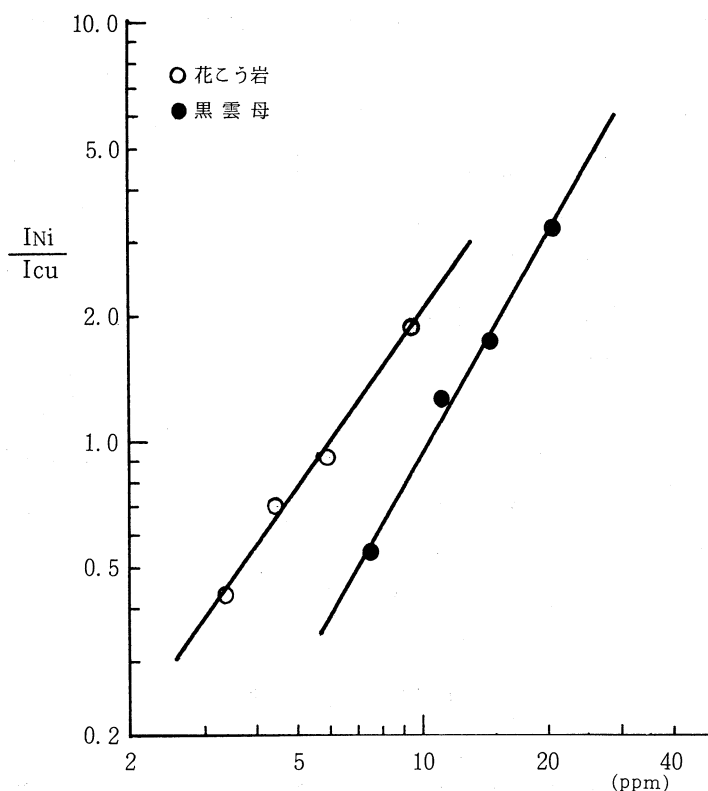


図-1 検量線

ルの含有量はそれぞれ 2~3ppm であるからニッケル添加量 2.5% に比べて無視できる。

表-1 および表-2 は花こう岩および黒雲母の標準系列試料それぞれ 4 試料中の銅の濃度を吸光度法にて定量した結果と、それらを発光分光分析で黒化度の比を繰返し測定した結果を示す。

上記 2 表より花こう岩と黒雲母では銅濃度が同じであってもそれらの黒化度が著しく異なっている。したがって、試料中の銅の定量にはそれと同一の化学組成および結晶構造を有しているものを標準試料に選ぶ必要がある。

表-3 花こう岩および黒雲母の主成分(中の道)

	花こう岩(%)	黒雲母(%)
SiO ₂	71.42	34.05
TiO ₂	0.35	3.03
Al ₂ O ₃	14.55	18.12
Fe ₂ O ₃	0.50	2.43
FeO	2.54	21.33
MnO	0.055	0.69
MgO	0.66	5.45
CaO	2.35	1.44
Na ₂ O	3.27	0.10
K ₂ O	3.95	8.50
H ₂ O ⁺	0.73	-
H ₂ O ⁻	nd	-

表-1 および表-2 より図-1 の検量線が得られる。この図-1 を用いて表-3 の主化学成分を有する花こう岩(茨城県中の道)および黒雲母(同)中の銅濃度を求めた。結果を表-4 に示す。

ここで平均値および変動係数は、測定値の平均値 ± 標準偏差の範囲内の値のみ用いてある。

表-4 花こう岩(中の道)および黒雲母(同)中の銅濃度のくりかえし分析

	測定値 (ppm)							平均値	変動係数(%)
	5.4	5.5	5.3	5.7	5.2	6.1	5.8		
花こう岩	6.0	5.7	6.0					5.7	5
黒雲母	12.5	11.2	11.4	10.6	11.7	10.5	9.3	11.3	5
	11.9	11.6							

以上の結果これら花こう岩および黒雲母の銅濃度を変動係数5%で定量できた。更に、花こう岩中の銅は含まれている黒雲母に濃縮していることをも示している。

4. 結 び

花こう岩および黒雲母中の銅の含有量を発光分光分析で定量するにあたりニッケルを内部標準に用いた。岩石・鉱物中の銅は揮発性元素に属しているため、やや難揮発性元素に属するニッケルは内部標準として今まで実用されていない。本実験で I_{Ni}/I_{Cu} を変動係数5%で測定することができた。

一方、図-1よりお互いの検量線が著しく異なることから、花こう岩と黒雲母との個体差からの影響は明らかである。このことは地球化学的応用にあたっては、標準試料と分析試料とが化学組成および銅の存在形が類似条件下にあることの必要性を示している。本法では銅の標準系列試料として分析試料中より選びその濃度をDDTC法にて定量したものを用いた。すなわち、標準系列試料の I_{Ni}/I_{Cu} に分析試料の I_{Ni}/I_{Cu} を内挿して濃度を求めることにより前述の影響を除去した。したがって同一組成からなる数多くの試料を迅速に定量する場合には極めて有効である。

本法は花こう岩と黒雲母の個体差を識別しうる感度と精度とを具備し、地球化学的研究に応用可能と思われる。

文 献

- 1) 下田信男：日化76(11)1248(1955)
- 2) 下田信男・遠藤信也：日化86(1)43(1965)
- 3) L. H. Ahrens, S. R. Taylor: Spectrochemical Analysis. 2nd ed. Addison-Wesley 1961 p. 244
- 4) A. E. Watson, G. M. Russel: Spectrochim. Acta 33(5)143(1978)
- 5) 浜口 博・黒田六郎・小沼直樹・安永 力：日化82(9)1190(1961)
- 6) 立川正久：地質学雑誌70, 36(1964)
- 7) E. B. Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd ed. p. 304