フレイムレス原子吸光分析法による岩石・土じょう 試料中の微量水銀の定量

加藤 甲壬， 安 藤 厚*， 岸本 俊彦**

(1972 年 2 月 9 日受理)

加熱によって容易に原子蒸気化できる水銀の特性を利用し，岩石・土じょう試料中の微量水銀分析用のフレイムレス原子吸光分析装置を作製し，詳しく測定条件の検討を行なった．試料中の水銀は 500°C で 3 分間加熱することによって完全に単原子蒸気化する．加熱によって放出された気体成分を金線捕集部を通過させ，水銀のみをアマルガムとして金線上に固定し，他の妨害気体と分離する．アマルガム部を加熱し，発生する水銀蒸気を吸収セル中に導いて原子吸光度を測定する．本装置により岩石・土じょう試料中の総水銀を定量範囲 1~1000 ng，変動係数 5% 程度，1 g 試料を用いて検出限度は 1 ng，また 1 試料の分析所要時間は 6 分以内であった．

1 緒 言

岩石・土じょう試料中の水銀含量は特殊な場合を除いて，ほぼ 5~500 ng 程度である¹⁾．したがって分析方法は 10^{-9} g (ng) オーダーの検出限度をもつ必要がある．従来用いられてきた溶媒抽出 ジチゾン 吸光光度法では 10^{-6} ~ 10^{-7} g²⁾³⁾ が限度である．試料溶液を直接フレイムに導入する通常の原子吸光分析法では，検出限度は 5×10^{-7} g 程度⁴⁾ でありあまり感度良好とはいえない．

Brandenberger ら⁵⁾ は溶液中の水銀を銅線上にアマルガムとして捕集したのち，吸収セル中でアマルガムに電流を通じて加熱分解し，遊離した水銀蒸気の原子吸光度を測定する方法を，Hatch⁶⁾ らは，酸分解して得られた試料溶液中の水銀を硫酸第一スズで金属状態に還元したのち，空気を通じて追い出し，吸収セル中に導いて原子吸光度を測定する方法を検討している．これらの方法によって 0.2~0.3 ng の水銀を検出することができる．しかし，これらの方法では固体試料を溶液化しなければならない．

分析試料を固体のまま直接加熱し，発生する水銀蒸気をチャンバーや吸収セルに導いて原子吸光分析する方法は James ら⁷⁾，Barringer⁸⁾，Williston ら⁹⁾ によって主として地球化学探鉱に用いる目的で研究された．Vaughn ら¹⁰⁾¹¹⁾ は金を水銀の捕集トラップとして用いた固体加熱

方式の最初の実用性のある装置を作製した．

著者らも独自に固体加熱方式のフレイムレス原子吸光分析装置を試作し，従来あまり報告のなかった妨害成分の分離，測定条件，再現性などについて詳しい検討を行ない，感度，精度および分析能率などの諸点について良好な結果が得られたので報告する．なお，この研究の一部は加藤¹²⁾によって報告された．

この装置を使用することによって，試料の酸分解などの煩雑な操作を必要とせず，固体粉末試料をそのまま加熱してただちに検出限度 1 ng までの水銀を定量することができる．1 試料の分析所要時間は 6 分以内である．

2 測定原理

Fig. 1 に測定系統を示す．岩石・土じょうなどの粉末試料 (100 メッシュ以下) を磁製ボートに入れたのち分解炉中の石英管中へそう入する．分解炉中の石英管の中央部は試料の分解に適した温度，たとえば岩石・土じょう試料の場合は 500°C の定温度に加熱しておく．試料中の水銀化合物は 3 分以内にほとんど完全に解離して単原子の水銀蒸気となる．同時に岩石中の水分，硫化物の分解に基づく亜硫酸ガス，炭酸塩や有機物の分解に基づく二酸化炭素や有機物気体などが発生する．分解炉中の石英管の一端は試料そう入口として開口し，他の一端は水銀捕集用の金線トラップ，さらに吸収セルを経て吸引ポンプに接続されている．試料の加熱分解中は吸引ポンプで 1 l/min の空気を流通させておく．加熱によって試料より放出された分解生成気体が金線捕集トラップを

* 地質調査所：神奈川県川崎市高津区久本

** 日本ジャーレル・アッシュ株式会社：京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町

通過する際、水銀は金とアマルガムを生成して捕集され、その他の気体は系外へ排気される。分解完了後試料ボートを外へ取り出し排気ポンプを止める。次に水銀捕集部の 500°C に予熱された加熱炉を左へ動かして金線アマルガムを加熱する。金線部に装着された熱電対温度計の読みが定温度 (約 400°C) に達したとき、ただちに排気ポンプを作動させ、アマルガムが分解して発生した水銀蒸気を吸収管中に導き、原子吸光度を測定する。

3 装置および試薬

3.1 装置

装置は Fig. 1 に示すように、試料分解部、水銀捕集部、測定部からなっている。

3.1.1 試料分解部 内径 17 mm、長さ 20 mm の透明石英管とこれを加熱する筒型電気炉からなる。石英管の一端は試料そう入口として開口し、他の一端は水銀捕集部につながる。試料分解用の電気炉は熱電対温度計および自動温度調節器付き。粉末試料を入れて加熱する磁製ボートは 70 mm × 12 mm × 9 mm、容量 2 ml、岩石・土じょう粉末約 1 g がはいる。

3.1.2 水銀捕集部 金線の水銀捕集トラップを内蔵する内径 5 mm の石英 U 字管と、アマルガム分解用の電気炉、捕集部冷却用ブローアからなる。水銀捕集トラップは太さ 80 ミクロンの純金線約 1.5 g をネット状にまるめたフィルター (約 30 mm × 5 mm φ) である。水

銀の捕集中は金線捕集部をブローアで冷却する。捕集後、アマルガム分解用の電気炉をレールに沿って左へ動かす、捕集トラップを加熱する。加熱操作中はブローアは自動的に停止し、分解操作完了後、電気炉を右へ移動させるとふたたび冷却用ブローアが作動し、次の操作に備えるようになっている。電気炉は試料分解炉と同じく熱電対温度計および自動温度調節器付き。また金線捕集部には特に熱電対を装置し、直接金線の温度を観察できるようにになっている。

3.1.3 測定部 測定波長は 2537 Å, 光源は日本ジャーナル・アッシュ社 No. 710130 中空陰極ランプ、使用電流 3 mA. モノクロメーターは日本ジャーナル・アッシュ社 0.25 m エバート型、使用スリット幅は 0.3 mm. 光強度の測定は浜松テレビ R 106 光電子増倍管。増幅器は対数変換増幅回路を用いて、最高 10 倍まで連続的に拡大することができる。光路中におかれた吸収セルは内径 17 mm、長さ 220 mm 石英製。吸光シグナルは吸光度変換が行なわれたのち記録計に記録される。記録計はフルスケール 1 mV, チャート・スピードは 20 mm/min. 記録計上のピークの高さを読み取り検量線を作成する。

測定部を通過した気体は水銀トラップと流量計を経て吸引ポンプによって排気される。水銀蒸気は健康上有害なうえ、排気された水銀蒸気が室内の空気を汚染し、測定を妨げることはないように、水銀トラップには金線、銅粒と活性炭を使用した特殊なフィルターを用いて水銀

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

I: Mercury-vapor detector part, (a) Mercury H. C. lamp, (b) Absorption cell, (c) Monochromator (2537 Å), (d) Photodetector, (e) Amplifier, (f) Recorder; II: Mercury trap part, (g) Cooling blower, (h) Gold wire; III: Sample decomposition part, (i) Sample boat, (j) Decomposition furnace; (k) Exhaust, (l) Suction pump, (m) Flow meter, (n) Mercury trap

を完全に分離したのち排気するようになっている。吸引用のダイヤフラムポンプと流量計の調節部によって流量は 0~2 l/min に調節できる。

3.2 標準試料

純度の高いけい砂粉末を電気炉中で 1000°C, 約 20 分加熱し, 水銀化合物を完全に除去する。このけい砂を標準試料の基剤とした。重量分析法により水銀含量の確かめられた, しん砂 (大部分が硫化第二水銀) を適量ひょう量し, 上記の基剤粉末で, めのう製遠心式ボールミルを用いて混合希釈する操作をくりかえして標準試料を調製した。実際の分析操作に対しては, 1 g 中に 100 ng の水銀を含有している標準試料が便利である。加熱ボート中に入れる標準試料のひょう量値を変化させることにより, 容易に任意量の水銀のシグナルを得ることができる。一方, 分析試料のひょう量値も試料中の水銀含量によって適宜調節すればよい。

比較のため, 塩化第二水銀を用いて上記の操作に従って, 1 g 中に 100 ng の水銀を含む標準試料を調製した。両標準試料を用いて水銀のシグナルを測定した場合, 両者の差はほとんど認められなかった。しかし, 著者らの経験によると, 後者の塩化第二水銀試薬を用いて調製した標準試料は, 前者のしん砂を用いて作成した標準試料に比べて, やや安定性に欠けるきらいがある。

4 結果と考察

4.1 試料中の水銀の熱分解

試料中の水銀化合物の熱分解を観察するため, 測定系より水銀捕集用の金線フィルターを取り除き, 吸引ポンプを作動させて一定量の空気 (1 l/min) を流通させ, 電気炉で加熱されて生成した気体がそのまま吸収セルを通過するようにする。

標準試料 0.5 g (50 ng, 水銀) を入れた磁製ボートを予熱された分解炉中にそう入し, 経過時間に伴う水銀原子吸光度の変化を測定した結果を Fig. 2 に示す。分解炉の予熱温度 400°C の場合は試料のそう入後約 130 秒, 500°C の場合は 80 秒, 600°C の場合は 50 秒でほぼ水銀化合物の蒸発分解が完了することがわかる。この過程における実際の試料温度を測定するため, 分解炉の中央にそう入した磁製ボートに熱電対の先端を装着し, そう入後の経過時間に伴う温度の上昇を測定した。Fig. 3 の結果より 400, 500, 600°C にそれぞれ予熱された分解炉中で, Fig. 2 で明らかとなった試料そう入後の水銀化合物の分解完了時における磁製ボートの温度はそれぞれ, 320, 350, および 340°C であり, 試料中の水銀化

Fig. 2 Variation of absorbance with decomposition time

0.5 g (100 ng Hg/g) of the standard sample is heated in the preheated electric furnace.

Fig. 3 Variation of the sample boat temperatures in the decomposition furnace

Preheated temperature of decomposition furnace :
—●— 600°C, —□— 500°C, —▲— 400°C

合物はほぼ 350°C までに完全に熱分解されて原子蒸気化することがわかる。

標準試料のほか, 実際の岩石・土壌試料について同様な検討を行なった結果, 分解炉の予熱温度が 400~600°C の場合, 試料量が最大の 1 g の場合でも, 試料そう入後の水銀の放出速度はかなり大きく, ほぼ 2~3 分で完了する。以上の測定結果より試料の分解条件として, 分解炉の予熱温度 500°C, 加熱時間は安全をみて 3 分として以下の実験を行なった。

4.2 共存成分の影響と分離

岩石・土壌などの粉末試料を加熱すると, 試料中の水分, 亜硫酸ガス, 有機物を含有する場合は有機物気体を放出する。これらの気体は水銀共鳴スペクトル線を吸収する。特に水分は吸収セル中で小さな水滴を生じやすくスペクトル線を吸収または散乱し, 偽吸収を生ずる。このような影響を除くため水銀捕集トラップを使用

する。実際の試料について水銀捕集トラップを用いない場合と、使用した場合の吸収チャートを Fig. 4 に示した。これは硫化鉱物を含んだ岩石試料を測定したもので、水銀捕集トラップを用いない A では水銀と妨害気体の吸収は重なって現われる。水銀捕集トラップを用いた B の場合は、トラップで水銀が捕集されるので、最初に妨害気体のピークが現われる。これらの妨害気体を排気したのち、トラップを加熱し放出される水銀のみのピークが記録される。このように水銀捕集トラップを用いることによって妨害気体の影響から完全に分離することができる。

Fig. 4 Effect of diverse compounds on the absorbance

I: Soil sample; II: Rock sample; A: Without gold trap, peaks due to the mercury and the diverse compounds are overlapped somewhat. B: With gold trap, a peak due to the diverse compounds comes first, and the second peak due to the mercury is appeared by heating the trap.

試料中に含まれる水分の妨害について、ボートにはかりとった標準試料に純水を添加し、水銀測定値に及ぼす影響を調べた。Fig. 5 に測定結果を示す。分解炉で試料を加熱すると、水銀捕集トラップ付近に水分の凝縮が現われるが、通気時間の経過とともにしだいに外部へ排出される。この間測定部のメーターに吸収が表示される。

Fig. 5 Effect of water on absorbance

Distilled water is added to each standard sample.

が、時間の経過にしたがってしだいにゼロ点にもどる。分解炉から試料ボートを取り出すと、他の妨害成分は30秒以内に吸収値がゼロにもどるが、水含量が高い場合は、水の含量に比例してゼロ点にもどる時間が長くなる。水分による吸収値がなくなったのち、水銀捕集部を加熱し、吸光度を測れば、含水率10%程度までは影響がなく、15~20%では残留した水分でわずかに正誤差を生ずる。

4.3 空気流量

2で述べた全分析操作を行なう場合、通過させる空気の流量が吸光度に影響する。50 ngの水銀を含む標準試料を用い、空気流量を0.4~2 l/minの範囲で変化させ、水銀の吸光度を測定した結果を Fig. 6 に示す。この装置のディメンジョンでは、空気流量1~1.2 l/minの条

Fig. 6 Effect of air flow rates on absorbance

0.5 g (100 ng Hg/g) of the standard sample was used for each measurement.

件で最大吸光度が得られた。

Vaughn ら¹⁰⁾の実験によれば, 水銀蒸気はかなり大きい流速でもほぼ完全に金に捕集される。したがって, Fig. 6 の測定結果は主として測定のあとの操作, すなわち, 金-アマルガム部を加熱し, 放出された水銀蒸気を吸収セルに導き, 吸光度を測定する過程の通気量の影響を示している。通気量があり高いと希釈によって感度が減少し, またあまり低すぎるとピークの立ち上がりがわるくなり, 再現性も落ちる。

4.4 金線充てん量

水銀捕集部に充てんする金線の量と捕集される水銀量の関係を検討した。標準試料を段階的にはかりとり, 分解炉で放出された水銀蒸気を, 金線 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g を充てんした捕集トラップにそれぞれ集める。このアマルガムを加熱炉で 500°C, 60 秒加熱したのち空気の流通を全開し吸光度を測定した。結果を Fig. 7 に示す。水銀捕集部の金線量を 1.5 g にしたとき水銀量に比例して吸光度は直線的に増加している。これに対して充てん量 1.0 g の場合は水銀量の増加にともない吸光度は低下する。その原因は金線接触面積が少ないため, 特に水銀高濃度の場合は完全に捕集しきれないためと考えられる。金線を 2.0 g 以上に増加させると, 水銀量の増加とともに金線量 1.5 g の場合に比べて吸光度は低下した。これは金線量が多くなると, 加熱による金と水銀の分解速度が小さくなるためと考えられる。

以上の実験結果から, 100 ng までの水銀の定量には金線 1.5 g を充てんすることにした。

Fig. 7 Effect of amount of gold wire on working curves

Weight of gold : —■— 1.0g, —●— 1.5g, —○— 2.0g, —△— 2.5g

4.5 金アマルガムの加熱条件

500 ng の水銀を含む標準試料を加熱分解し, 放出さ

れる水銀蒸気を金線にアマルガムとして捕集する。この金アマルガムを用いて水銀の分解放出条件を検討した。加熱炉の予熱温度と, 炉にそう入後空気の流通を開始するまでの時間を変化させて水銀の原子吸光度を測定した結果を Table I に示した。Table I から加熱炉温度 450~600°C, 空気の流通を開始するまでの時間 60 秒と, 加熱温度 600~700°C, 流通開始までの時間 30 秒, および 600°C で加熱し, 30~60 秒後に流通を開始する測定条件の場合が最も感度のよいことがわかった。

Table I Heating condition for the decomposition of mercury on the gold trap wires

Furnace temperature (°C)	Stopping time of passing the air†	Absorption reading
400	60	32
450	60	44
500	60	45
550	60	43
600	60	43
650	60	40
700	60	38
450	30	22
500	30	28
550	30	39
600	30	43
650	30	44
700	30	44
750	30	42
600	60	43
600	50	43
600	40	43
600	30	43
600	20	42

† After insertation of gold trap wires into the furnace

Fig. 8 に, 500, 600, 700°C に予熱された加熱炉中へ金線捕集トラップをそう入した場合, 金線部の上昇温度を実測した結果を例示した。表示温度は金線捕集トラップ部 (金量 1.5 g, 長さ約 30 mm, 直径 5 mm) の前, 後部, および上, 中, 下部の平均値である。Table I の最も感度のよい条件と, Fig. 8 を対照して金線部の実際温度をみると, いずれの場合も実際の加熱温度は 360~370°C でほぼ一致している。以上のことから金充てん部も実際に約 370°C に達したとき通気を開始し, 吸収セルに水銀蒸気を導入することによって最もよい感度と再現性が得られることがわかった。

4.6 標準定量操作

以上の実験結果から定量操作を次のように定めた。試料分解炉と水銀捕集部の加熱炉を 500°C の定温度に加熱し, 1 l/min の空気を流通させ, 金線水銀捕集部をブ

Fig. 8 Variation of the gold wire temperatures after insertion into the preheated furnace

Preheated temperature of furnace: —●— 700°C,
—○— 600°C, —□— 500°C

ローで空冷しておく。分析試料を水銀含量が分析範囲の 100 ng 以内になるように磁製ボート中にはかりとる。分析試料のはいたボートを分解炉中へそう入し 3 分間加熱したのち取り出し、次に 30 秒経過したのち吸引ポンプを止めて通気を停止する。アマルガム加熱炉を移動させて、これまで空冷していた金線部を加熱する。約 1 分間の加熱で金線部の温度が 370°C に達したとき吸引ポンプを作動させ、1 l/min の流量で空気とともに水銀蒸気を吸収セルに通過させる。このとき 2537 Å における水銀の吸光度を記録計に記録させ、ピークの高さと水銀量の関係、すなわちあらかじめ標準試料で作成された検量線より試料中の水銀含量を求める。

水銀含量が低い場合は装置の感度調節を 10 倍として、分析範囲を 1~10 ng にすることができる。1 g の試料を用いた場合、定量限度は 1 ng である。検量線の 1 例を Fig. 9 に示す。

岩石・土じょう試料を日常検体として分析する場合、ときどき標準試料を間に入れて吸光度を補正・確認する必要がある。金線表面が汚染されると水銀の捕集率が低下する。標準試料の示す吸光度が低下した場合は、金線を取り出し、暖めた希硝酸で数分ゆすぎ、ついで蒸留水で洗浄後乾燥すればまた元の吸光度にもどる。

試料中に有機物が高含量の場合は加熱によってタール

Fig. 9 Working curves

が放出され、金線捕集部を汚染し、水銀捕集率を低下させる。また次の加熱操作で金線に付着した有機物の分解生成気体が放出され、測定を妨害する。現在この装置で有機物の高含量 (5% 以上) 試料の直接分析は避けているが、このような場合は、湿式分解法⁶⁾を適用する必要がある。

硫化物や硫化合物を多量に含む試料を分析する場合はボート中の試料上を鉄粉でおおってから加熱すればよいと報告されているが¹⁰⁾、著者らはこれについての詳しい検討は行なわなかった。

4.7 分析結果

標準試料および実際の岩石・土じょう試料についての

水銀分析結果を Table II, III に示す. Table II に示すように, 50 ng 水銀を含有する標準試料を用いて, 1 週間にわたり 12 回くりかえし測定した結果, 変動係数は約 4% であった. また実際の岩石・土じょう試料でも変動係数は Table III に示すように, 約 5% 以内で分析できた.

Table II Replicate analysis of standard sample during a week

Mercury (ng)	Absorbance peak height
50	32
50	32
50	31
50	32
50	34
50	32
50	33
50	36
50	32
50	33
50	34
50	32

Number of determination : 12; Standard deviation : 1.4; Coefficient of variation : 4.2%

Table III Precision of analysis

Sample†	n	$\bar{x}$ (ng)	σ	Coefficient of variation (%)
Soil	A-7	5	254	11.9
	B-2	5	107	3.3
Stream sediment	K-4	5	402	10.4
	K-8	5	342	10.1
Rock	3V4L2H	5	622	26.6
	3V6L5H	5	322	16.0

† Samples were collected from the Ryushoden mercury mine in Hokkaido (soil), Kataokagawa near the Yamato mercury mine in Nara-ken (stream sediment) and the Okuchi gold-silver mine in Kagoshima-ken (rock); n : Number of determination; $\bar{x}$: Arithmetic mean; σ : Standard deviation

Table IV に米国地質調査所発行の 6 個の標準岩石試料についての水銀分析結果を示した. 1~10 ng の超微量成分にもかかわらず, 文献値¹⁾の平均値と著者らの分析値はよく一致しているものと思われる.

5 結 言

加熱によって容易に原子蒸気化できる水銀の特性を利用したフレームレス原子吸光分析装置を組み立て, 岩石・土じょうなど固体試料中の総水銀量についての最適分析条件を検討した.

(1) 岩石・土じょうなどの粉末試料を磁製ボートに入れ, 500°C に予熱された電気炉中で 3 分間加熱するこ

Table IV Mercury content in U. S. G. S. standards†

Rocks	Hg(ng)	Method	Range	Average	This study (Method : AA)
G-2 (Granite)	39	NA	29~120	55 [42]c.	39 (9)
	29	NA			
	50	AA			
	40	AA			
	120	NA			
GSP-1 (Granodiorite)	21	NA	15~41	22 [17]c.	16 (4)
	41	NA			
	15	AA			
	17	AA			
	15	AA			
AGV-1 (Andesite)	4	NA	4~26	17	6 (5)
	16	NA			
	25	AA			
	26	AA			
	15	AA			
BCR-1 (Basalt)	7	NA	4~18	9	7 (6)
	4	NA			
	18	AA			
	10	AA			
	5	AA			
PCC-1 (Peridotite)	4	NA	4~11	7	4 (4)
	4	NA			
	5	AA			
	11	AA			
	10	AA			
DTS-1 (Dunite)	4	NA	4~12	8	9 (6)
	6	NA			
	12	AA			
	10	AA			
	8	AA			

† Data were cited from U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 713 (1970)¹⁾ except this study; AA : Atomic absorption spectrophotometry; NA : Neutron activation analysis; [] c. : Consensus mean, arithmetic mean of the values within 2 σ ; () : Number of determination

とにより試料中の水銀を完全に原子化できる.

(2) 妨害成分は金線 1.5 g (直径 80 ミクロン) を充てんした捕集部で完全に分離することができる. Vaughn ら¹⁰⁾は 2 mm×2 mm, 厚さ 1/2 mm の金の薄片, 15 g を水銀の捕集に用いている. 著者らは水銀の捕集に効果的な直径 80 ミクロンの金線フィルターを用いることによって金量を 1/10 に減らすことができた.

(3) アマルガムとして捕集された水銀を原子蒸気化する加熱温度と, 加熱によって放出された水銀蒸気を吸収セルへ送る通気の開始時間は感度と再現性に大きな影響を与える. 著者らは金線捕集部の温度が 370°C に達したとき, 通気を開始する測定方法を適用することによって目的精度を得ることができた.

(4) 本装置によって岩石・土じょう試料中の総水銀を試料の採取量を調節することによって, 1~1000 ng 水銀の範囲で, 1 試料を 6 分以内に定量することができる. 定量限度は, 試料 1 g を用いた場合 1 ng である.

(1971 年 11 月, 第 7 回応用スペクトロメトリー東京討論会において講演)

文 献

- 1) Mercury in the environment : *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 713 (1970).
- 2) F. N. Ward, E. H. Bailey : *Am. Inst. Min., and Pet. Eng. Trans.*, **217**, 343 (1960).
- 3) 岸本文男, 加藤甲壬 : 鉱山地質, **13**, 243 (1963).
- 4) W. Slavin : "Atomic Absorption Spectroscopy", (1968), (Interscience Publishers, New York).
- 5) H. Brandenberger, H. Bader : *Atomic Absorption News Letter*, **6**, No. 5, 101 (1967).
- 6) W. R. Hatch, W. L. Ott : *Anal. Chem.*, **40**, 2085 (1968).
- 7) C. H. James, J. S. Webb : *Trans. Inst. Min. Metall.*, **73**, 633 (1964).
- 8) A. R. Barringer : *Appl. Earth Sci.*, **75**, B120 (1966).
- 9) S. H. Williston : *Eng. Min. J.*, **165**, No. 5, 98 (1964).
- 10) W. W. Vaughn, J. H. McCarthy, Jr. : *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 501-D, 123 (1964).
- 11) W. W. Vaughn : *U. S. Geol. Surv. Cir.*, 540, 1 (1967).
- 12) 加藤甲壬 : 地質調月報, **22**, 437 (1971).

☆

Determination of trace amount of mercury in rocks and soils by a flameless atomic absorption spectrophotometry. Komi KATO, Atsushi ANDO* and Toshihiko KISHIMOTO** (*Geological Survey of Japan, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken; **Nippon Jarrell Ash Co. Ltd., Fushimi-ku, Kyoto-shi)

New device for the determination of trace amount of mercury in rocks and soils as developed for use in our laboratory is a modification of the method reported by Vaughn and McCarthy.

In our system, sample taken in a porcelain boat is heated with electric furnace and the mercury is vapo-

ried and carried up to the gold trap wire by an air stream. Only mercury is selectively trapped on the gold wire making amalgam, and decomposition gases resulted from burning of sulfides and organic materials, and water pass on out the system through the part of gold trap and to the exhaust pipe.

After removal of interfering gases, an air stream is stopped at once, the mercury trapped on the gold wire is vaporized by heating the gold with electric furnace, and the resulting mercury vapor is carried into the absorption cell by starting the flowtation of air stream. A thermocouple equipped on the gold trap control the starting time of air flowtation.

As a result of traverse of the mercury vapor through the absorption cell, atomic absorption signal of mercury at 2537 Å sharply increase to a maximum and quickly return to zero.

The gold trap is allowed to cool to room temperature with an air blow and set up to the another sample.

A number of parameters have been investigated which affect the determination of mercury in this system.

Mercury in rocks and soils is completely vaporized as monoatomic gas by heating with preheated electric furnace at 500°C, within 3 minutes. 80 μφ pure gold wire used for trapping the mercury was effective. Only 1.5 gram is an adequate amount in the analytical range 1~100 ng of the mercury. About ten times larger square plates of gold have been used by early investigators.

Adjusting the weight of sample taken, 1~1000 ng of the mercury in rocks and soils has been determined routinely. Coefficient of variation is about 5%. Detection limit using 1 gram sample is 1 ng. Time required for the analysis of one sample is within 6 minutes.

(Received Feb. 9, 1972)

☆

☆