

チオシアン酸水銀(Ⅱ)法による岩石中の塩素定量法の 改良と Dodoman 系岩石中の塩素の定量

深 沢 力
岩 附 正 明
加 藤 ますみ
山 本 覚
諏 訪 兼 位*

(昭和48年8月31日受理)

Improved Analytical Method of Total and Soluble Chloride with Mercury(II) Thiocyanate in Rocks and Analytical Results of Dodoman Rocks

by Tsutomu FUKASAWA, Masaaki IWATSUKI, Masumi KATO, Satoru YAMAMOTO
and Kanenori SUWA*

Synopsis

The improved analytical method of chloride in rocks with mercury (II) thiocyanate has been studied. The effect of coexisting salts from the flux on the photometric determination of total chloride has been hitherto neglected, but in practice it is significant in high chloride concentration range. By reason of the effect the calibration curve has to be prepared by use of the same amounts of salts as these from the flux. The linearity of the calibration curve is improved by adding much more amounts of mercury (II) thiocyanate than that in the conventional method. The milky turbidity, which disturbs the determination of water soluble chloride in some rocks, can be removed by use of a membrane filter. The analytical results of chloride in East African Dodoman rocks formed probably about three billion years ago are also given.

1. 緒 言

岩石中の塩素の定量は地球科学的に重要であることから、硫化銀法¹⁾、放射化分析法^{2)~4)}、チオシアン酸水銀比色法⁵⁾、その他種々報告されている。チオシアン酸水銀比色定量法⁵⁾は比較的感度もよく、また特にその簡便性において優れていると思われる。この方法は内海⁶⁾によって提案され、岩崎ら⁵⁾⁸⁾により火山岩中の塩素の定量に応用され、その後、Huang ら⁷⁾もケイ

酸塩岩石中の全塩素の定量に適用している。しかしこれらの方法では検量線が曲線であること、全塩素の定量では共存塩の影響が無視されていること、水溶性塩素の定量では試料溶液が濁りやすいことなどの問題がある。このため、これらについて種々検討した結果、従来の全塩素定量法では共存塩の影響が無視できないほど大きいこと、また、水溶性塩素定量の場合は試料や操作によっては発色前の試料溶液に濁りが生じ、きわめて大きな誤差を生ずる場合もあることがわかった。本研究ではこれらの問題を解決し、検量線の直線

* 名古屋大学理学部地球科学教室

性を改善して、簡便確実な方法をえた。さらに、この改良法により、従来塩素含有量について知られていない東アフリカの約30億年以前に形成されたと考えられる花崗岩質岩石や片麻岩中の塩素を定量した。なお、チオシアン酸水銀(Ⅱ)法の改良法として過塩素酸酸性で行なう方法⁹⁾があるが、岩石試料に応用する場合、過塩素酸から塩素イオンが生成する恐れもあるので、ここでは硝酸酸性で検討した。

2. 試薬および装置

塩素イオン標準溶液 ($10 \mu\text{gCl}^-/\text{ml}$): 乾燥した塩化ナトリウム 0.824 g を水に溶かして 500 ml とし、これをさらに水で 100 倍にうすめて用いた。

鉄(Ⅲ)溶液 (0.25 M): 硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム 12.055 g を 9 M 硝酸 100 ml に溶かして用いた。

チオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液 (0.011 M): チオシアン酸水銀(Ⅱ) 0.35 g を蒸留エタノール 100 ml に溶解し一晩放置後用いた。

硝酸 (9 M): 硝酸を水で 9 M にうすめ、これに $\text{M}/10$ 過マンガン酸カリウム溶液をその着色がわずかに認められるまで滴加したのち、 3% 過酸化水素水 $1\sim 2$ 滴で脱色した。これは硝酸中の亜硝酸による妨害を除くためである。

その他試薬はすべて特級品を、水はイオン交換水に少量の水酸化ナトリウムを加えガラス蒸留器で蒸留して用いた。

分光光度計: 日立 101 型, 50 mm セルを用いた。

3. 定量操作

種々検討した結果、定量操作をつぎのように定めた。

3.1 全塩素の定量操作

岩石試料粉末 0.2 g を白金るつぼ中で、炭酸ナトリウム 1.4 g および酸化亜鉛 0.24 g とよく混合して加熱融解する。放冷後、水 5 ml とマンガン酸イオン還元のためエタノール $1\sim 2$ 滴を加え、小火で加熱し、可溶性物質を溶解する。これをよく水洗したろ紙 (No. 5C) を用い傾斜法によりろ過し、残渣を温水 5 ml で数回にわけて洗浄する。ろ液および洗液は 50 ml ポリエチレンビーカーにとり、時計皿でふたをし、注意して 9 M 硝酸を加えて弱酸性にし、よくかきまぜて炭酸ガスの大部分を追出す。 25 ml メスフラスコに移し鉄(Ⅲ)溶液 2 ml とチオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液 5 ml (従来法では 2 ml) を加え、標線まで水でうすめ、よく混合する。 10 分間放置し、その後 20 分以内に

50 mm セルを用いて 460 nm における吸光度を水を対照液として測定する。同様に空試験を行ない、その吸光度を差し引き、あらかじめ作成してある検量線より塩素量を求める。

検量線はつぎのようにして作成する。数個の 25 ml メスフラスコに塩素イオン標準溶液 $0\sim 10 \text{ ml}$ をとり、それぞれ $45 \text{ w/v}\%$ 硝酸ナトリウム溶液 5 ml (従来法では添加しない)を加える。これらに鉄(Ⅲ)溶液 2 ml とチオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液 5 ml (従来法では 2 ml) を加え、以下同様に操作して吸光度を測定し、塩素量と吸光度との関係線を原点を通るように平行移動して検量線とする。

3.2 水溶性塩素の定量操作

岩石試料粉末 0.2 g を 10 ml 遠沈管に入れ、水 10 ml を加え約 5 分間かきまぜたのち、遠心分離 (約 $2,000 \text{ rpm}$ で約 10 分間) する。上澄液を水洗したミリポア・フィルター (平均孔径 0.22μ) を用いてろ過し (従来法ではろ過しないでそのまま採取する)、残渣に再び水 10 ml を加え同様に操作する。これをさらにもう一度行なったのち、水約 10 ml で、ミリポア・フィルターを洗浄する。ろ液および洗液はすべて 50 ml メスフラスコにとり、標線まで水を加える。この 15 ml を 25 ml メスフラスコに分取し、以下 3.1 と同様に操作して吸光度を測定する。空試験は試料溶液をろ過する前に水約 40 ml をろ紙を通してろ過し、 50 ml メスフラスコにとり以下同様に操作して行ない、その吸光度を試料溶液についての吸光度から差し引き、あらかじめ作成してある検量線より塩素量を求める。

検量線は硝酸ナトリウム溶液を加えないほかは 3.1 とまったく同様にして作成する。

4. 全塩素定量における共存塩および沈殿生成の影響

従来法では検量線作成に際して共存塩の影響が考慮されていない。しかし、実際には溶融剤からの多量の塩や試料からのケイ酸イオンなどが共存する。この共存塩の影響については、内海⁹⁾も検討しているが岩石の分析においてはケイ酸イオン、アルカリ、その他多量に共存する場合が多い。そこでつぎの三つの場合について検量線を作成して検討した。

a) 共存塩の影響を考慮しない場合 (従来法): 数個の 25 ml メスフラスコに塩素イオン標準溶液 $0\sim 10 \text{ ml}$ をとり、鉄(Ⅲ)溶液 2 ml 、チオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液 2 ml を加え、以下 3.1 の定量操作と同様に操作

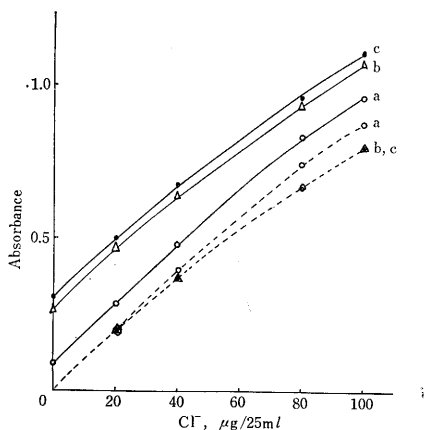


図-1 吸光度への共存塩の影響
 Fig. 1 Effect of coexisting salts on absorbance
 a) Added no salt (method in literature²⁾)
 b) Added salts from flux and sample.
 c) Added salt from flux (Na_2CO_3).
 Broken lines: Moved parallel to ordinate as through origin.
 Fe(III) solution: 2 ml; Hg (SCN)₂ solution: 2 ml; Wavelength: 460 nm; Cell: 50 mm; Reference: Water.

した。

b) 共存塩の影響を考慮した場合: 3.1の定量操作と同様な方法で岩石試料粉末(山形県須田産流紋岩)数回分をまとめて分解抽出し弱酸性にしたのち、試料量や試薬量が3.1の定量操作とまったく同じになるように数個の25 ml メスフラスコに分取し、以下a)と同様に操作した。

c) 溶融剤(炭酸ナトリウム)からの共存塩のみをM硝酸た場合: 炭酸ナトリウム数回分を水に溶解し9考慮して弱酸性にしたのち、試薬量が3.1の定量操作とまったく同じになるように数個の25 ml メスフラスコに分取し、以下a)と同様に操作した。

図-1に示すように、塩素量が多いと共存塩によって感度が低下し、検量線がより曲線的になることが認められた。またb)とc)のこう配が一致するので、試料からのケイ酸イオンなどの共存の影響はなく、炭酸ナトリウム(硝酸で中和するので結局硝酸ナトリウム)による効果であると考えられる。共存塩効果を考慮しない従来法では、50 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ 以上の塩素濃度で約10%も小さな値が得られることがわかった。

また、本法でアルカリ融解物に水を加えて抽出し、ろ過したのちにケイ酸のコロイド状沈殿が生成し、溶液を弱酸性にしても残存し、のちの定量を妨害する場合がある。しかしながら、同一試料でケイ酸沈殿が生成残存し、ろ過したものも、残存しなかったものと実

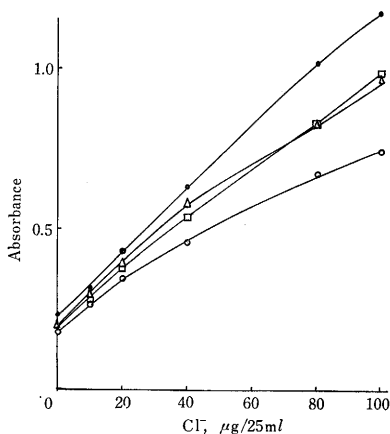


図-2 吸光度へのチオシアン酸水銀(II)添加量の影響
 Fig. 2 Effect of added amounts of mercury (II) thiocyanate on absorbance
 Hg (SCN)₂ solution: ○1 ml, △2 ml, ●5 ml, □8 ml; Fe(III) solution: 2 ml; Wavelength: 460 nm; Cell: 50 mm; Reference: Water; Added salt from flux.

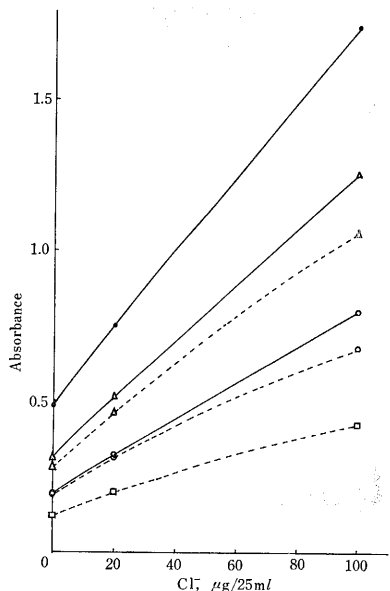


図-3 吸光度への鉄(III)添加量の影響
 Fig. 3 Effect of added amounts of iron (III) on absorbance
 Fe (III) solution: □0.5 ml, ○1 ml, △2 ml, ●4 ml; Hg (SCN)₂ solution: —5 ml, 2 ml; Wavelength: 460 nm; Reference: Water; Cell: 50 mm; Added salt from flux.

験誤差内で一致した。したがってケイ酸沈殿が生成し残存した場合はろ過すればよいことがわかった。

表-1 Tanzania 国の Dodoman 系岩石の分析結果
Table 1 Analytical results of Dodoman rocks, Tanzania

Sample	Total Cl in sample (%)	Water-soluble Cl in sample (%)	Water-soluble Cl in total Cl (%)
S1 Gneissose tonalite [3]	0.008 ₁	0.001 ₃	16
S2 Gneissose granodiorite [8]	0.008 ₃	0.001 ₉	23
S3 Microcline injection gneiss [15]	0.014 ₃	0.002 ₂	15
S5A Biotite gneiss [19]	0.016 ₄	0.004 ₉	30
S5B Biotite bearing gneiss [19]	0.014 ₂	0.003 ₀	21
S6 Augen gneiss [22]	0.014 ₆	0.003 ₈	26
S8 Orthogneiss [29]	0.011 ₁	0.001 ₅	13
S9 Gneissose granite [33]	0.009 ₈	0.002 ₁	21

The locations of the sampling are shown in square brackets, and the numbers indicate the distances for north-northeast from Rungwa of central Tanzania in miles.

5. 検量線の直線性の改善

従来のチオシアン酸水銀法では検量線の直線性が悪い。共存塩がある場合はさらに悪く、 $30 \mu\text{gCl}^-/25 \text{ ml}$ 程度までは直線性を示すが、それ以上は直線からのずれが大きい。したがって、試薬添加量をつぎのように変えて実験した。すなわち、3.1の検量線作成操作において鉄(Ⅲ)溶液量を 2 ml とし、チオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液量(従来法では 2 ml)を $1, 2, 5, 8, \text{ ml}$ と変えた場合、またチオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液量を 2 または 5 ml とし、鉄(Ⅲ)溶液量を $0.5, 1, 2$ または 4 ml と変えた場合について検討した。これらの結果を図-2, 3に示した。チオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液量のある程度増すと直線性・感度ともに改善されるが、増しすぎると直線性はよいが感度が低下した。鉄(Ⅲ)溶液量を増すと感度は高くなるが空試験値がかなり増大した。以上から鉄(Ⅲ)溶液 2 ml 、チオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液 5 ml (従来法では 2 ml) 程度が適当で、これによって検量線は共存塩を含む場合でも $0 \sim 80 \mu\text{gCl}^-/25 \text{ ml}$ の範囲まで直線性を示し、 $80 \mu\text{gCl}^-/25 \text{ ml}$ における感度は従来法に比べ約 20% 向上した。なお、チオシアン酸水銀(Ⅱ)溶液量を 5 ml としたときは、共存塩を考慮しない場合は考慮した場合に比べ、わずかに(約 5%) 感度が低かった。

6. 水溶性塩素定量操作における濁りの除去

従来の水溶性塩素定量操作では、試料粉末に水を加えてかきまぜ遠心分離した上澄液をそのまま用いる。しかし、岩石試料によっては通常の遠心分離機では分

離できない濁りを生じ、また定量精度を上げるため上澄液をなるべく多く採取しようとする沈殿が浮き上がる欠点がある。実際に7で述べる古期岩石試料では、この濁りによる透過率が 65% にも達する場合があった。この濁りは通常のろ紙(No.5C)では別できなかったが、平均孔径 0.22μ のミリポア・フィルターを用いると別できた。そこでミリポア・フィルターによるろ過操作を加えた。またこの操作により、たとえ少量の沈殿が浮き上がってもろ別できるので上澄液を多く採取できる。

7. 東アフリカの古期岩石試料の分析

1968年9月諏訪が Tanzania 国中央部 Rungwa 北方で採取した $25 \sim 35$ 億年前の Dodoman 系岩石8種に含まれる塩素を本法により定量した結果を表-1に示した。

文 献

- 1) P. K. Kuroda, E. B. Sandell: *Anal. Chem.*, **22**, 1144 (1950).
- 2) O. Johansen, E. Steinnes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 1107 (1967).
- 3) E. Berkey, D. E. Fisher: *ibid.*, **31**, 1543 (1967).
- 4) A. Wytenbach, H. R. von Gunten, W. Scherle: *ibid.*, **29**, 475 (1965).
- 5) 岩崎岩次, 桂敬, 坂戸直行: 日化, **76**, 1116 (1955).
- 6) 内海諭: 日化, **73**, 835, 838 (1952).
- 7) W. H. Huang, W. D. Johns: *Anal. Chim. Acta*, **37**, 508 (1967).
- 8) 岩崎岩次, 桂敬, 坂戸直行, 平出光衛: 日化, **78**, 164 (1957).
- 9) 友成明久: 日化, **83**, 693 (1962).