プラズマ (ICP) 発光分光分析法による地球化学的 標準試料 (JA-1, JB-2) 中の主成分 及び微量成分の定量

THE DÉTERMINATION OF MAJOR AND MINOR ELEMENTS ON THE TWO
GEOCHEMICAL STANDARD SAMPLES, JA-1 AND JB-2, BY THE
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA EMISSION SPECTROSCOPY

古 賀 修 一 郎 (Shuichiro Koga)*

The two Japanese geochemical standard samples, JA-1 (Andesite) and JB-2 (Basalt), have been analysed by the Inductively Coupled Plasma Atomcomp (MODEL 90-750) and conventional wet chemical analysis. Particularly, 23 elements from Ti to Zr were measured with the ICP Atomcomp for ten times repeatedly. Analytical data were dealt with statistically and compared with the reported values. Consequently, most elements are good agreement with the reported ones except As, Cu (JB-2), Zn (JA-1).

The results are tabulated in Tables from 1 to 3.

1. 緒 言

地球化学的標準試料として通産省工業技術院地質調査所により調製された JA-1 (安山岩) 及び JB-2 (玄武岩) について、主としてプラズマ (ICP) 発光分光分析装置 (MODEL 90-750) を使用して各元素を 10 回定量し、分析結果を得たのでここに報告する。

著者は現在、赤城火山の調査をすすめているが、今回これらの岩石の分析を行なった際、上記 2 試料の分析を併せて実施した。現在までに、主成分分析が大森 (1976)、加藤・大貫・青木 (1978)、高松 (1978) 及び Terashima (1979) により、又、微量成分が高松、Terashima 等によりそれぞれ報告されている。他に、未公表ではあるが、主成分を阿部、微量成分を綾部他、金谷 (1975)、田中 (1975) が分析した例がある。

公表に当たり、地調標準試料をはじめ未公表データ及び文献等を供与頂いた地質調査所安藤化学課長、プラズマ発光分析装置の使用法及び試料溶液の調製について御教示を頂いた筑波大学分析センター・野津博士、小野技官に厚く御礼申し上げる。又、絶えず御指導を仰いでいる筑波大学地球科学系鈴木淑夫教授に感謝する。

2. 試料の調製及び測定方法

(1) 試料 (JA-1, JB-2) は、今回スタンダードとし

て使用する JB-1, JB-2 とともに、各々約 0.100 gr を白金皿に正確に秤量した。粉末が飛散しないように H₂O (3 回蒸留水) で湿めし、HClO₄ (60%) 3 cc, HF 6 cc を加え、砂浴上で弱火で加熱、徐々に分解させ HF 次いで HClO₄ の白煙が出るまで蒸発させる。乾固前に下ろし、冷却後乾固物に H₂O を加えろ過する。残渣 (未溶融物) が生じた場合、これを再び白金皿へ移し本操作をくり返す。更に未分解のものは、白金をつば中で Na₂CO₃ 融解を行なった後、dil HCl で溶解し試料を完全に溶かして前の溶液に加え、100 cc に定容、測定に供した。

(2) 測定機器

Inductively Coupled Plasma Atomcomp MODEL 90-750 (Jarrel-ash division/Fisher scientific company, Waltham mass 02154) 及び DEC Computer (core memory 8K)

使用ガス: 市販アルゴンボンベ

(3) 測定条件

ガス流量: coolant gas 17 l/min
plasma gas 1.0 l/min
sample gas 0.5 l/min

試料注入量: 1.5 ml/min

機器: <PF power supply> <spectrometer>

power line (voltage) 208/240 VAC 110/120 VAC

* 筑波大学地球科学、茨城県新治群桜村

" (current)	30 A	20 A
line frequency	50/60 Hz	50/60 Hz
power consumption	3900 VA	1000 VA
phases	3	1

(4) 測定は2回に分けて実施 (SK-1~2: 54年12月, SK-3~10: 55年1月) し, SK-1: H₂O→ブランク→JB-1→JG-1→JA-1→JB-2, SK-2: ブランク→JB-1→JG-1→JA-1→JB-2→JB-1→JG-1 の順で行ない, SK-3~10 もほぼこれと同じ順序で測定した。データは, 自動的に3回測定 of 平均値がアウトプットされ, 1サンプルの測定時間は約2分である。測定値は各元素毎に発光強度としてプリントされるので, 既知の標準試料 (JB-1, JG-1) の分析値 (安藤 1978, Ando *et al.* 1974) を使用して検量線を作成し, その含有量を求める方法をとった。既知の標準試料をスタンダードに選んだのは以下の理由による。

① 試薬から各元素毎にスタンダードを作成し, 未知

試料中の各元素の濃度を求める方法に比べ, 此の方法は secondary ではあるが岩石相互の比較のため, 試料内の共存元素の影響が少ないと考えられる。

② 既知の標準試料中, 各成分 (元素) とも, 測定回数にバラツキはあるものの, 主成分に関しては平均して約30回, 微量元素で約10回の分析値を統計的に処理されたものであり, これらはスタンダードとして使用しても差支えないと考えられる。

3. バックグラウンド補正及び検量線について

(1) バックグラウンド (BG) 補正

一般に, 発 (吸) 光分析の場合, 各元素のスペクトル線を測定する際に目的とする光に重複して入射する見かけ上の線強度値から迷光に相当する値を差し引き, 真の光強度に対応する値を求める*必要がある。今回の ICP による発光分析では, BG がブランク (HClO₄ 3cc+HF 6cc を蒸発乾固させ 100cc に定容したものの測定値) に

Fig. 1 Variation of Background Intensity on 23 elements measured by ICP Atomcomp.

* 分析化学辞典 (共立) による。

Fig. 2 Some examples of calibration curve method to determine the concentration of several elements. (Al_2O_3 , MgO , CaO , FeO^* , Na_2O , Co , Li and V .)

相当し、各元素の固有値は各試料の測定値からこのプランク値を差し引くことによって求められる。

微量元素の場合、この BG は特に大きく影響し、BG 値がスペクトル線強度と同じかそれ以上になると、本来の元素スペクトル線をマスキングし、測定値は誤差が非常に大きくなる。このため、BG 補正は微量元素について特に注意を払わなければならない。SK-1~10 の測定時毎の BG 値は比較的一定している (Fig. 1)。

(2) 検量線

上記処理後、縦軸に発光強度、横軸に濃度を取りスタンダードに基づく各元素毎の検量線を作成した。これらはいずれも原点を通る直線である。使用した検量線の数例を示す (Fig. 2)。

4. 結果・考察

分析結果は Table 1~2 に示す通りである。Table 3 には重量法による SiO_2 、 H_2O^* 、 KMnO_4 滴定法による FeO 及び上記方法と別個に求めた CaO 、 MgO の定量値を示

す。なお、表中で各分析値の標本平均値を $\bar{x}$ 、不偏分散を s^2 、標本標準偏差を s 、変動係数を CV で表わす。右端欄には、比較のため、現在までに実施された分析値を掲げる。

ICP 発光分析により決定した分析値の中で明らかに他の値と飛び離れた値を示すもの**には $\square$ を付し、平均値等の計算から除外した。

以上から、本発光分析の再現性は変動係数 10% 以下の元素が 11~12 個あり、良好な再現性を示すが、一部 (As 及び Cr) は 50% 以上の値を示す。従来の発光分光分析の再現性が 10% 前後乃至それ以下であり、特に ICP の場合数%以下の再現性を示す (保田・広川, 1976) ことを考えると、本分析例は全般的に高めの傾向にある。

感度に関しては、検出限界 ($D.L.$) で示されるのが普通であり、それは BG の標準偏差の 2~3 倍以上の信号が得られる濃度で表わされる***。本装置における各元素の検出限界は以下の通りである。

* Manual of ICP Atomcomp (Jarrel-ash The Science Company that aids Industry) による。

** 例えば、JB-2 における SK-4 欄の FeO^* 、SK-1, 2 欄の Co 、SK-4 欄の Zn は明らかに他の値と飛び離れている。この他の $\square$ を付したデータの棄却は Q 検定 (Dean, Dixon 法) によった。

*** Manual of ICP Atomcomp (Jarrel-ash The Science Company that aids Industry) による。

Table 1.

	JA-1 (Andesite)										$\bar{x}$	s^2	s	CV	Data already reported
	SK-1	SK-2	SK-3	SK-4	SK-5	SK-6	SK-7	SK-8	SK-9	SK-10					
TiO ₂	0.89	0.91	0.91	0.88	0.90	0.91	0.92	0.91	0.90	0.89	0.90	0.001	0.033	3.70	0.83 ¹⁾
Al ₂ O ₃	16.20	16.30	16.45	16.50	16.35	15.80	16.02	16.01	15.20	15.85	16.07	0.947	0.973	6.06	15.57 ¹⁾
FeO*	6.30	7.00	7.02	6.33	7.07	7.10	7.09	7.13	7.10	7.06	6.92	0.651	0.807	11.7	6.82 ¹⁾
MnO	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.000	0.007	4.72	0.16 ¹⁾
MgO	1.62	1.67	1.64	1.59	1.66	1.68	1.68	1.68	1.68	1.59	1.65	0.011	0.103	6.26	1.60 ¹⁾
CaO	5.93	5.93	5.90	5.34	5.96	5.93	5.97	5.94	5.97	5.97	5.88	0.132	0.363	6.18	5.80 ¹⁾
Na ₂ O	3.97	3.95	4.18	4.38	4.10	4.16	4.11	3.85	3.78	3.78	4.01	0.140	0.374	9.33	3.96 ¹⁾
K ₂ O	0.78	0.75	0.87	0.87	0.79	0.80	0.78	0.74	0.73	0.74	0.79	0.017	0.130	16.6	0.83 ¹⁾
P ₂ O ₅	0.18	0.17	0.18	0.15	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.000	0.02	11.6	0.15 ¹⁾
As	2.1	2.0	2.3	2.3	2.0	1.9	1.5	2.5	1.3	1.4	1.9	1.068	1.033	53.5	3.1 ²⁾
Ba	308	308	300	300	305	305	310	310	310	310	307	113.7	10.7	3.48	/
Co	20	18	28	23.5	18	18.5	17.5	18	19	18.5	19.2	15.16	3.893	20.3	15 ²⁾
Cr	25	15	10	12	17	25	15	20	22	27	19	277.8	16.67	88.7	/
Cu	44	40	45	48	45	43	41	42	42	44	43.4	14.29	3.780	8.72	43 ²⁾
Li	13	11	14	15	13	14	14	12	12	12	13	11.11	3.33	25.6	11 ²⁾
Mo	6.2	5.8	5.8	5.8	7.2	5.6	6.2	6.2	6.5	6.5	6.2	1.284	1.133	18.3	/
Nb	23	23	25.5	26.5	30.5	27	27	25	25	26	25.9	14.31	3.783	14.6	/
Sc	29	28	28	28	29.5	27.7	29.5	28	28	28	28.4	3.868	1.967	6.92	/
Sr	275	270	270	268	270	272	275	272	275	268	272	58.78	7.667	2.82	272 ²⁾
V	138	110	108	107	120	118	122	124	114	111	117	576	24	20.5	/
Y	33	35.5	35	33	35	34.5	36.5	36.5	37	35	35	11.11	3.333	9.50	/
Zn	138	140	130	125	166	148	172	158	154	145	147	761.3	27.59	18.7	87 ²⁾
Zr	137	137	137	137	140	141	143	142	139	140	139	36	6	4.31	/

Element:	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ba	Cu	Mo	Sr	Y	Zn	Zr
D.L. (ppb):	15	2	0.2	10	125	0.2	0.2	2	5	0.2	1	2	4

既分析値との比較では、Al₂O₃ がやや大きい (0.50~0.60%) 値を示す他は、主成分に関しては非常に近似した値を示す。微量成分については、As, Cu (JB-2) 及び Zn (JA-1) の3元素が既分析値に比べて増減が大きい点を除くと、他の元素は比較的良好一致を示す。

SK-1~2 と SK-3~10 の比較では、両者の間に殆んど差は見られず、同一試料を異なった時期に測定してもその再現性は良好であることがわかる。

一般に、本分析法は原子吸光分析法に比し、多元素同時分析が可能で高感度しかもスピーディでサンプル量も少量でよいという利点がある反面、再現性や多量成分に対する検出限界及び試料の処理程度に応ずる発光強度に差異が生ずるなどの問題点 (保田・広川, 1976) があるが、今回分析した Ti~Zr の分析値では2~3の元素を除き、再現性も比較的良好で BG の変動が少なく (Fig.

1), 各元素の発光強度の変化も少量であった。

以上、JA-1, JB-2 両標準試料の ICP 発光分光分析装置を使用した定量法を述べたが、本稿で実施した10回の反復測定を行ない、統計的処理を行えば従来の諸方法で求めた分析値と比較しても、かなり良好一致が得られることがわかった。本法によれば、Table 3に掲げた4成分さえ決定すれば、残成分及び微量成分を正確に求めることが可能で分析速度の向上が期待される。

引用文献

- A. Ando *et al.* (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.* 8, p. 175-192.
 安藤 厚 (1978), 標準岩石試料—1978, 分析, No.8.

Table 2.

n	JB-2(Basalt)										$\bar{X}$	s^2	s	CV	Data already reported
	SK-1	SK-2	SK-3	SK-4	SK-5	SK-6	SK-7	SK-8	SK-9	SK-10					
TiO ₂	1.20	1.21	1.19	1.09	1.19	1.19	1.20	1.19	1.20	1.19	1.19	0.000	0.017	1.43	1.25 ¹⁾
Al ₂ O ₃	15.55	15.28	15.50	16.00	15.20	15.06	15.07	14.75	14.88	14.66	15.20	1.020	1.01	6.65	14.60 ¹⁾
FeO*	13.20	13.20	13.10	11.49	13.33	13.23	13.31	13.26	13.53	13.40	13.29	0.093	0.304	2.29	13.35 ¹⁾
MnO	0.20	0.20	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.19	0.000	0.017	8.64	0.22 ¹⁾
MgO	4.66	4.75	4.69	4.12	4.72	4.72	4.75	4.75	4.75	4.72	4.66	0.137	0.37	7.94	4.62 ¹⁾
CaO	9.93	9.86	9.83	8.66	9.90	9.81	9.90	9.78	9.94	9.93	9.88	0.023	0.152	1.54	9.88 ¹⁾
Na ₂ O	2.01	2.02	2.01	2.40	1.89	2.08	1.99	2.08	2.01	2.13	2.16	0.237	0.487	22.5	2.05 ¹⁾
K ₂ O	0.40	0.38	0.42	0.47	0.40	0.40	0.39	0.39	0.38	0.40	0.40	0.003	0.05	12.4	0.43 ¹⁾
P ₂ O ₅	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.000	0.013	9.13	0.16 ¹⁾
As	1.7	1.9	1.8	1.8	2.1	2.3	2.2	2.9	1.3	1.5	2.0	1.361	1.167	59.8	3.0 ¹⁾
Ba	215	215	210	210	210	210	215	215	210	210	212	64	8	3.77	216 ³⁾
Co	74	74	39	41.5	39	39	40	38.5	39	39	41.9	53.29	7.635	18.2	40 ²⁾
Cr	35	30	35	30	40	42	30	47	55	37	38	441	21	55.3	/
Cu	119	170	196	200	180	172	165	169	167	175	177	1012	31.82	18.0	258 ²⁾
Li	7	5	8	11	8	8	11	8	10	8	8	16	4	47.6	8 ²⁾
Mo	7.0	6.2	7.0	6.2	5.9	6.3	7.0	6.8	7.0	7.0	6.6	1.778	1.333	20.1	/
Nb	37.5	33.5	37.5	39	40.5	41.5	36.5	38	38.5	37	38	23.36	4.833	12.7	/
Sc	56	54	52.7	50.6	55.5	53	55.5	52	53	53.5	54.6	30.62	5.533	10.1	/
Sr	195	195	195	187	195	195	195	196	197	195	195	13.44	3.667	1.89	183 ²⁾
V	532	540	552	512	564	541	542	541	532	526	538	1202	34.67	6.44	/
Y	30	30.5	33	30	31.5	30	32.5	32.5	32.5	30	31	14.69	3.833	12.2	/
Zn	86	100	80	49	103	92	102	93	96	92	94	338	18.38	19.6	103 ²⁾
Zr	111	112	111	110	113	110	112	110	110	108	111	13.44	3.667	3.31	/

Table 3.

n	JA-1(Andesite)				Data already reported	JB-2(Basalt)				Data already reported
	(1)	(2)	(3)	Avg.		(1)	(2)	(3)	Avg.	
SiO ₂	63.18	63.30	/	63.24	63.70 ¹⁾	53.10	53.23	/	53.17	53.31 ¹⁾
FeO	4.49	4.27	4.36	4.37	4.33 ¹⁾	9.98	10.19	10.07	10.08	10.11 ¹⁾
H ₂ O ⁺	0.40	/	/	0.40	0.28 ¹⁾	0.25	/	/	0.25	0.21 ¹⁾
H ₂ O ⁻	0.25	/	/	0.25	0.25 ¹⁾	0.08	/	/	0.08	0.06 ¹⁾
(R ₂ O ₃)	17.13	17.04	/	17.09	/	16.05	15.90	/	15.98	/
CaO	5.73	5.99	5.87	5.86	5.80 ¹⁾	10.10	10.01	9.93	10.01	9.88 ¹⁾
MgO	1.67	1.59	/	1.63	1.60 ¹⁾	4.72	4.55	/	4.64	4.62 ¹⁾

1):Average value of 7 analytical data(by T.Omori(1976),Kato,Onuki and Aoki (1978),Abe(unpublished data) and S.Terashima(1979)).

2):S.Terashima(1979).

3):Tanaka(1975)(unpublished data).

$\bar{X}$:Mean value of samples

s^2 :Unbiased dispersion

s:Standard deviation of samples

CV:Coefficient of variation

- p. 526-534.
- 大森貞子 (1976), 岩石及び鉱物中の主成分の蛍光 X 線分析法—第 2 報 ガラス円板を使用した検量線法による定量分析—, 地調月報, **27**, p. 425-442.
- 加藤・大貫・青木 (1978), 地球化学標準試料 JA-1 と JB-2 の主要成分々析, 岩鉱, **73**, p. 281-282.
- S. Terashima (1979) The determination of major and minor elements on the two geochemical reference samples, JA-1 and JB-2, and six geochemical exploration reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **30**, p. 37-43.
- 高松武治郎 (1978), 岩石及び底質試料の非分散蛍光 X 線分析法, 分析化学, **27**, No. 4, p. 193-198.
- 保田・広川 (1976), 高感度原子吸光・発光分析, pp. 220, 講談社。