テクニカルレター

原子吸光法による地質標準物質 50 種中のビスマスの定量

寺島 滋^{®*}, 岡井 貴司*, 今井 登*

Determination of bismuth in fifty geological reference materials by AAS

Shigeru TERASHIMA, Takashi OKAI and Noboru IMAI*

*Geological Survey of Japan (GSJ), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba Central 7, 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8567

(Received 18 February 2002, Accepted 14 March 2002)

A simple and sensitive method by AAS using either a combination of hydride generation and quartz cell (HG-QC) atomizer or solvent extraction and graphite furnace (SE-GF) atomizer has been investigated for the determination of Bi in a great variety geological reference materials. Their advantages were considered. A sample of 0.1 to 0.5 g was decomposed with HNO_3 , HClO_4 and HF, and dissolved by heating with diluted HCl. After the addition of ascorbic acid and thiourea, bismuth hydride was generated with 1% sodium tetrahydroborate and 2 M HCl using an automated hydride generator. The method of SE-GFAAS was adopted for samples with low Bi contents. The samples were decomposed by the above-mentioned method, and Bi was extracted as the iodide into 1 ml of *n*-butyl acetate from a 0.9 M HClO_4 -0.003 M NaI solution containing ascorbic acid and Au as a matrix modifier. The limit of detection was 5 ng g^{-1} by HG-QCAAS, and 0.8 ng g^{-1} by SE-GFAAS for 0.5 g test portions. This method was successfully applied to the determination of Bi in 50 international geological reference materials.

Keywords : bismuth; hydride generation AAS; organic solvent extraction; graphite furnace AAS; geological reference material.

1 緒 言

Govindaraju¹⁾によれば、1994年現在で383種の国際的地質標準物質が発行されているが、このうちビスマス (Bi) の分析値が提示されているのは98種で、しかも推奨値 (recommended value) に限れば48種のみであり、その他は参考値 (proposed or preferred value) である。産業技術総合研究所地質調査総合センター (Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, GSJ/AIST) では、旧地質調査所 (GSJ) 時代を含めて約40種の地質標準物質を作製したが、Biの分析値は少なく、これまでに推奨値が設定できたのは1983年以前に作製した4試料のみである^{2)~4)}。

地質試料中のBiは、主として誘導結合プラズマ質量分

析法 (ICP-MS) と原子吸光法 (AAS) で定量されている。ICP-MSでは、共存元素の予備分離をしない方法^{5)~7)}でも $20 \sim 40 \text{ ng g}^{-1}$ までが定量でき、分離操作を併用すると 1 ng g^{-1} レベルの定量が可能である^{8)~10)}。AASは、ICP-MSに比べて低コストであり、適切な分離・原子化方法を選定するとICP-MSに近い分析感度が得られ、多くの方法^{10)~18)}が報告されている。本研究では、既報の水素化物生成/石英セル原子吸光法 (HG-QCAAS)¹⁷⁾ と、溶媒抽出/黒鉛炉原子吸光法 (SE-GFAAS)¹⁸⁾ に若干の改良を加えた結果、同種の従来法^{10)~16)}よりも簡便で感度の高い方法が確立できた。これら方法と溶媒抽出/フレーム原子吸光法 (SE-FAAS) 及び誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) による、地質試料中Biの定量における有用性を検討するとともに、国際的地質標準物質50種中のBiの定量を実施した。

* 独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター：
305-8567 茨城県つくば市東1-1-1つくば中央第7

Table 1 Operating conditions for bismuth determination

Wavelength	223.1 or 306.8 nm		
Lamp current	10 mA		
Band-pass width	0.68 nm		
Measurement type	Peak height		
Background correction	D ₂ lamp		
HG-QCAAS			
NaBH ₄ solution, feed rate	1.5 ml min ⁻¹		
concentration	1% in 0.5% NaOH		
HCl solution, feed rate	1.5 ml min ⁻¹		
concentration	2 M		
Sample solution, feed rate	6 ml min ⁻¹		
Argon flow rate	0.3 l min ⁻¹		
Atomization temperature	1000 °C		
SE-GFAAS			
Sample volume	10-20 µl		
Argon flow rate	1 l min ⁻¹		
Heating program	Temperature	Ramp time	Hold time
	/°C	/s	/s
Drying	180	10	10
Pyrolysis(I)	400	20	5
Pyrolysis(II)	650	15	30
Atomization	2100	3	1

HG-QCAAS: hydride generation-quartz cell AAS;
SE-GFAAS: solvent extraction-graphite furnace AAS

2 実 験

2.1 試 薬

Bi 標準溶液 (1000, 100, 10, 2 ng ml⁻¹): 和光純薬製の AAS 用標準液 (1 mg ml⁻¹) を 0.6 M 塩酸 (HG-QCAAS) 又は 0.9 M 過塩素酸 (SE-GFAAS) で希釈して調製した。

アスコルビン酸溶液 (10%, 毎週調製): 特級アスコルビン酸 20 g を水に溶解して 200 ml とした。

チオ尿素溶液 (8%): 特級チオ尿素 16 g を水に溶解して 200 ml とした。

Au 溶液 (100 µg ml⁻¹): 和光純薬製の AAS 用標準液 (1 mg ml⁻¹) 5 ml をビーカーに採り、塩酸を除去するため過塩素酸 3 ml を加えて加熱し、約 1 ml になるまで濃縮した後水で希釈して 50 ml とした。

ヨウ化ナトリウム溶液 (0.3 M): 特級ヨウ化ナトリウム 4.5 g を水に溶解して 100 ml とした。

その他の試薬は市販の特級品又は有害金属分析用を使用し、水は蒸留水をイオン交換樹脂で精製して使用した。

2.2 装 置

日本ジャーレル・アッシュ製の AA-855 型 AAS 装置と同社製の水素化物発生装置 HYD-10 型、水素化物原子化装置 HYD-20 型、フレームレスアトマイザー FLA-1000 型、パイロ処理チューブ型黒鉛炉を使用した。測定最適条件を Table 1 に示す。分析波長は、通常の測定では 223.1 nm を、高濃度の Bi の測定では 306.8 nm を用いた。SE-FAAS

では空気-アセチレンフレイムを使用し、空気流量は 13 l min⁻¹、アセチレン流量は 1.8 l min⁻¹ とした。

ICP-AES による測定では日本ジャーレル・アッシュ製 IRIS Advantage/AP 型を使用し、分析波長は 190.241 nm であり、190.22 及び 190.27 nm でバックグラウンドの発光強度を測定して補正した。

2.3 HG-QCAAS による定量方法

粉末試料 0.1~0.5 g をテフロンビーカー (50 ml) に採る。硝酸 3 ml、過塩素酸 3 ml、フッ化水素酸 8 ml (試料の採取量が 0.2 g 以下の場合は、各種酸の添加量は 1/2 量でよい) を加えて混合し、約 200°C の熱板上で加熱して乾固近くまで濃縮する。2 M 塩酸 3 ml を加え、熱板上で時々振り混ぜて溶解する。この溶液中の Bi 量が 2 µg 以下の場合は全量を、それ以上の場合は正しく 10 ml にした後、2 µg 以下の一定量を分取してメスフラスコ (10 ml) に移し入れ、10 ml にした場合の塩酸濃度が約 0.6 M になるようにする。水で約 7 ml に希釈し、アスコルビン酸溶液 1 ml を加えて振り混ぜ、Fe^{III} を Fe^{II} に還元する。チオ尿素溶液 1 ml を加え、水で正しく 10 ml として混合する。本溶液を 1% テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、2 M 塩酸とともに水素化物発生装置に導入し、発生する水素化物を加熱石英セルに導き、Table 1 の条件で測定する。検量線用の溶液は、Bi の一定量 (0~2 µg) をメスフラスコに分取し、試料溶液と等量の塩酸、アスコルビン酸、チオ尿素が含まれるように調製する。試料の分解に用いる酸については、空試験を行って補正する。

2.4 SE-GFAAS による定量方法

粉末試料 0.1~0.5 g を 2.3 と同様に分解し、乾固近くまで濃縮する。過塩素酸 1 ml を加え、過塩素酸白煙が発生しはじめるまで濃縮する。水約 3 ml を加え加温して可溶性塩を溶解する。目盛付き試験管 (15 ml) に移し入れ、Au 溶液 0.2 ml とアスコルビン酸溶液 1 ml を加えた後、水で 10 ml に希釈し、混合する。これに酢酸 *n*-ブチル 1 ml とヨウ化ナトリウム 0.1 ml を加え、約 3 分間横方向に振り混ぜて抽出する。有機相の 10~20 µl を分取して Table 1 の条件で測定し、検量線より Bi 濃度を求める。

2.5 SE-FAAS による定量方法

粉末試料 0.5 g を 2.4 と同様に操作して測定用の有機相を調製するが、Au 溶液の添加は必要なく、また抽出に用いる酢酸 *n*-ブチルの量は 3 ml 以上とする。空気-アセチレンフレイムで測定する。

2.6 ICP-AES による定量方法

粉末試料 0.1 g を 2.3 の操作で分解し、3 M 塩酸 5 ml で

加温溶解した後水で希釈して 50 ml にする。検量線用の溶液は、岩石標準物質 JG-1 の 0.1 g を試料と同様に処理し、これに一定量の Bi を添加して調製する。

3 結果と考察

3.1 HG-QCAAS の検討

2.3 の操作と既報¹⁷⁾との主な相違点は、水素化物発生装置の改善により、一度の測定に必要な溶液量が 4~5 ml になったので、試料溶液調製量を 25 ml から 10 ml に減少させたこと、干渉抑制のための Al の添加が必要なくなったことである。Bi の水素化物を発生させる際の条件は、既報の結果を参考にして予備実験を行い、Table 1 の最適条件を定めた。共存成分の影響については、既報と同様に Cu, Ni, Co, Ag, Pt 等が負の誤差を与えたが、アスコルビン酸とチオ尿素の添加で抑制できた。既報では、多量の Al と Fe がわずかながら正の誤差を与え、これを Al の添加で抑制したが、今回の検討では Al, Fe の影響は認められなかった。不一致の原因は既報の装置が廃棄されており、解明できなかったが、試料や試薬の導入量が 1/3 程度以下に減少したためと考えられる。なお、本法で 0.5 g の試料を処理した場合の検出限界 (空試験値の 3σ) は 5 ng g^{-1} である。

3.2 SE-GFAAS の検討

既報¹⁸⁾の主な改良点は、マトリックス修飾剤として Au ($20 \mu\text{g}$) を水相に添加し、Bi とともに抽出するようにしたこと、測定に必要な有機相は $100 \mu\text{l}$ 以下であるため、感度の向上を目的に 1 ml の酢酸 *n*-ブチルで抽出するようにしたことである。Bi の定量におけるマトリックス修飾剤の選定については検討されていないので、他の元素の分析で用いられることの多い Pd, Au, Ag について検討した。Bi 10 ng に対して各元素の $20 \mu\text{g}$ 又は $40 \mu\text{g}$ を個別に添加して抽出、測定した結果、Pd, Ag はほとんど効果がなく、Au が最適であった。Au の添加量は $10 \sim 60 \mu\text{g}$ の範囲でその効果が一定であり、添加しない場合に比べて吸光度が約 15% 増加した。また、Bi 10 ng ml^{-1} の有機相について、5 回の繰り返し測定を実施した場合の相対標準偏差 (RSD) は 3.2% で、Au を添加しない場合の 4.8% よりも良好であった。マトリックス修飾剤として Au が有効な理由は特に検討しなかったが、Au と Bi はマルドナイト (maldonite, Au_2Bi) という鉱物を作るほか、固溶体として数% の Bi を含有する自然金の存在¹⁹⁾が知られていることなどから、Au を共存させることにより黒鉛炉内での Bi がより安定化し、炉材中への浸透や原子化以前における部分的な揮散などが抑制され、感度・精度が向上したと考えられる。

2.4 の抽出操作において、水相中の Bi 量を $1 \mu\text{g}$ とし、

1 回抽出した後に残留する Bi を定量して抽出率を求めた結果、過塩素酸濃度は $0.4 \sim 2 \text{ M}$ 、ヨウ化ナトリウム濃度は $0.002 \sim 0.004 \text{ M}$ の範囲で 95% 以上であったので、前者は約 0.9 M 、後者は約 0.003 M の溶液から抽出することにした。共存元素の影響に関しては、ヨウ化物が有機溶媒に抽出されやすく、しかも地質試料中に比較的多く含有される元素として Cu, As, Sn, Cd について検討した。10 ng の Bi に対して $500 \mu\text{g}$ の他元素を個別に添加し、2.4 と同様な操作を行って測定した結果、Cu, As は全く影響しなかったが、Cd は -14%, Sn は -28% の誤差を与えた。しかし、今回の分析試料中の Cd, Sn 濃度は Bi 濃度の 200 倍以下であるため問題にはならない。高濃度の塩酸は負の誤差を与えるが、水相中 0.02 M までの影響は無視できた。本法で、試料 0.5 g を処理した場合の検出限界 (空試験値の 3σ) は 0.8 ng g^{-1} であり、分離操作を併用する ICP-MS^{8)~10)} と同程度の感度を得られる。また、本法の抽出操作は選択性に優れており、抽出後の有機相の洗浄¹⁴⁾や逆抽出¹³⁾を必要としない利点がある。HG-QCAAS は、感度的には SE-GFAAS より低い、共存成分との予備分離を必要としない利点があり、実試料の分析では原則として HG-QCAAS で測定し、低濃度 (10 ng g^{-1} 程度以下) の Bi のみを SE-GFAAS で測定することにした。なお、HG-QCAAS が使用できない場合に、高濃度の Bi ($2 \mu\text{g g}^{-1}$ 以上) を測定する方法としては、SE-GFAAS よりも SE-FAAS のほうが簡便で分析精度も良い。

3.3 ICP-AES の検討

ICP-AES の検討では、最初に JG-1 と JGb-1 の各 0.1 g を 2.6 の方法で処理し、これに Bi $200 \mu\text{g}$ を添加した試料と、Bi のみ $200 \mu\text{g}$ を含む 0.3 M 塩酸溶液を調製して測定した。その結果、JG-1 では $202 \pm 2 \mu\text{g}$ ($n=3$)、JGb-1 では $203 \pm 2 \mu\text{g}$ ($n=3$) と、いずれも添加濃度よりも高値を与えることが分かったので、分析試料の主成分組成を考慮して JG-1 をマトリックスとする検量線で測定することにした。Bi 濃度の低い試料に関しては、Table 2 の試料のうち GXR-4, ZW-C, NIST-1645 について検討した。その結果、分析感度は十分であったが、JGb-1 をマトリックスとする検量線を用いても AAS の結果に比べると明らかに高く、近接線の影響やバックグラウンド発光の補正が不完全であり、正確な分析値を得るためには共存成分との分離が必要と考えられた。なお、マトリックス成分の組成によって異なるので厳密なことは言えないが、GXR-4 等の分析値からみて、Bi 濃度が $30 \mu\text{g g}^{-1}$ 以上であれば共存成分の分離は必要ないであろう。

3.4 各種方法による分析値の比較

岩石等の国際的な地質標準物質 11 種について Bi を定量

Table 2 Comparison of results for bismuth ($\mu\text{g g}^{-1}$) in 11 geological reference materials

Material	Method and analytical results ^{a)}			Other value[ref.]
	HG-QCAAS	SE-FAAS	ICP-AES	
PR-1 Molybdenum ore	1050 $\pm$ 20	1060 $\pm$ 22	1050 $\pm$ 12	1110 $\pm$ 60[20], 1060-1130[11]
GXR-1 Jasperoid	1630 $\pm$ 31	1630 $\pm$ 24	1640 $\pm$ 16	1380[1], 1380 $\pm$ 460[21]
VS-N Glass standard	908 $\pm$ 17	910 $\pm$ 15	911 $\pm$ 8	1000[1],
GXR-4 Copper ore	19.6 $\pm$ 0.5	19.1 $\pm$ 0.4	n.d.	19[1], 19 $\pm$ 4[21]
ZW-C Zinnwaldite	15.3 $\pm$ 1.3	15.5 $\pm$ 1.6	n.d.	15[1]
NIST-1645 River sediment	7.1 $\pm$ 0.7	6.7 $\pm$ 0.5	n.d.	7[1]
SE-GFAAS				
GL-O Glauconite	0.125 $\pm$ 0.015	0.128 $\pm$ 0.020	—	0.1[1]
AGV-1 Andesite	0.052 $\pm$ 0.003	0.050 $\pm$ 0.004	—	0.057[1], 0.0519[13]
WS-E Dolerite	0.018 $\pm$ 0.003	0.016 $\pm$ 0.002	—	0.017-0.16[22]
PM-S Microgabbro	0.006 $\pm$ 0.003	0.0035 $\pm$ 0.0004	—	0.01-5.0[22]
JP-1 Peridotite	<0.005	0.0018 $\pm$ 0.0003	—	0.002[10]

a) Average value of three to five determinations with 1 σ standard deviation, n.d.: not determined, —: not measured, SE-FAAS: solvent extraction-flame AAS

した結果を、文献値等と比較して Table 2 に示した。これら標準物質のうち、PR-1 (Mo 鉱石) については発行機関である CCRMP (Canadian Certified Reference Materials Project) による推奨値 1110 $\pm$ 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ が設定されている。この試料について本研究で得られた HG-QCAAS, SE-FAAS, ICP-AES の値は、分析誤差の範囲で一致しているが、推奨値よりも約 5% 低い。低値の原因として試料の不完全分解が懸念されたので、試料を炭酸ナトリウムとホウ酸で融解し、SE-FAAS で測定してみたが酸分解法との間に有意差はなかった。したがって、PR-1 の推奨値はやや高めに設定されていると判断される。その他の標準物質中 Bi の値として最もよく引用されるのは、Govindaraju¹⁾ が 1994 年にまとめた参考値 (Table 2 では ZW-C のみ推奨値) であり、本研究で得られた GXR-4, ZW-C, NIST-1645, GL-O, AGV-1 の値はその参考値等とよく一致している。しかし、GXR-1 についての値 (1630~1638 $\mu\text{g g}^{-1}$) は、参考値 (1380 $\mu\text{g g}^{-1}$) よりも明らかに高い。この参考値は、Gladney ら²¹⁾ がばらつきの大きな 27 個のデータから算出した 1380 $\pm$ 460 $\mu\text{g g}^{-1}$ を根拠にしており、正確な値よりも低く表示されていると考えられる。標準物質 WS-E の分析結果は、約 1 けた異なる文献値²²⁾ の最小の値に一致し、PM-S では、最小値よりも更に低かった (Table 2)。

3.5 GSJ/AIST の標準物質の分析結果

GSJ/AIST が、旧 GSJ 時代を含めて調製した全地質標準物質 40 種中の Bi を定量した結果を、文献値等と比較して Table 3 に示した。同一試料について 3~6 回の繰り返し分析を実施し、平均値、標準偏差、RSD を算出した。RSD は概括的には Bi 濃度の増加に従って小さくなり、40 ng g^{-1} 以上では JG-2, JSd-2 を除くと 10% 以下である。JG-2,

JSd-2 では Bi 濃度が 700 ng g^{-1} 以上であるにもかかわらず RSD が 15% を超えており、試料中 Bi 濃度の不均質分布が考えられる。

GSJ/AIST の標準物質のデータ編集^{2)~4)}では、まず試料処理や分析方法を考慮して異常値を除外する。残ったデータ数が 5 個以上のときは、平均値を中心として標準偏差の 2 倍を超える値を除外し、平均値を求めて推奨値とする。残ったデータが 4 個以下のときは、原則として平均値を参考値にしている。Table 3 の標準物質のうち、火成岩類について本研究で得られた値は、推奨値 (JB-1, JG-1, JR-1, JR-2) や参考値²⁴⁾ 及び Hall ほか¹⁰⁾ による水酸化ランタン共沈分離-HG-ICP-MS による分析結果と一部を除きほぼ良好な一致を示している。たい (堆) 積岩、堆積物、土壌、鉱石等について報告された分析値はまだ少なく、推奨値等の設定のためには多くのデータが必要である。JSO-2 中の Bi 濃度 (106 $\pm$ 7 $\mu\text{g/g}$) は、土壌としては異常に高濃度であるが、これは汚染土壌等の分析に適用するため、Bi その他の微量元素を人為的に添加して調製したものである。土壌等の地質試料の重量は、大気湿度の影響をうけて増減するため、室温保存試料では正確な分析値が得られない。このため、GSJ/AIST の標準物質のうち、海底質 (JMS-1,2), 土壌 (JSO-1,2), マンガンノジュール (JMn-1) のデータは 110°C, 2 時間乾燥試料ベースで表示することになっている。

4 結 言

火成岩類、堆積岩類、堆積物、土壌、鉱石等各種地質標準物質 50 種中 Bi の定量方法を研究し、推奨値設定のために有用な分析値を提示した。HG-QCAAS は、共存成分との予備分離を行うことなく各種試料中 5 ng g^{-1} までの Bi が定量可能である。SE-GFAAS は、検討した手法の中では

Table 3 Bismuth concentration (ng g^{-1}) in GSJ/AIST geological reference materials

Material	This study ^{a)}		Other value[ref.]	Material	This study ^{a)}		Other value[ref.]
	AVE $\pm$ SD	RSD, %			AVE $\pm$ SD	RSD, %	
Igneous rocks				Sedimentary rocks			
JA-1 Andesite	5.9 $\pm$ 1.3	22	9.1[2], 4[10]	JCh-1 Chert	37 $\pm$ 2	5	38[23]
JA-2 Andesite	93 $\pm$ 4	4	70[2], 93[10]	JDo-1 Dolomite	1.1 $\pm$ 0.3	27	2[23]
JA-3 Andesite	46 $\pm$ 3	7	50[2], 44[10]	JLs-1 Limestone	<0.8		<1[23]
JB-1 Basalt	30 $\pm$ 3	10	33[2]	JSl-1 Slate	366 $\pm$ 15	4	350[7], 360[23]
JB-1a Basalt	19 $\pm$ 2	11	16[10]	JSl-2 Slate	368 $\pm$ 19	5	370[23]
JB-1b Basalt	16 $\pm$ 2	13	14[23]	Sediments and Soils			
JB-2 Basalt	32 $\pm$ 2	6	33[2], 31[10]	JLk-1 Lake sediment	1200 $\pm$ 30	3	1130[7], 1220[23]
JB-3 Basalt	21 $\pm$ 1	5	23[2], 17[10]	JMS-1 Marine sediment	1000 $\pm$ 87 ^{b)}	9	
JF-1 Feldspar	18 $\pm$ 2	11	17[10]	JMS-2 Marine sediment	1330 $\pm$ 76 ^{b)}	6	
JF-2 Feldspar	11 $\pm$ 1	9	11[10]	JSD-1 Stream sediment	106 $\pm$ 7	7	110[7], 110[23]
JG-1 Granodiorite	513 $\pm$ 15	3	500[2]	JSD-2 Stream sediment	1360 $\pm$ 206	15	1200[23], 1270[23]
JG-1a Granodiorite	423 $\pm$ 14	3	430[2], 480[10]	JSD-3 Stream sediment	12800 $\pm$ 600	5	16400[7], 12200[23]
JG-2 Granite	732 $\pm$ 129	18	640[2], 1030[10]	JSO-1 Soil	220 $\pm$ 12 ^{b)}	5	
JG-3 Granodiorite	52 $\pm$ 2	4	50[2], 51[10]	JSO-2 Soil	106000 $\pm$ 3000 ^{b)}	3	
JGb-1 Gabbro	12 $\pm$ 2	17	14[2], 7[10]	Ores, Ash and Coral			
JGb-2 Gabbro	21 $\pm$ 2	10	22[4]	JMn-1 Mn-nodule	4530 $\pm$ 130 ^{b)}	3	4300[4]
JH-1 Hornblendite	69 $\pm$ 4	6	67[4]	JCu-1 Copper ore	946 $\pm$ 41	4	
JP-1 Peridotite	1.8 $\pm$ 0.3	17	2[10]	JZn-1 Zinc ore	25000 $\pm$ 1300	5	
JR-1 Rhyolite	512 $\pm$ 12	2	560[2], 550[10]	JCFA-1 Coal fly ash	796 $\pm$ 41	5	780[23]
JR-2 Rhyolite	650 $\pm$ 10	2	620[2], 670[10]	JCp-1 Coral	7.8 $\pm$ 2.1	27	
JR-3 Rhyolite	211 $\pm$ 6	3	210[4]				
JSy-1 Syenite	8.1 $\pm$ 1.8	22	9[4]				

a) Average value of three to six determinations with 1 σ standard deviation. b) Dried basis for 2 hours at 110°C.

最高感度を有しており, 0.8 ng g^{-1} までの Bi が定量できた。SE-FAAS は, 高濃度 Bi (2 $\mu\text{g g}^{-1}$ 程度以上) の定量に適している。ICP-AES は, 共存成分を分離することなく 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ 程度までの Bi が定量できるが, それ以下では共存成分との分離が必要と考えられた。分析操作の簡便性, 分析精度, 分析感度等を総合的に考慮した結果, 日常分析法としては HG-QCAAS が最適であり, 特に低濃度の Bi (10 ng g^{-1} 以下) を定量する場合のみ SE-GFAAS を使用すべきである。GSJ/AIST の標準物質の全データは, インターネット上のホームページ²³⁾で公開されており, 未公表データを含む全分析値, 分析法, 文献, 試料採取地点, 原材料の写真等を見ることができる。なお, これまで GSJ の標準物質は無料配布であったが, 法人化に伴って原則として有料化され, 代理店を通して販売されている。しかし, まだ十分なデータが集積されていない JMS-1, JMS-2, JSO-1, JSO-2, JCu-1, JZn-1, JCp-1 等については, 推奨値等の設定を目的とした無料配布も行われている (詳細は今井に照会されたい。e-mail: noboru.imai@aist.go.jp)。

文 献

- 1) K. Govindaraju: *Geostandards Newsletter*, **18**, Special Issue, 1 (1994).
- 2) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh, A. Ando: *Geostandards Newsletter*, **19**, 135 (1995).
- 3) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh, A. Ando: *Geostandards Newsletter*, **20**, 165 (1996).
- 4) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh, A. Ando: *Geostandards Newsletter*, **23**, 223 (1999).
- 5) 岡井 貴司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, T55 (1990).
- 6) T. Yoshida, S. Yamasaki, A. Tsumura: *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **87**, 107 (1992).
- 7) C.-D. Garbe-Schonberg: *Geostandards Newsletter*, **17**, 81 (1993).
- 8) T. Akagi, T. Hirata, A. Masuda: *Anal. Sci.*, **6**, 397 (1990).
- 9) G. E. M. Hall, A. I. MacLaurin, J. C. Pelchat, G. Gauthier: *Chem. Geol.*, **137**, 79 (1997).
- 10) G. E. M. Hall, J. C. Pelchat: *Geostandards Newsletter*, **21**, 85 (1997).
- 11) C. Y. Chan, M. W. A. Baig, A. E. Pitts: *Anal. Chim. Acta*, **111**, 169 (1979).
- 12) J. Ohyama, F. Maruyama, Y. Dokiya: *Anal. Sci.*, **3**, 413 (1987).
- 13) J. S. Kane: *Anal. Chim. Acta*, **106**, 325 (1979).
- 14) A. Minagawa, K. Sawada, T. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **278**, 287 (1993).
- 15) H. Heinrichs: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **294**, 345 (1979).
- 16) J. G. Sen Gupta, J. L. Bouvier: *Talanta*, **42**, 269 (1995).
- 17) S. Terashima: *Anal. Chim. Acta*, **156**, 301 (1984).
- 18) S. Terashima: *Geostandards Newsletter*, **8**, 155 (1984).
- 19) 地質調査所編: “地球科学的試料の化学分析法 1”, p. 19 (1976), (地質調査所).
- 20) Recommended value, CCRMP (Canadian Certified Reference Materials Project, Canada).
- 21) E. S. Gladney, I. Roelandts: *Geostandards Newsletter*, **14**, 21 (1990).

- 22) K. Govindaraju, P. J. Potts, P. C. Webb, J. S. Watson :
Geostandards Newsletter, **18**, 211 (1994).
標準物質データベース (<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcome.html>).
- 23) 産業技術総合研究所地質調査総合センター, 岩石等