ジルコン中の微量鉛の定量分光分析法

森 田 清*

(昭和 35 年 4 月 26 日受理)

A Spectrographic Determination of Lead in Zircon

Kiyoshi MORITA*

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)

The age of igneous rocks is being determined by analyzing lead content of zircon in them and at the same time by determining its α radioactivity. A spectrographic method of determining lead in zircon for the use in age determination is described. As the base and the internal standard silica and indium are used respectively with the excitation by D.C. arc. A JACO 3.4 m grating spectrograph is used, the line pairs selected are Pb (I) 2833.1 Å and In (I) 2932.6 Å. This method is applicable to samples containing lead from 5 to 1,000 ppm with an accuracy of about 6-10 per cent in error. The accuracy was lowered to 17 per cent when the amount was as low as 1 ppm.

This analytical method was applied to zircon obtained from biotite granite and granodiorite newly quarried near Nagoya and zircon samples from Korea, Formosa and Australia. Results of analysis are given.

1. 緒 言

分光分析法によるジルコン中の鉛の定量については、Waring¹⁾ が無水珪酸を基体としてビスマス²⁾を内標準として検討を行なっている。また Webber³⁾ や Larsen³⁾ は花崗岩中のジルコンを分離して α 線強度を測定し、鉛の定量は Waring 法を参考とし、あるいは同法によって定量して地質年代の決定を試みている。このようにジルコンはその特性上新鮮な形で、かつ単結晶として取りだせることが年代決定のための鉱物とされる訳であり、国内においてもジルコンによる年代決定の試みがなされようとしている。筆者は内標準としてインジウムを用い

てその定量法を再検討し、精度をジチゾン法による比色分析と比較したところ、まずは満足すべき結果を得た。ついで愛知県下の花崗岩および蛙目粘土中のジルコンについて鉛の定量を行なつたのでここに報告する。

2. 実験方法と考察

標準試料としては無水珪酸を基体とし、これに硝酸鉛溶液を浸透させ乾燥、低温で焼いたものを用いた。すなわち求める鉛の含有量を保有せしめた試料によりまず分析の可能性を検討し、ついで内標準を混合したものについて検量線を作成した。つぎに実際の試料として花崗岩および花崗閃緑岩中のジルコンについて鉛を定量し、あわせてその他二三のジルコンについて鉛を定量した。

(1) 装置および発光条件

実験は JACO 3.4 m 廻折格子分光器を用い、発光条件は後に述べる種々の予備実験の結果 Table 1 に示す条件を用いてスペクトルを撮影した。測光は JACO ミクロフォトメーターにより Pb (I) 2833.1 Å/In (I) 2932.6 Å の分析線対について行ない、階段セクターを使用、乾板校正は Seidel によつた。

* 名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町 1-1

- 1) Waring, C.L. and Worthing, H.: AEC report TEI-216, (1952).
- 2) Webber, G.R., Hurley, P.H. and Fairbairn, H.W.: *Am. J. Sci.*, **254**, 574~583, (1956).
- 3) Larsen, E. S. Jr., Keevil, N. B., and Harrison, H.C.: *Geol. Soc. America Bull.*, **63**, 1045~1052, (1950).

Table 1. Experimental conditions for the analysis of lead in zircon.

Spectrograph:
JACO 3.4 m Plane Grating Spectrograph
Electrode:
Regular Electrode of Nippon Carbon Co.
Illuminating system:
Intermediate Imaging
Grating angle:
9.40° 2nd Order
Slit width:
0.050 mm for 1~100 ppm Pb
0.020 mm for 50~1,000 ppm Pb
Current:
D.C. 7.5 A for 1~100 ppm Pb
D.C. 9.5 A for 50~1,000 ppm Pb
Analytical gap: 3 mm
Exposure time:
30 sec. for 1~100 ppm Pb
40 sec. for 50~1,000 ppm Pb
Photographic process:
Fuji Spectroscopic Process Plate Development,
4 min. at 20°C in FD-31
Fixing, 5 min. at 20°C in FF-H ₄
Densitometry:
JACO Recording Microphotometer J.A. 2310
Emission:
Iron arc. Step Sector. Each Plate was Calibrated
by the Seidel Method.

(2) 標準試料

基体として使用する SiO₂ については鉛の含有量が少くとも spec. pure 程度に少ないものでなければならない。このため市販の最も純度の高い SiO₂ について数回酸による脱鉛操作をくり返した。酸は熱塩酸を用いたが特級塩酸といえども微量の鉛を含有するので脱鉛操作は2~3回で止めて、分光分析による定性を行ない、分光学的に純なものを確認した上で標準基体とした。ついでジョンソン・マッセイ社の spec. pure な PbO を硝酸に溶解、硝酸鉛の標準溶液を調製し、その一定量をこの基体に加え白金ルツボ中で徐々に乾燥したのち電気炉中で低温で加熱し硝酸を追い出し鉛含有標準基体とした。調製した標準基体は1gのSiO₂に対しPbとして0.69 mg, 0.069 mg, 0.0069 mg を含有するものであつた。この標準基体にさらにSiO₂を加えPbとして1~1,000 ppmの各段階に相当する試料を調製した。ここに問題となるのは機械的な混和作業であるが従来行なわれている乳鉢による混和について篩による操作の繰返しは、数回の実験の結果時として不十分なことがあるのと、また非常に時間と労苦とを必要とするので、ポットミル回転装置を改良した混合装置を試作し平均5時間以上の機械かく

はんと回転による試料の混和を行なつた。実験の結果は甚だ満足すべきものであつたので、今回の実験の試料混和はすべてこの方法によつた。

(3) 内標準と分析線対

内標準として鉛と分光学的に近似すると思われる元素として考えられるものに Bi, In, Ag, Cd 等がある。Ahrens⁴⁾ によれば In が比較的よい傾向を示すことが知られている。また Bi は Waring が AEC の研究において用いているので、筆者は In をとりあげその可能性を検討した。

鉛のスペクトル線として低濃度まで検出可能なものは 2833.1 Å のみであるので、このスペクトル線に対応する In のスペクトル線として 2710.3 Å, 2713.1 Å, 2753.9 Å, 2836.9 Å, 2932.6 Å, 2957.0 Å について検討した。

また内標準としての In は鉛の試料調製の要領により行なつた。すなわち spec. pure な金属インジウムを塩酸に溶解、基体の SiO₂ に浸透させ乾燥、400°C 以下で電気炉中で焼き5時間以上回転混和した。つぎに In を含有する SiO₂ を鉛の標準試料に一定量加えた試料を発光させ内標準としての適当な含有量を決定した。実験に供した In の添加量は

Pb 1~100 ppm の試料に対しては 0.06%

Pb 50~1000 ppm の試料に対しては 0.19%

を含有させることが選定との関係から考慮して適当な量であつた。また In のスペクトル線の中、上記の配合において鮮明な黒化度を示すものは In (I) 2932.6 Å であつたから分析線対として Pb (I) 2833.1 Å/In (I) 2932.6 Å を使用した。

(4) 電流強度の影響

鉛、インジウム共に融点の低い元素であるため電流強度の影響も大きい。一方 JACO の発光装置では D. C. アークとしては 6 A 以下では放電しないので 6 A 以上の電流強度において検討を行なつた。その結果 7 A 以下では Pb の黒化度は小となり、また放電が不安定である。また放電初期の D.C. アークが安定せず試料の飛散を生じやすい。10 A 以上では放電の安定化は早いバックグラウンドが強く測光上の誤差を大きくする。以上の実験結果より 7.5~9.5 A 間が適当であると考えられる。

(5) 電極の形状と線強度

下部電極の形状として Fig. 1 に示す A, B, C の最

4) Ahrens, L. H.; "Spectrochemical Analysis" p. 158 (1950).

も普通の型のものについて検討した。この場合上部電極は一定の円錐形に先端を細くしたものとし、下部電極孔はその深さを 3 mm とした。A の場合は B, C に比して温度上昇がおそいので放電が不安定となり、試料の溶融が放電初期において均一化されず、測定値のバラツキが比較的大きい。ただし電極を細くした場合この影響をある程度除くことができた。B の場合試料の溶融が早く初期において電流が安定化する。C の場合は電極中央先端で放電が行われるため初期から放電が安定である。しかし試料は表面のみが溶融するため放電終了時においても試料全体が溶融しない場合がある。そこで電極孔につめた試料の中央部に針で穴をあけた場合を試みたところ比較的よい結果が得られた。このように実験を重ねた結果 1~100 ppm Pb のものでは B の型を、50~1000 ppm Pb では A の型で径を 5 mm とし、いずれも試料中央部に針で穴をあけて用いた。

Fig. 1: Forms of electrodes.

(6) 添加物の影響

鉛の定量には Waring がアルカリふん囲気で好結果を得ているが、本実験でもこのことを実証した。すなわち Na_2CO_3 , AgCl , 黒鉛, $\text{BaF}_2 + \text{C}$ のそれぞれを添加した場合を比較したが Na_2CO_3 以外は強度は多少増大するが同時にバックグラウンドも強くなり適当ではなかった。そこで Na_2CO_3 について混合割合を重量比 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3 の場合を検討したが顕著な差異は認められなかった。ただ前記のように放電が安定するのとバックグラウンドがきれいになるので、その混合比を 1:1 としして用いた。Fig. 2 および Fig. 3 はこの結果を示す。

(7) 露出時間の検討

乾板移動法を行ない検討した。試料は 50, 500 ppm の 2 試料を用い放電後 10 sec. ごとの強度を測定した。500 ppm の場合では Fig. 4 に示すごとく Pb, In 共に 40 sec. で消滅しその後はスペクトル線はでない。また 30 sec. までは同じ傾向を示すが 30~40 sec. 間で逆になる。50 ppm では 20 sec. でスペクトル線がでない。すなわち蒸発しやすい両元素であるためと考えられるが

Fig. 2: Effect of added materials.

These results were obtained from the spectra of standard samples added with various substances.

Fig. 3: Effect of Na_2CO_3 .

These results were obtained from the spectra of standard samples added with various amounts of Na_2CO_3 .

結局再現性の点からも両元素を完全に蒸発させるに必要な時間を露出することがよいと考えられる。従つて予備放電は行わず

1~100 ppm 30 sec.

50~1000 ppm 40 sec.

の露出をあたえることとした。また露出に関するスリット幅は実験結果より 1~100 ppm では 0.05 mm, 50~1000 ppm では 0.020 mm とし、電流強度はまた前者では 7.5 A, 後者は 9.5 A とし、廻折格子の設置角度 9.40° の 2nd order を撮影した。

Fig. 4: Moving plate study of the spectral line intensity.

(8) 検量線

鉛の含有量として 1.1~1052 ppm 間で 10 段階の試料を調製し、1~100 ppm, 50~1000 ppm の 2 組に分け、それぞれ 10 回ずつ発光して検量線画いた。Fig. 5, Fig. 6 に示す。

(9) 標準試料中に存在する鉛量の推定

標準試料あるいは試料調製に用いた試薬中には微量の

Fig. 5: Working curve for lead.

鉛が存在することが推定されるので、添加法⁵⁾により作図し鉛の含有量を推定すると Fig. 7 のように約 5 ppm の存在が見込まれる。

Fig. 6: Working curve for lead.

Fig. 7: Presumption of residual lead by the addition method.

(10) 分析精度

Table 2 にそれぞれ 10 回ずつ発光した時の分析精度を示し、強度比の再現性を標準偏差として示した。また鉛の定量ではジチゾンによる比色定量が最も精度がよいとされているので、標準試料を分光分析した結果と所定量の標準試料を Sandell⁶⁾ の述べる方法にしたがつてジチゾンにより比色分析した結果とを対比した。Table 3 にその結果を示す。以上の結果より分光分析法による鉛の定量は充分使用できるものといえる。

5) Ahrens, L. H.; "Spectrochemical Analysis" p. 135 (1950).

6) Sandell, E.B.; "Colorimetric Determination of Traces of Metals" p. 572, (1959).

Table 2. Precision data.

Pb added	1.1 (ppm)	5	10	50	105	246	509	1052
Intensity ratio	0.100	0.234	0.40	1.29	2.34	1.03	1.67	2.90
	0.123	0.234	0.42	1.45	1.84	0.87	1.71	2.90
	0.098	0.259	0.37	1.16	2.05	1.08	1.81	2.96
	0.076	0.252	0.50	1.47	2.09	0.99	1.94	3.10
	0.074	0.259	0.47	1.30	1.90	0.85	1.93	3.40
	0.100	0.260	0.43	1.40	2.20	0.92	1.85	2.98
	0.118	0.240	0.44	1.50	2.16	0.98	1.80	3.40
	0.090	0.262	0.42	1.32	2.42	1.00	1.92	3.12
	0.095	0.270	0.43	1.47	2.12	1.02	1.96	2.98
	0.080	0.270	0.40	1.25	1.98	0.98	1.80	2.92
$\sqrt{\frac{\sum v^2}{n-1}}$	17.2%	6.24%	8.80%	8.48%	9.29%	7.38%	5.50%	6.76%

Table 3. Precision data.

Pb taken	Pb found by the spectro-chemical method	Pb found by the colorimetric method
10 ppm	11 ppm	10 ppm
10	10	10
10	11	10
50	49	49
50	50	49
50	52	48
50	47	50
105	95	105
105	115	108
105	100	108
105	98	107

3. ジルコン中の鉛の分析例

本法の適用例としてジルコン中の鉛を定量した。まず最初半定量的に鉛の含有量を知り、内標準の添加量を定め、分光分析に供した。定量値はそれぞれ6回ずつ発光して得た平均値をとった。これらの結果は Table 4 に示すとおりである。輸入された台湾、朝鮮、オーストラリアのジルコンは磁力選鉱を行なつたものについて行ない、試料 No. 1, No. 2 および No. 6 は比重選鉱、重液選鉱、磁力選鉱を行ない、最後に顕微鏡下でビンセットによりジルコンを取りだしたものである。また No. 6 は蛙目粘土採取の際、廃砂としてすてられるものの中にジルコンが濃縮されているが、これらのジルコンについては別の機会に報告する予定である。

Table 4. Lead contents of zircon.

No.	Samples	Pb content (ppm)	Remark
1*1	Fujioka Zircon	81	Found in Biotite Granite
2*2	Akazu Zircon	61	Found in Granodiorite
3	Zircon from Korea	215	
4	Zircon from Formosa	125	
5	Zircon from Australia	81	
6*3	Fujioka Zircon (2)	81	Found in Gairome Clay of Fujii Mine

*1. 愛知県西加茂郡藤岡村に露出する花崗岩より分離

*2. " " 赤津村 " 花崗閃緑岩 "

*3. 愛知県西加茂郡藤岡村、藤井鉱業所の廃砂より分離

4. 結言

ジルコン中の鉛の分光分析による定量法として内標準にインジウムを用い、1000 ppm Pb までの検討を行い比較的良好な結果を得た。ただ低濃度では試薬中に含有される微量の鉛が問題となり、またその含有量の決定法にもなお考慮すべき問題があると考えられる。さらに鉱物としてのジルコンの分析で最も関心を払わねばならぬ

のは選鉱であり、極く少量のチタン鉄鉱、銳錐石等が混入しても鉛の定量値を大きくするので、これについてはさらに厳密な方法を取り再検討したい。

最後に本実験について御協力を得た名古屋工業大学福尾券一助教授並びに御懇篤なる御指導をいただいた名古屋大学山崎一雄教授に対し深甚なる謝意を表する次第である。