

地質調査所 (GSJ) 作成火成岩標準試料中の
フッ素, 塩素の定量

大島 峰 治***・吉田 稔****

(2005年4月11日受付, 2005年6月10日受理)

Determination of Fluorine and Chlorine in GSJ Reference Samples
“Igneous Rock Series”

Mineharu OSHIMA*** and Minoru YOSHIDA****

Fluorine and chlorine have been determined for 17 GSJ rock reference samples, “Igneous rock series” by trimethylsilylating distillation—ion-selective electrode method and by improved HgSCN photometric method, respectively. The results mostly agree with “recommended values” in 1994 compilation by GSJ. Some 1994 “preferable values” need further examination. Five data of Cl, which were not presented in 1994 compilation, are given. Water-soluble chlorine contents in these samples are also determined.

Key words: fluorine, chlorine, GSJ reference samples, igneous rock

1. はじめに

吉田は1960年頃から、多くの共同研究者と、火成岩中のフッ素、塩素の定量を行い、本邦産各種試料中の含有量につき報告してきた(例えば、Yoshida *et al.*, 1971; Yoshida *et al.*, 1994; Yoshida and Tsuchiya, 2004)。この間、各種の定量法を検討して用いてきたが、最近では、フッ素はTsuchiya *et al.* (1985)によるトリメチルシリル化蒸留-イオン選択性電極法、塩素は小澤による改良チオシアン酸水銀吸光光度法(Yoshida *et al.*, 1994)を用いている。

工業技術院地質調査所****から頒布された火成岩標準試料(GSJ reference samples “Igneous rock series”)は、主成分および多くの微量成分について推奨値が示され、分析法の正確さを検討する共通分析試料およびある種の機器分析のための較正用標準試料として、広く利用され

ている(Imai *et al.* 1995)。しかし、ハロゲン元素については、“recommended”ではなく“preferable”のものや、値の示されていないものがある。また、1986年(Ando *et al.*, 1987)、1988年(Ando *et al.*, 1989)、1994年(Imai *et al.*, 1995)に記載された値の間に、かなり差が認められるものも多く、まだ、問題が残されているものと思われる。前記の定量法は、試薬から調製した標準溶液以外に較正用標準試料を必要とせず、これらの方法によるGSJ標準試料の定量値を公表することは意味があると考えられる。しかし、Fにつき、Tsuchiya *et al.* (1985)によるJG-1とJB-1(いずれも、現在は頒布されていない)の値が記載されたのみで、Clの値は公表されていない。著者らは、大規模火砕流堆積物中のF、Clを定量するに際し****、GSJ火成岩標準試料の分析を行ったので、その結果を報告する。また、岩石中の塩素は、水溶性の形で

* 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学理学部
Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8551,
Japan.

** 現在 〒336-0923 さいたま市大間木 1545-4-507

**** 現在、産業技術総合研究所 地質調査総合センター。

***** これらの結果は、別に報告する予定である。

Present address: Oomagi 1545-4-507, Saitama 336-0923 Japan.

*** 現在 〒272-0826 市川市真間 1-5-16

Present address: Mama 1-5-16, Ichikawa 272-0826 Japan.

Corresponding author: Minoru Yoshida

含まれることがあるので、これも定量した。なお、小澤竹二郎氏は、岩崎・他(1955)によるチオシアン酸水銀吸光光度法を改良し、正確さ・精度ともより優れた方法を確立したが、公表せずに亡くなり、Yoshida *et al.* (1994)に概要が記されたのみなので、本稿に操作をやや詳細に記載した。

2. 分析法

試薬は全て特級試薬を用い、水は蒸留水を更にイオン交換高純度精製装置(著者らは、Barnstead NANOpure IIを用いた)により精製したものを用いた。

2-1 フッ素の定量

フッ素の定量には、Tsuchiya *et al.* (1985)による方法を用いたが、これについては、装置の構成、操作の詳細などは原報に譲り、概要のみを記す。

粉末試料 100–300 mg をニッケルするつぼ中で、8–10 倍量の過酸化ナトリウムと融解し、融成物を水に溶解する。遠心分離後、上澄み液を適量分取し、蒸留装置に移して HClO_4 で pH を 1 に調節する。窒素ガスを通じて炭酸を除去した後、ピロリン酸 (Al のマスキング剤) とヘキサメチルジシラザンを加えて再度窒素ガスを通じ、F をトリメチルフロロシランとして蒸留し、0.1 N NaOH に吸収させる。終了後、吸収液にイオン強度調整緩衝溶液を加え、 HNO_3 で中和して、フッ素イオン選択性電極で電位差を測定する。濃度表示の較正は、イオン強度と pH を試料溶液に等しく調製した標準溶液による。

2-2 全塩素の定量

前記の改良チオシアン酸水銀法を用いた。なお、吸光光度法の詳細については、友成(1962)を参照されたい。

粉末試料 200 mg を白金のつぼにとり、無水炭酸ナトリウム* 1 g を加えてよく混ぜ、融解する。始めは、内容物が半融状態になる程度に約 25 分間加熱し、その後 10 分間、やや強熱、熔融し、岩石を完全に分解する**。冷却後、少量の水を加え、エタノールを一滴加えて (MnO_4^{2-} を還元するため)、ホットプレート上で加熱し、可溶物を溶かして溶液を 15 cm^3 共栓ガラス製遠沈管に移す。更に、るつぼに水を加えて、短いガラス棒で残留物を砕き、加熱して溶かすことを繰り返し、微細な懸濁物を含む溶液を完全に遠沈管に移す。るつぼの洗浄液も含めて、全量 10 cm^3 程度にする。遠心分離後、上澄みを 25 cm^3 メスフラスコに移し、遠沈管には約 5 cm^3 の水を

加えて良く振り混ぜ、沸騰水浴中で約 30 分加熱し、放冷後遠心分離して、上澄みをメスフラスコに併せる。60% HClO_4 を正確に 2 cm^3 加え、引き続き、鉄(III)試薬*** を 4 cm^3 加える*。急激な発泡により内容物が噴き出さないよう、始めは穏やかに、次第に強く振り混ぜて CO_2 を追い出す。次に、 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 試薬** 3 cm^3 を加えて振り混ぜ、室温に冷えてから水を加えて定容にする***。波長 460 nm で吸光度を測定し、検量線により定量する。なお、クロム含有量の高い試料では、炭酸ナトリウム融解により CrO_4^{2-} が生成し(遠心分離後の溶液が黄色になるのでわかる)、酸性でチオシアン酸イオンを酸化するので、 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 試薬を加える前に、少量(小型のスパチュラ 1 さじ)の Na_2SO_3 を加えて還元する。

0, 4, 8, 12, 16, 20 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の塩化物標準溶液 (NaCl から調製) 各 10 cm^3 を 25 cm^3 メスフラスコにとり、 NaClO_4 溶液**** 5 cm^3 、鉄(III)試薬 4 cm^3 、 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 試薬 3 cm^3 を加え、水で定容にして、460 nm で吸光度を測定し、検量線を描く*****。

塩素は、化学実験室の雰囲気から、コンタミネーションを最も受けやすい成分であり、 μg オーダーの定量は、他の実験者とは別の部屋で行なうことが望ましい。また、白金のつぼは、時々、炭酸ナトリウムのみ入れて溶融し、洗浄する。更に、分析者自身が汚染源になりやすいことにも、十分、注意する必要がある。

著者らは、同一試料を、操作日時を変えて 2 回分析し、二者の差が 30 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (含有量の多い試料では、相対誤差 7%) を越えたときは、更に分析を繰り返している。

2-3 水溶性塩素の定量

15 cm^3 共栓ガラス製遠沈管 (A と呼ぶ) に粉末試料 250 mg をとり、水 10 cm^3 を加えて良く振り混ぜる。一晚放置した後、振り混ぜてから遠心分離する。上澄み(多

* HClO_4 のみ加えた状態で放置すると、ケイ酸が析出して濁ることがある。

** $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 0.5 g をメタノール 100 cm^3 に溶かし、褐色びんに保存する。なお、 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ の製法については、内海(1952)を参照されたい。

*** 試薬の混合により、多少、発熱する。

**** 無水炭酸ナトリウム 53 g に約 100 cm^3 の水を加え、これに 108 cm^3 の 60% HClO_4 を、かき混ぜながら少量づつ加える。冷却後、水を加えて全量 250 cm^3 とする。この溶液 5 cm^3 が Na_2CO_3 1 g に相当する。本溶液は、塩効果を相殺すると共に、試薬ブランクを補正する役目も兼ねているので、定量に使用するものと同じびんの試薬によって調整する。

***** この検量線は、多少、温度の影響を受けるので、試料の定量時に、0 および 12 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の 2 点につき標準溶液を同時に発色させ、補正する。

* 予備試験を行い、Cl 含有量の低い製品を選ぶ。

** 長時間強熱すると、Cl が揮散する恐れがある一方、加熱が不足すると、分解が不十分になる。

*** $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 30 g に 44 cm^3 の 60% HClO_4 を加え、次に水を加えて溶かし、全量 100 cm^3 とする。

くの場合濁っている)を別の遠沈管(Bと呼ぶ)に移し、微粒子を塩析するため NaNO_3 を少量(小型のスパチュラ1さじ)加えてしばらく放置後、遠心分離し、上澄みを 25 cm^3 メスフラスコに移す。遠沈管 A に、再び水 10 cm^3 を加えて振り混ぜ、遠心分離する。上澄みを遠沈管 B に移し、再び同じ操作をし、上澄みを先のメスフラスコに併せ、水を加えて定容にする。この溶液 10 cm^3 を 20 cm^3 比色管にとり、鉄(III)試薬* 2 cm^3 、 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 試薬* 1.5 cm^3 を加えて振り混ぜ、 460 nm で吸光度を測定する。検量線は、0 から $10 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の標準溶液数点について、試料溶液と同じ操作をして作成する。温度変化に対する補正は、2-2 と同様に行う。

3. 結果および考察

試料の岩石名、産地などは Ando *et al.* (1987) を参照されたい。分析結果は、今までに地質調査所から集計・報告された値とともに Table 1 および Table 2 に示した。本報の分析値の精度は、いずれの成分も、含有量 400

Table 1. F contents ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) of GSJ reference samples "Igneous rock series".

| Sample | this work | GSJ compilation values | | some other references |
|--------|-----------|------------------------|-------------------|-----------------------|
| | | 1994 ^a | 1988 ^b | |
| JG-1 | 500 | 498 | 496 | |
| JG-1a | 460 | 439 | 450 | |
| JG-2 | 910 | 972* | 960 | |
| JG-3 | 330 | 317* | 335 | |
| JR-1 | 1000 | 991 | 942 | |
| JR-2 | 1160 | 1109 | 1087 | |
| JA-1 | 160 | 161 | 180 | |
| JA-2 | 230 | 223* | 485 | |
| JA-3 | 280 | 286* | 280 | |
| JB-1 | 400 | 385 | 393 | |
| JB-1a | 390 | 357 | 385 | |
| JB-2 | 90 | 98.5 | 101 | |
| JB-3 | 260 | 253 | 295 | |
| JGb-1 | 110 | 133 | 150 | |
| JP-1 | 10 | 14* | 10 | |
| JF-1 | 20 | 78* | < 10 | 103 ^c |
| JF-2 | 10 | 16* | 4 | |

^a Imai *et al.* (1995): Preferable values are asterisked. Others are recommended values.

^b Ando *et al.* (1989): 1986 values (Ando *et al.*, 1987) are same as 1988 values.

^c Randle and Croudace (1989)

* 2-2 と同じ試薬を用いる。

$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下で $\pm 10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、それ以上では $\pm 3\%$ 程度である。

集計された値の 2σ 値が記載されていないので、多少、あいまいさが残るが、1994年の値特に recommended value とは、ほぼ一致していると見てよさそうである。フッ素について、JG-2, JB-1a, JF-1, 塩素について、JR-2, JB-3, JGb-1, JP-1 がやや差が大きく、更に検討されることが望ましい。これらのうち、JF-1 のフッ素の既報値は、試料の性質から考えると大きすぎるように思われる。本報の値と 1988 年の値を見比べると、1988~1994 年にかかなり高い値が報告され [Randle and Croudace (1989) のものか?] 平均値を大きく引き上げたのではないかと想像される。JA-1 の塩素は、1986~1995 年で、本報より低い値になっている (preferable value) が、この間に報告された Elsheimer (1987) の値は本報と良く一致している。

JG-2, JA-2, JA-3, JF-1, JF-2 の塩素は、1986 年以後、記載されておらず、1986 年の値は本報のものとは著しく異なり、比較する対象がない。JA-1 の在庫がなくなっている (Imai *et al.*, 1995) ことから、JA-2, JA-3 の値を確定することは重要であろう。JA-3 が採取された浅間山 1783 溶岩の Cl_{total} は、Yoshida and Tsuchiya (2004) が、荒牧および吉田の採取した試料 8 個について、 $330\sim 410$ (平均 380) $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ を報告している。本報の値もこの範囲に入り、信頼性は高いと思われる。

水溶性塩素は、大部分の試料については、定量下限に近い値で、問題にする必要はなかった。しかし、JG-3 と JB-2 についてはやや大きく、今後、考慮する必要が生じる可能性も否定できない。

以上総合して、今回得られた定量値は、GSJ 火成岩標準試料のフッ素、塩素含有量を確定するのに寄与するものと思う。

引用文献

- Ando, A., Mita, N. and Terashima, S. (1987) 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newslett.*, **11**, 159-166.
- Ando, A., Kamioka, H., Terashima, S. and Itoh, S. (1989) 1988 values for GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, **23**, 143-148.
- Elsheimer, H. N. (1987) Application of an ion-selective electrode method to the determination of chloride in 41 international geochemical reference materials. *Geostandards Newslett.*, **11**, 115-122.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, **29**, 91-95.
- 岩崎岩次・桂 敬・坂戸直行 (1955) 火山岩中の塩素

Table 2. Cl contents ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) of GSJ reference samples "Igneous rock series".

| Sample | this work (water soluble) | GSJ compilation values | | | some other references |
|--------|------------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| | | 1994 ^a | 1988 ^b | 1986 ^c | |
| JG-1 | 50 (10) | 58.1 | 60 | 60 | |
| JG-1a | 50 (10) | 65* | | 67 | |
| JG-2 | 30 (<10) | | | 238 | |
| JG-3 | 140 (60) | 156* | | 111 | |
| JR-1 | 950 (10) | 920 | 920 | 970 | |
| JR-2 | 850 (10) | 736* | 730 | 750 | 828 ^d |
| JA-1 | 40 (10) | 43.0 | 35 | 35 | |
| JA-2 | 10 (10) | | | 210 | |
| JA-3 | 410 (20) | | | 207 | |
| JB-1 | 160 (20) | 176 | 172 | 172 | |
| JB-1a | 150 (30) | 171* | 170 | 170 | |
| JB-2 | 290 (50) | 281 | 240 | 278 | |
| JB-3 | 290 (20) | 259* | 260 | 280 | |
| JGb-1 | 40 (20) | 81* | | 87 | |
| JP-1 | 60 (20) | 97* | 50 | 146 | |
| JF-1 | 10 (10) | | | 308 | |
| JF-2 | 20 (10) | | | 75 | |

^a Imai *et al.* (1995): Preferable values are asterisked. Others are recommended values.

^b Ando *et al.* (1989)

^c Ando *et al.* (1987)

^d Elsheimer (1987)

の定量法. 日化, **76**, 1116–1119.

Randle, K. and Croudace, I. W. (1989) Rapid non-destructive determination of fluorine in seventy-one geological and other reference samples using fast-neutron activation analysis. *Geostandards Newslett.*, **13**, 69–73.

友成明久 (1962) 微量塩素イオンの光度定量法の改良. 日化, **83**, 693–696.

Tsuchiya, K., Imagawa, T., Yamaya, K. and Yoshida, M. (1985) Separation of microamounts of fluoride coexisting with large amounts of aluminum and silica by improved trimethylsilylating distillation. *Anal. Chim. Acta*, **176**, 151–159.

内海 喩 (1952) チオシアン酸塩を用いる新比色定量法 (第1報) チオシアン酸水銀と鉄明礬を使用する塩化

物の新比色定量法 (その1) 日化, **73**, 835–838.

Yoshida, M. and Tsuchiya, K. (2004) Fluorine and chlorine contents in the products of the 1783 (Temmei) eruption of Asama volcano. 火山, **49**, 65–72.

Yoshida, M., Takahashi, K., Yonehara, N., Ozawa, T. and Iwasaki, I. (1971) The fluorine, chlorine, bromine and iodine contents of volcanic rocks in Japan. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1844–1850.

Yoshida, M., Uchikawa, K. and Hirabayashi, H. (1994) Fluorine and chlorine contents in the lavas and ejecta of the 1986 eruption of Izu-Oshima volcano. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **63**, 231–241.

(編集担当 野上健治)

火山第 50 卷 第 4 号 正誤表

p. 244 左カラムの脚注 *** は、右カラム 3 行目の、鉄 (Ⅲ) 試薬*** に対応する。

| | 誤 | 正 |
|--------|-----------------------|------------|
| p. 245 | 右カラム 13 行目 JA-1 の塩素は、 | JR-2 の塩素は、 |
