

グラファイト炉原子吸光法による岩石試料中の微量元素の分析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 永石, 一弥, 石川, 剛志 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00000364">https://doi.org/10.14945/00000364</a>

# グラファイト炉原子吸光法による岩石試料中の 微量元素の分析

永石一弥<sup>1</sup>・石川剛志<sup>1</sup>

## Trace element analysis of rock samples using graphite furnace-atomic absorption spectrometry

Kazuya NAGAISHI<sup>1</sup> and Tsuyoshi ISHIKAWA<sup>1</sup>

**Abstract** A technique for analyzing trace amounts of Ba, Be, Li, Pb, Rb, Sr, K and Ti in rock samples is described. In this technique, rock or mineral samples are decomposed by HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HF-HNO<sub>3</sub> and the trace element concentrations are determined by graphite furnace-atomic absorption spectrometry (GF-AAS) using standard addition. The detection limits for this method are <6 pg for Ba, Be, Li, Pb, Rb and Sr and <40 pg for K and Ti. The trace element concentrations determined for eight GSJ rock reference samples showed good agreement with the recommended values, and the analytical errors were less than 5%. This technique enables to obtain reliable trace element compositions of rock and mineral samples even if the sample sizes are very small (<10 mg).

**Key words:** analytical method, trace elements, graphite furnace atomic absorption spectrometry, rock reference samples.

### はじめに

原子吸光分析法は、試料をアセチレン炎中やグラファイト炉中などで加熱して原子蒸気化し、測定対象の元素に特有な波長の光を照射したときに、原子の励起に伴ってその波長の光が吸収されることを利用して、元素分析を行う方法である。原子吸光法は、分析元素の選択性や分析の簡便さなどの点で優れた特徴を持っており、岩石、鉱物の主成分元素、微量元素の分析に広く用いられている。その中で原子化系としてグラファイト炉を用いた原子吸光分析法は、(1)1~100 $\mu$ l程度の少量の溶液試料で分析が行えること、(2)多くの元素について非常に高い感度を示すこと（検出限界がpg~fgのオーダー：鈴

木, 1984; GILL, 1997) から、少量の試料を用いた微量元素分析に適しており、元素によってはICP質量分析法をしのぐ超微量分析が可能である(GILL, 1997)。また、最近のグラファイト炉原子吸光分析計はD<sub>2</sub>ランプ法、偏光ゼーマン法、高速自己反転法のいずれかのバックグラウンド補正法を備えており、信頼性の高い分析値を得ることが可能となっている。

静岡大学理学部地球科学教室にも1996年3月にグラファイト炉原子吸光分析計が設置され、種々の応用が試みられてきている。今回、岩石試料中の微量元素8元素(Ba, Be, Li, Pb, Rb, Sr, K, Ti)の分析に、グラファイト炉原子吸光法の適用を試みた。原子吸光法においては共存元素による種々の干渉が定量に際して問題となること

<sup>1</sup>静岡大学理学部地球科学教室, 422-8529 静岡市大谷 836.

<sup>1</sup>Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan.

E-mail : kazuya@se.geomail.sci.shizuoka.ac.jp (K.N.), setishi@ipc.shizuoka.ac.jp (T.I.)



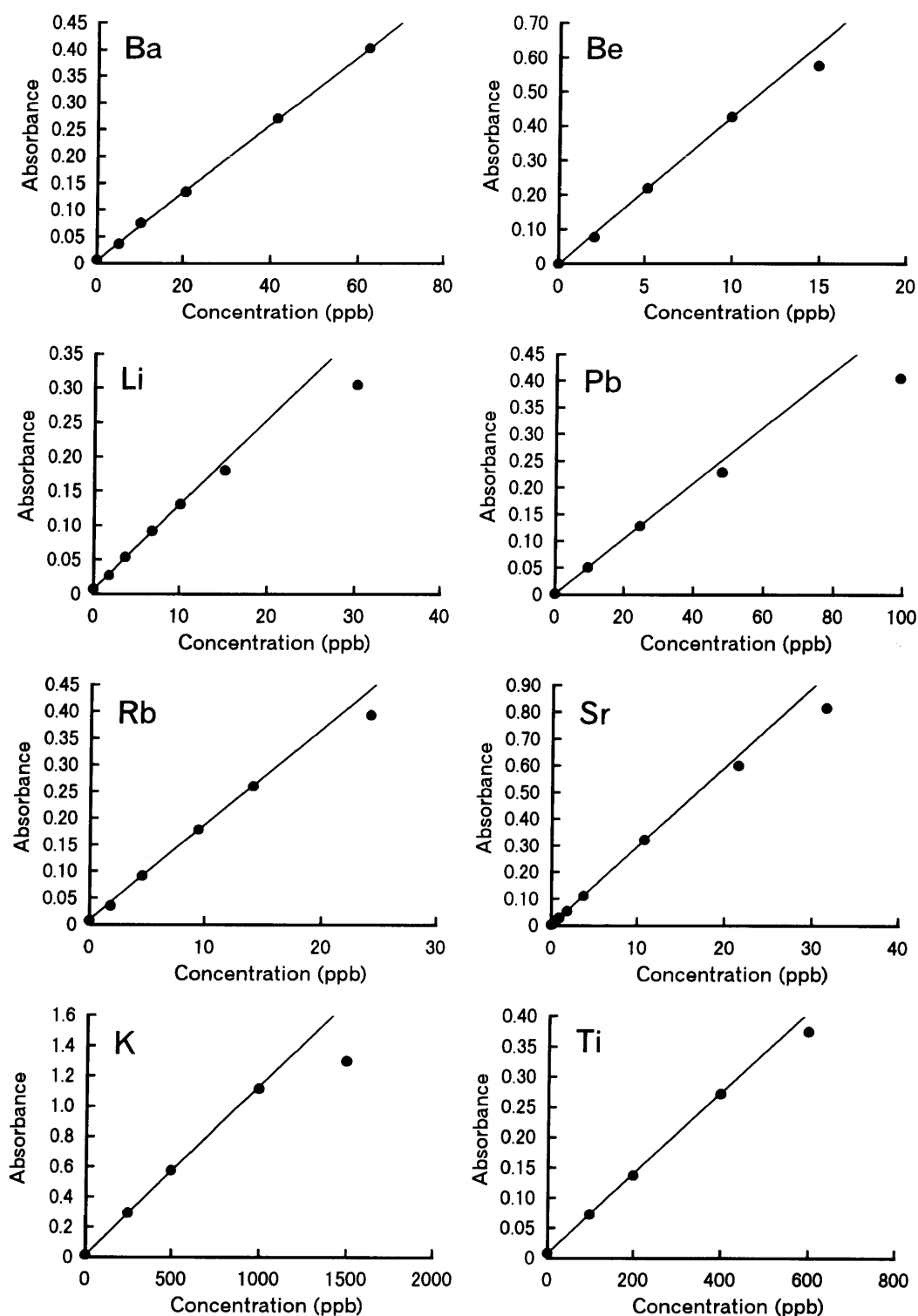


図 1 各元素における検量線 (20 $\mu$ l 注入時).  
Fig. 1 Calibration line for each element (20 $\mu$ l injection).

流値を高くするとスペクトル線の強度が増大し、相対的にノイズが小さくなるが、高すぎると自己吸収により原子吸収感度が低下する。これらのパラメータについては、日立製作所 (1992) の値を参考にして信号/ノイズ比が向上するよう条件を最適化させた (表 1)。

#### 検出限界とダイナミックレンジ

0.1 N-HNO<sub>3</sub> または 0.07 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で希釈した各元素の標準溶液を 20 $\mu$ l グラファイト炉中に注入し、表 1 に示した条件で吸光度を測定し、検量線を作成した (図 1)。吸光度の値は 3 回の測定値の平均値である。図 1 に見られるように原子吸光法においては高濃度領域で吸光度が

表 2 各元素における検出限界とダイナミックレンジ.

Table 2 Detection limit and dynamic range for each element.

	Detection limit (pg)	Dynamic range (ppb)			
		20 $\mu$ l injection		5 $\mu$ l injection	
		L.L.	U.L.	L.L.	U.L.
Ba	5.8	0.29	60	1.2	240
Be	0.032	0.016	1.5	0.064	6
Li	2.4	0.12	20	0.48	80
Pb	2.8	0.14	25	0.56	100
Rb	1.6	0.080	15	0.32	60
Sr	0.52	0.026	12	0.10	48
K	26	1.28	800	5.2	3200
Ti	36	1.80	400	7.2	1600

L.L. : lower limit, U.L. : upper limit

飽和し検量線が濃度軸側に曲がるので、精度の高い定量値を得るためには検量線の直線範囲（ダイナミックレンジ）内で測定を行う必要がある。

ダイナミックレンジの下限は検出限界によって与えられる。検出限界は一般に、ブランク信号の変動の標準偏差の3倍に相当する濃度であると定義されている。ただし、グラファイト炉原子吸光法における信号強度（吸光度）は、試料溶液中の元素濃度ではなく、炉内に注入される元素の総量に依存する。そのため検出限界も元素の重量で表されるのが普通である。図1の条件下においてブランク溶液（0.1 N-HNO<sub>3</sub>または0.07 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）の繰り返し測定により求められた検出限界（単位 pg）を表2に示した。検出限界は最も低い Be で 0.032 pg、最も高い Ti で 36 pg である。なお K については 766.5 nm のスペクトル線を使えば1桁以上検出限界を向上させることができる。

ダイナミックレンジの上限は、偏光ゼーマン法を用いた Ba, Be, Li, Pb, Rb, Sr, Ti では、吸光度およそ 0.15~

0.4、偏光ゼーマン法を用いていない K では、吸光度およそ 1 である（図1）。これらのダイナミックレンジの上限に対応する各元素の濃度は、前述の理由によりグラファイト炉中に注入する溶液量に依存する。5  $\mu$ l および 20  $\mu$ l 注入時の各元素におけるダイナミックレンジを表2に示した。試料溶液中の測定元素の濃度が、この表に示す範囲内におさまっていれば、直線の検量線を用いた定量が可能である。ただし、実際には精度の高い測定を行うためには、元素濃度が定量下限（検出限界の10/3の値）以上であることが必要である。

#### 加熱プログラム

グラファイト炉原子吸光法においては、試料溶液をグラファイト炉内に注入した後、炉の温度を段階的に上昇させて試料の乾燥（drying）、灰化（ashing）、原子化（atomization）、クリーン（burn-off）を行う。原子化段階での吸光度を測定値とするのであるが、精度の高い測定を行うためには、吸光度値と再現性が最大となるように温度プログラムを設定する必要がある。本研究で用いた加熱プログラムを表3に示した。

これらのパラメータのうち、灰化温度の設定が最も重要である。灰化は、共存する有機物あるいは沸点の低い元素を蒸発・除去することにより、原子化段階での分光学的干渉、化学的干渉を軽減するために行う。そのため灰化温度は目的元素が蒸発しない範囲内で可能な限り高くとることが望ましいが、最適温度は共存元素が全く存在しない場合と岩石のように試料が複雑なマトリックス組成を持つ場合とでは異なる。そこで岩石試料測定の際の最適灰化温度を決定するため、標準岩石試料 JB-2 または JB-3 を後述の HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法で分解し、溶液化したものについて灰化温度を変化させて吸光度を測定した。最適灰化温度が、共存元素が全く存在していない場合の最適値（例えば日立製作所、1992を参照）とは大きく異なっている Be, Li, Ba, Pb の4元素の例を図2に示した。

Be, Li については、共存元素が存在しない場合の最適

表 3 本研究で用いた加熱プログラム.

Table 3 Heating programs used in this study.

Stage	Ba			Be			Li		
	Temperature (°C)		Duration (sec)	Temperature (°C)		Duration (sec)	Temperature (°C)		Duration (sec)
	Start	End		Start	End		Start	End	
Drying	80	300	40	80	300	40	80	300	40
Ashing	900	900	30	900	900	30	800	800	30
Atomization	2600	2600	10	2400	2400	10	2600	2600	10
Burn-off	2800	2800	6~10	2500	2500	4~6	2800	2800	4~6
Stage	Pb			Rb			Sr		
	Temperature (°C)		Duration (sec)	Temperature (°C)		Duration (sec)	Temperature (°C)		Duration (sec)
	Start	End		Start	End		Start	End	
Drying	80	300	40	80	300	40	80	300	40
Ashing	1000	1000	30	520	520	30	700	700	30
Atomization	2000	2000	10	2200	2200	10	2400	2400	10
Burn-off	2200	2200	4	2500	2500	4	2800	2800	4~8
Stage	K			Ti			*Pb		
	Temperature (°C)		Duration (sec)	Temperature (°C)		Duration (sec)	Temperature (°C)		Duration (sec)
	Start	End		Start	End		Start	End	
Drying	80	300	40	80	300	40	80	140	40
Ashing	550	550	30	900	900	30	400	400	30
Atomization	2300	2300	10	2700	2700	10	2000	2000	10
Burn-off	2500	2500	4	2800	2800	4~10	2200	2200	4

Note: These conditions are for the sample prepared by HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> method except for \*Pb (HF-HNO<sub>3</sub> method).

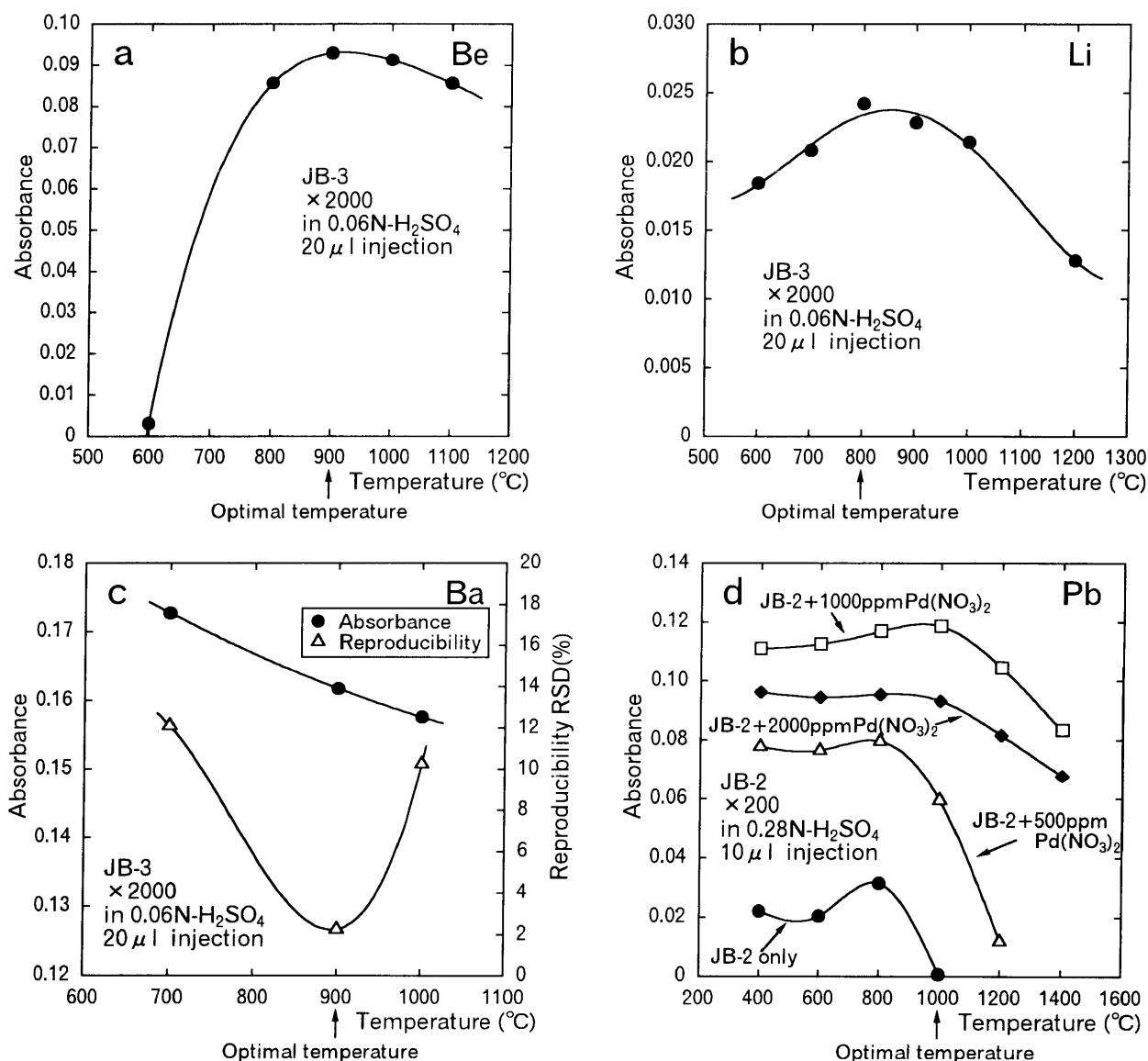


図 2 Be (a), Li (b), Ba (c), Pb (d) における灰化温度と吸光度との関係。(c) には、測定値の繰り返し再現性も示してある。  
 Fig. 2 Absorbance in GF-AAS analysis of (a) Be, (b) Li, (c) Ba and (d) Pb as a function of ashing temperature. In (c), reproducibility of measured absorbance is also shown.

灰化温度は、共に 600°C であるが、岩石試料の場合は、900°C, 800°C においてそれぞれ吸光度が最大となるため (図 2a, b), それらの温度を岩石試料測定時の灰化温度とした。

Ba については、灰化温度が、共存元素が存在しない場合の最適値である 700°C の時、岩石試料においても吸光度が高いが、吸光度の繰り返し再現性 (相対標準偏差) は 10% 以上とかなり悪い。しかしながら灰化温度を 900°C に上げると、吸光度はやや低下するが繰り返し再現性が 3% 以下まで向上する (図 2c)。したがって岩石試料測定時の Ba の灰化温度は 900°C とした。

蒸発温度が比較的低い Pb では、岩石試料の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液そのままでは共存元素による干渉が大きく、灰化温度を変化させても実用的な吸光度は得られない (図 2d)。そこで、Pb の化合物形態を変化させ、高い灰化温度でも Pb が飛散しないようにする目的でマトリックスモディファイアとして一般に用いられている Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を試料

溶液に添加して実験を行った。JB-2 溶液に 500 ppm, 1,000 ppm, または 2,000 ppm の Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を等量添加し、灰化温度を 400°C から 1,400°C まで変化させて吸光度を測定した (図 2d)。いずれの濃度の Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> でも吸光度値に大きな改善が見られたが、最大の吸光度が得られた Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,000 ppm, 灰化温度 1,000°C を岩石試料の分析に用いる条件とした。なお、後述の HF-HNO<sub>3</sub> 分解法を用いると、同じ溶液で測定できる元素の数は少ないが、灰化温度 400°C で Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を添加することなく Pb の測定を行うことができる (表 3)。

#### 検量線法と標準添加法

原子吸光分析における定量法としては、検量線法および標準添加法が一般に用いられる。検量線法においては、濃度の異なるいくつかの標準溶液の吸光度を測定して、単一の検量線を作成する。その検量線と、試料の吸光度測定値とを対照させて、試料中の元素濃度を求め

る。この方法では、各試料について一回の測定で分析値が得られるので、分析に要する時間が短く、効率的である。ただし、標準試料と測定試料の組成が一致、または類似していないと、共存元素による干渉の程度が両者で異なってしまい、正確な値が得られないことがある。

一方、標準添加法においては、試料溶液に濃度の異なる標準溶液を加えて混合したものを2つ以上用意し、それらの吸光度を測定する。加えた元素濃度に対して吸光度値をプロットすると、吸光度軸を正の位置で切る検量線が得られる。この吸光度軸切片は標準溶液を添加しない場合の吸光度に相当し、元素濃度は検量線を外挿したときの濃度軸切片として与えられる。この方法では各試料について別個の検量線を作成して定量を行うので、共存元素による干渉の影響を効果的に除去できるが、分析に要する時間が長くなる。

上記のどちらの方法が定量に適するかは元素により、またマトリックス組成により異なる。そこで、標準岩石試料 JB-2、JB-3 を用い、Pb については HF-HNO<sub>3</sub> 分解法（後述）、Ba、Be、Li、Rb、Sr、K、Ti については HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分解法（後述）によって試料溶液を作成し、検量線法および標準添加法を用いて定量を行った。それらの定量値の、推奨値 (IMAI *et al.*, 1995) からのずれの大きさを、図 3 に示した。図中には推奨値の誤差 (標準偏差) も示してある。

検量線法による定量は、目的元素の単純な 0.1 N-

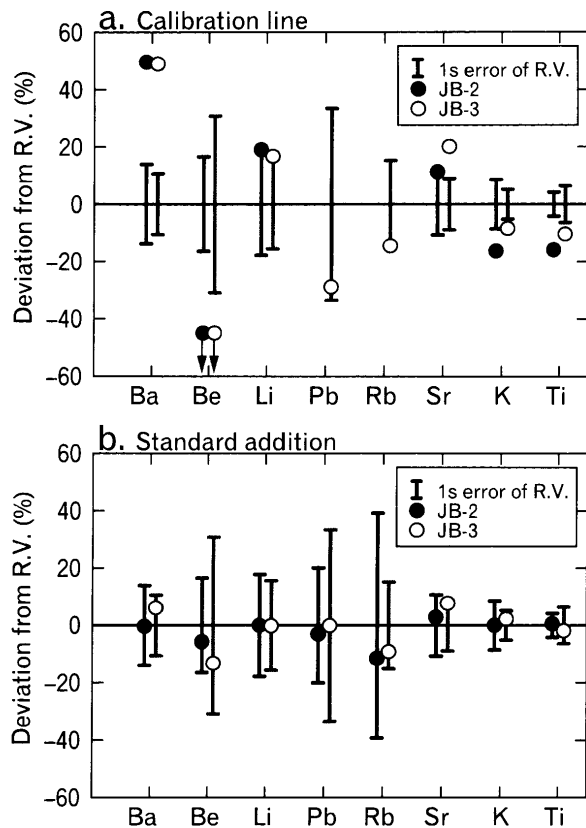


図 3 検量線法 (a) と標準添加法 (b) によって測定された JB-2、JB-3 の微量元素分析値と推奨値 (R.V.) との比較。

Fig. 3 Deviation of trace element concentrations of JB-2 and JB-3 determined by (a) calibration line and (b) standard addition from recommended values (R.V.).

HNO<sub>3</sub> 溶液または、0.07 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を標準溶液として用いた。結果を見ると、Pb と Rb の定量値は推奨値と誤差の範囲内で一致しているものの、Ba、Li、Sr の値は推奨値の誤差の範囲を超えて高く、逆に Be、K、Ti は低い値となっている (図 3a)。特に Ba の定量値は推奨値に比べて 50% も高く、Be に関しては岩石試料の最適灰化温度 (900°C) では、標準溶液中の Be が大部分蒸発してしまうため、実用的な定量が不可能であった。石川・蟹沢 (1986) は、標準岩石試料を HF-HNO<sub>3</sub> 法で分解した後、HCl 溶液としたものについて検量線法を用いて微量元素の定量を行った。彼らは Ba については良好な結果を得たが、Sr については本研究と同様に正しい値が得られないことを報告している。このように検量線法で正しい値が得られないのは、単純な組成の標準溶液に比べて、岩石試料においては多量の共存元素による化学的干渉が大きいためであると考えられる。したがって、正確な定量値を得るためには標準溶液と試料溶液のマトリックス組成を一致させるか、もしくは適当な干渉抑制剤を添加しなければならない。しかしながら、多様な組成を示す岩石試料についてそのような操作を行うのは困難である。

標準添加法による定量は、岩石試料の溶液に、濃度 0 ppb のものを含めて 3 種類の濃度の異なる標準溶液をそれぞれ等量添加・混合して行った。標準溶液の添加は、オートサンプラーの機能を用い、炉内添加により行った。こうして得られた定量値は JB-3 の Be と Rb の測定値が推奨値より 9~13% 低い値を示すものの、推奨値の誤差 (IMAI *et al.*, 1995) を考慮に入れると、全測定元素の定量値が推奨値と一致している。このように標準添加法を用いれば、複雑なマトリックス組成を持つ岩石試料においても、正確な微量元素の定量が行えることがわかった。そこで本研究では、全元素について標準添加法を用い、岩石試料の分析を行うことにした。

#### 確立された実験操作

##### HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分解法による試料溶液の調整

岩石の粉末試料約 25 mg を、H<sub>2</sub>O 約 0.1 ml をあらかじめ加えておいた 7 ml テフロンジャーに精秤する。秤り取った試料粉末に 32%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 ml、46%-HF 1.5 ml を加え、テフロンジャーにしっかりとふたをして振とうし、試料粉末を懸濁させた後ホットプレート (140°C) 上で加熱・分解させる。分解が完了したらテフロンジャーのふたを取り、試料をホットプレート上で蒸発乾燥させる。この温度 (140°C) では硫酸は蒸発しないため、テフロンジャーには、湿った試料の分解物が残る。この分解物に、約 5 ml の H<sub>2</sub>O を加え、テフロンジャーにふたをしてホットプレート上で加熱し、分解物を完全に溶解させる。この試料溶液をメスフラスコに移し、H<sub>2</sub>O を加えて 10 ml とする。この 10 ml のうち、4 ml をマイクロピペットを用いて正確に分取して別のメスフラスコに移し、H<sub>2</sub>O を加えて 20 ml としたものを Pb 以外の元素 (Be、Li、Rb、Sr、Ba、K、Ti) の原子吸光分析に用いる。残りの 6 ml の試料溶液のうち 1 ml は、そのまま Pb の原子吸光分析に用い、5 ml は Zr、Y の ICP 発光分析に用いる。Pb 以外の 7 元素の原子吸光分析に用いる試料溶液中の元素濃度はもとの岩石試料に比べて約 2,000 倍に希釈されている。この溶液中の Be、Li、Rb、Sr、Ba 濃度は定量に適した濃度 (表 2) となっている場合が多いが、濃度が高すぎる場合には必要に応じて 0.05 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で

希釈して分析に用いる。実験操作の概要を図4に示した。

HF-HNO<sub>3</sub>分解法による試料溶液の調整

岩石の粉末試料約25mgを、H<sub>2</sub>O約0.1mlをあらかじめ加えておいた7mlテフロンジャーに精秤する。秤り取った試料粉末に61%-HNO<sub>3</sub> 0.7ml, 46%-HF 0.7mlを加え、テフロンジャーにしっかりとふたをして振とう

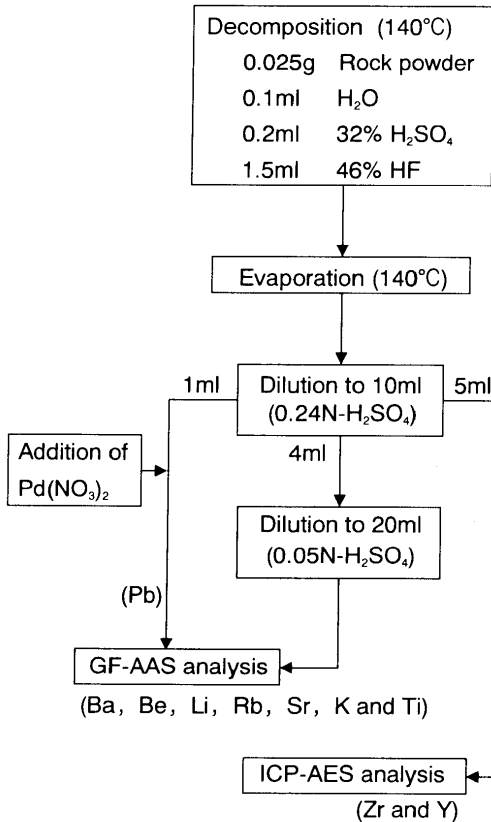


図4 HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解法を用いた試料溶液の調整手順。  
Fig. 4 Procedure for preparing sample solution using HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> digestion.

し、試料粉末を懸濁させた後、ホットプレート(140°C)上で加熱・分解させる。分解が終了したらテフロン

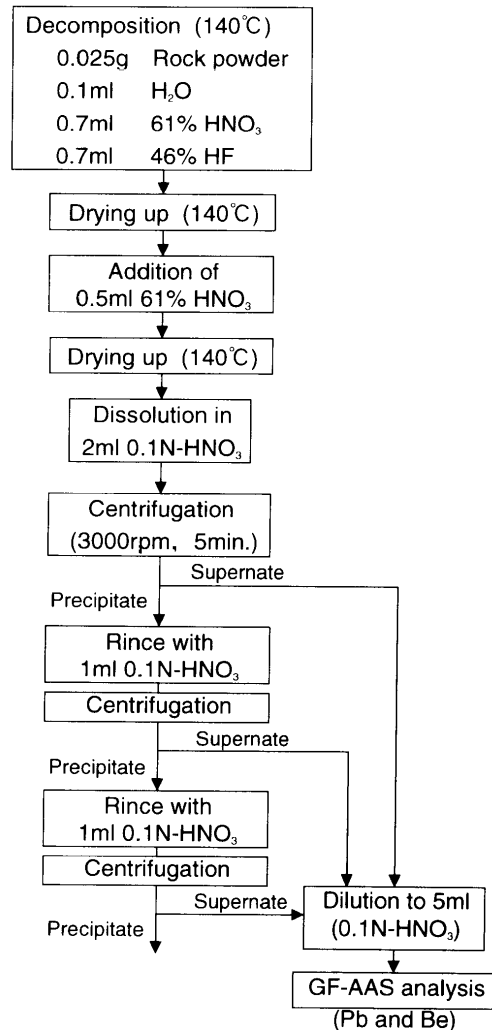


図5 HF-HNO<sub>3</sub>分解法を用いた試料溶液の調整手順。  
Fig. 5 Procedure for preparing sample solution using HF-HNO<sub>3</sub> digestion.

表4 標準添加法において用いる標準溶液の濃度と注入量。

Table 4 Concentration and injection volume of solutions used for standard addition.

	Concentration of standard solution (ppb)			Injection volume (μl)		
	I	II	III	Sample solution	Standard solution	1000ppm Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ba	0	30	60	10	10	—
Be	0	0.5	1	10	10	—
Li	0	10	20	5	5	—
Pb	0	30	60	5	5	5
Rb	0	10	20	10	10	—
Sr	0	15	30	5	5	—
K	0	500	1000	10	10	—
Ti	0	400	800	5	5	—
*Pb	0	30	60	5	5	—

Note : These conditions are for the sample prepared by HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> method except for \*Pb (HF-HNO<sub>3</sub> method).



ジャーのふたを取り、試料をホットプレート上で蒸発乾固させる。乾固した試料に、61%-HNO<sub>3</sub> 0.5 ml を加え、再びホットプレート上で蒸発乾固させる。次に試料に、0.1N-HNO<sub>3</sub> 2 ml を加え振とうし、ホットプレート上で加熱した後、遠心分離器にかけ (3,000 rpm, 5 分)、フッ化物の沈殿と上澄みとを分離し、上澄みのみを 5 ml メスフラスコに移す。沈殿には 0.1N-HNO<sub>3</sub> 1 ml を加えて

振とうし、再び遠心分離器にかけて上澄みを分離し、先の上澄みと合わせる。この操作をもう一度繰り返して、沈殿を十分に洗った後、回収した上澄み液に 0.1 N-HNO<sub>3</sub> を加えて 5 ml としたものを、試料溶液とする。この方法では Li, K, Rb, Ba については干渉のため十分な吸光度が得られず、また Sr については難溶性のフッ化物沈殿をつくり、溶液中に完全には回収されない可能性

表 5 JB-2 の繰り返し測定の結果。

Table 5 Results of repeated analyses of JB-2 standard.

Sample	Ba (ppm)	Be (ppm)	Li (ppm)	Pb (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	K <sub>2</sub> O (wt.%)	TiO <sub>2</sub> (wt.%)	*Pb (ppm)
JB-2 #1	228	0.267	7.82	5.39	6.79	177	0.436	1.18	5.04
JB-2 #2	223	0.246	8.27	5.11	6.35	183	0.394	1.17	5.37
JB-2 #3	222	0.254	7.49	5.21	6.22	190	0.422	1.23	5.45
JB-2 #4	211	0.235	7.48	5.04	6.72	180	0.422	1.19	5.07
Average	221	0.245	7.77	5.19	6.52	183	0.419	1.19	5.23
1s	7.2	0.013	0.37	0.15	0.28	5.6	0.018	0.03	0.21
RSD (%)	3.2	4.1	4.8	2.9	4.3	3.1	4.3	2.2	4.0

\*value obtained for the sample prepared by HF-HNO<sub>3</sub> method

表 6 地質調査所標準岩石試料の微量元素組成。

Table 6 Trace element Compositions of GSJ rock reference samples.

Sample	Ba (ppm)			Be (ppm)			Li (ppm)		
	This study	R.V.		This study	R.V.		This study	R.V.	
		Ave.	1s		Ave.	1s		Ave.	1s
JA-1	324	311	26	0.484	0.50	0.01	8.84	10.8	1.94
JA-2	316	321	28	2.13	2.05	0.44	26.2	27.3	2.9
JA-3	336	323	28	0.792	0.80	0.07	13.4	14.5	2.0
JB-1a	516	504	26	1.65	1.44	0.25	10.2	10.9	2.0
JB-2	221	222	31	0.245	0.26	0.04	7.77	7.78	1.39
JB-3	260	245	26	0.702	0.81	0.25	7.19	7.21	1.13
JR-1	57.4	50.3	10.2	3.60	3.34	0.62	65.8	61.4	5.3
JR-2	31.2	39.5	17.2	3.88	3.75	0.54	73.8	79.2	5.8
Sample	Pb (ppm)			Rb (ppm)			Sr (ppm)		
	This study	R.V.		This study	R.V.		This study	R.V.	
		Ave.	1s		Ave.	1s		Ave.	1s
JA-1	6.42	6.55	2.45	12.1	12.3	3.4	264	263	23
JA-2	20.5	19.2	2.2	72.9	72.9	6.7	244	248	12
JA-3	7.75	7.70	0.90	35.0	36.7	3.5	278	287	18
JB-1a	6.73	6.76	1.43	40.0	39.2	4.2	442	442	19
JB-2	5.19	5.36	1.08	6.52	7.37	2.89	183	178	19
JB-3	5.57	5.58	1.87	13.7	15.1	2.3	434	403	36
JR-1	20.9	19.3	3.8	247	257	16	30.6	29.1	5.2
JR-2	20.4	21.5	3.4	281	303	24	8.88	8.11	2.31
Sample	K <sub>2</sub> O (wt.%)			TiO <sub>2</sub> (wt.%)			Pb (ppm)		
	This study	R.V.		This study	R.V.		This study*	R.V.	
		Ave.	1s		Ave.	1s		Ave.	1s
JA-1	0.819	0.783	0.056	0.843	0.853	0.041	6.13	6.55	2.45
JA-2	1.81	1.82	0.05	0.686	0.667	0.039	19.2	19.2	2.2
JA-3	1.32	1.41	0.05	0.701	0.700	0.062	7.30	7.70	0.90
JB-1a	1.45	1.40	0.06	1.33	1.28	0.04	6.73	6.76	1.43
JB-2	0.419	0.419	0.036	1.19	1.18	0.05	5.23	5.36	1.08
JB-3	0.793	0.776	0.040	1.39	1.42	0.09	5.98	5.58	1.87
JR-1	4.41	4.38	0.27	0.107	0.108	0.015	21.4	19.3	3.8
JR-2	4.48	4.46	0.12	0.057	0.066	0.011	23.8	21.5	3.4

R.V. : recommended value (IMAI *et al.*, 1995)

\*value obtained for the sample prepared by HF-HNO<sub>3</sub> method

があるため、いずれも定量に適さない。しかしながら、この方法ではPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加することなくPbの定量を行うことができる。またBeの定量にも適している。実験操作の概要を図5に示した。

#### 標準添加用の標準溶液の調整

標準添加用の標準溶液は市販の標準溶液をマイクロペットとメスフラスコを用いて正確に希釈して作成する。希釈用の酸としてはHF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解法により調整した試料の場合には、0.05 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HF-HNO<sub>3</sub>分解法により調整した試料の場合には、0.1 N-HNO<sub>3</sub>を用いる。ただし、Baに関しては、高濃度(1,000 ppm)の市販標準溶液をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で希釈すると難溶性のBaSO<sub>4</sub>を生じ、溶液のBa濃度が不安定になるため、0.1 N-HNO<sub>3</sub>で希釈して標

準溶液を作成する。各元素の測定に用いる標準溶液の濃度を表4に示した。

#### 原子吸光分析

HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解法またはHF-HNO<sub>3</sub>分解法を用いて調整した試料溶液と標準添加用の標準溶液それぞれ約1 mlを、あらかじめ希塩酸で洗浄して乾燥させておいたポリカーボネート製容器に移し、オートサンプラーにセットする。次に、分析波長、ランプ電流値、スリット幅などを表1のように設定する。オートサンプラーを用いて試料溶液と標準溶液とをグラファイト炉内で混合し、表3の温度プログラムにしたがってグラファイト炉を加熱して吸光度の測定を行う。3種類の濃度の標準溶液を用い、標準添加法により試料中の元素濃度を決定す

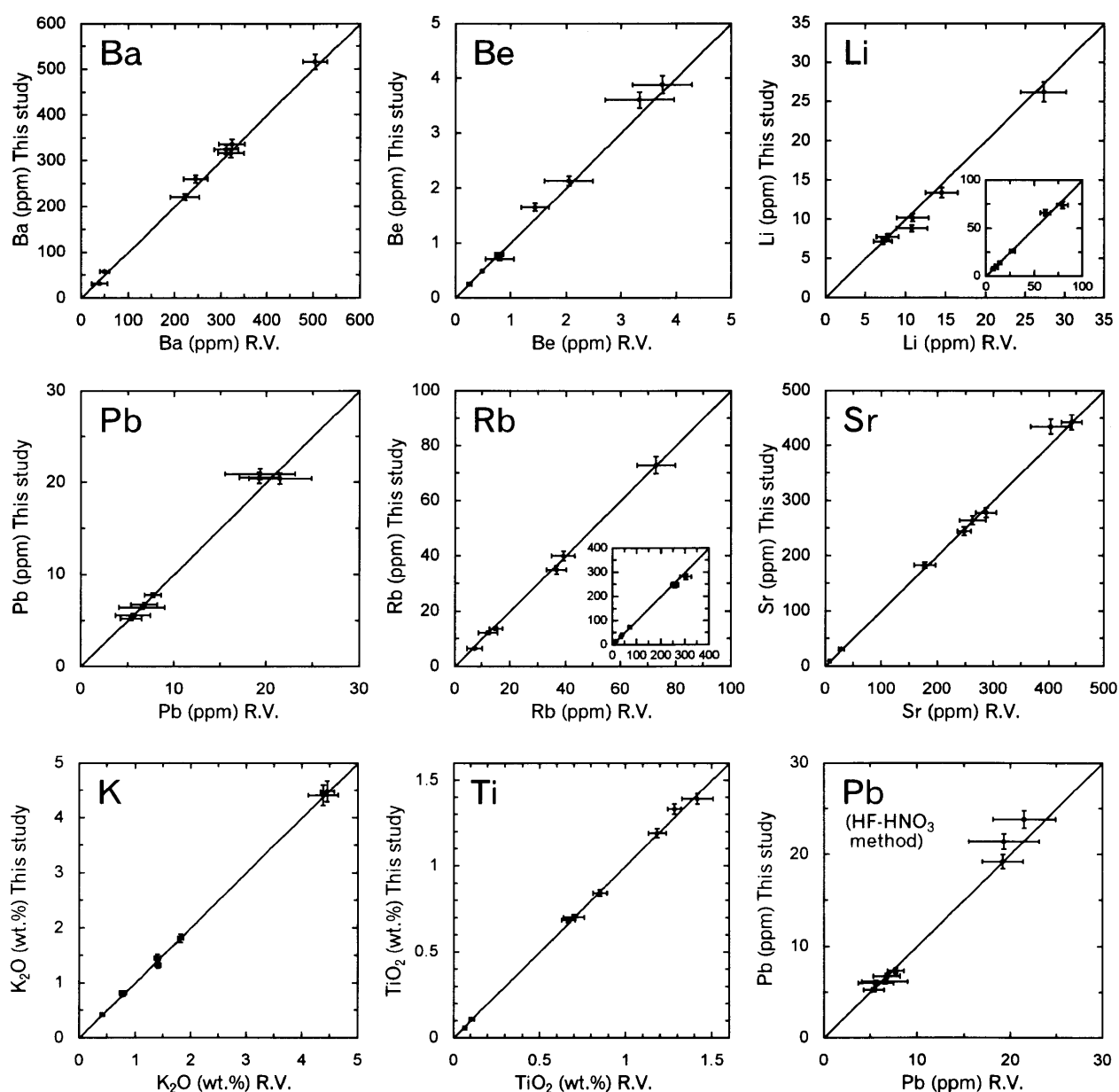


図6 地質調査所標準岩石試料の微量元素濃度についての本研究の分析値と IMAI *et al.* (1995) による推奨値 (R.V.) との比較。それぞれの値の誤差 (標準偏差) も示してある。

Fig. 6 Measured concentrations of trace elements of GSJ rock reference samples plotted against the recommended values (R.V.) by IMAI *et al.* (1995). Error bars represent standard deviations of each value.

る。その際用いる標準溶液の濃度およびグラファイト炉への注入量を表4に示した。これらの値は、一般的な島弧火山岩の測定に適するように選んである。標準添加法を適用する際の前提条件は、添加した標準溶液の濃度と測定された吸光度との間に直線関係が成り立つことであるが、試料中の元素濃度が高すぎ、表2に示されているダイナミックレンジを越えると、この関係が成り立たなくなるので、注意が必要である。そのような場合には、グラファイト炉への試料の注入量を減らすか、もしくは試料溶液を希釈するかしてダイナミックレンジ内で測定が行えるように調節する。また、そのような場合に限らず、3点を結んだ回帰直線の相関係数( $r^2$ )が0.998を下まわる場合には、信頼性の高い値が得られていないものとして再測定を行う。

### 標準岩石試料の測定結果

本研究の分析法における測定値の再現性・確度を評価するために、地質調査所の標準岩石試料「火成岩シリーズ」8種類について、HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解法により試料溶液を調整し、Ba, Be, Li, Pb, Rb, Sr, K, Tiの分析を行った。また、PbについてはHF-HNO<sub>3</sub>分解法を用いた分析もあわせて行った。JB-2については測定再現性を評価するために、秤量から始めて、全ての実験操作を別々に行った4つの試料について測定を行った。測定結果を表5に示した。試料の分解をHF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で行った場合もHF-HNO<sub>3</sub>で行った場合も、定量値のばらつき(相対標準偏差)は、全ての元素について3~5%の範囲におさまっており、再現性の良い測定が行われていることがわかる。8種類の標準岩石試料について、本研究における定量値とIMAI *et al.* (1995)による推奨値とを比較したものを表6および図6に示した。図6には推奨値の誤差(標準偏差)とともに、本研究の定量値の誤差もJB-2の場合(表5)と同様であると仮定して示してある。本研究の定量値は、全ての元素について誤差の範囲内で推奨値とほぼ完全に一致する(図6)。このように、本研究の分析法を用いることで、火成岩の種類によらずにBa, Be, Li, Pb, Rb, Sr, K, Tiの全てについて、信頼性の高い定量値を得ることができた。また、Pbについては、どちらの分解法を用いても同じように確度の高い分析が可能である。

### まとめ

グラファイト炉原子吸光法を用いた岩石試料中の微量元素8元素(Ba, Be, Li, Pb, Rb, Sr, K, Ti)の定量法を確立した。岩石試料をHF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>法またはHF-HNO<sub>3</sub>法で分解し、溶液化した後、標準添加法による定量を行うことにより信頼性の高い分析値を得ることが可能となった。

グラファイト炉原子吸光法においては極微量の元素を少量(<1 ml)の試料溶液を用いて定量できることが特徴である。本分析法においても試料の最終希釈液の体積を減少させることで、10 mg以下の試料の微量元素分析が可能である。したがって本研究の手法は通常の全岩分析だけでなく、ごく少量しか存在しない貴重な試料を分析したり、あるいは岩石中の鉱物を少量選り出して分析する際などに非常に有効であると考えられる。

### 謝辞

静岡大学理学部の和田秀樹教授には、原子吸光分析計の設置に当たり大変お世話になり、実験上の便宜も多く図っていただいた。また原稿を読んでいただき貴重なご意見をいただいた。本研究の一部には文部省科学研究費補助金を用いた。

### 引用文献

- GILL R. (1997), *Modern analytical geochemistry*. Wesley Longman, London, 329 p.
- 日立製作所 (1992), 偏光ゼーマン原子吸光分光光度計(グラファイト炉原子化法)分析法解説書. 日立製作所, 東京, 194 p.
- IMAI N., TERASHIMA S., ITOH S. & ANDO A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference sample, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, **19**, 135-213.
- 石川賢一・蟹沢聰史 (1986), フレームレス原子吸光による珪酸塩岩石中の微量元素の定量. 岩石鉱物鉱床学会誌, **81**, 492-496.
- 鈴木正巳 (1984), 原子吸光分析法. 共立出版, 東京, 174 p.