# Application Note · contrAA 800





キーワード 鉱物試料中のフッ素のシンプル な測定方法

# 概要

固体直接サンプリング技術と連 続光源分子吸光法による固体中 のフッ素の直接測定

# 連続光源原子吸光分析装置 contrAA 800 G による鉱物試料中のフッ素の定量

# はじめに

フッ素は鉱物や岩石にフッ化物として存在している地殻中の一般的な元素で す。地殻中のフッ素の量は平均約 650 ppm で、一般に玄武岩、斑レイ岩、安 山岩、花崗閃緑岩、流紋岩、花崗岩に見られます。海洋の亜リン酸塩には平均 30,000 ppm 以上の非常に高濃度のフッ素が含まれています。

フッ化物の堆積は、多様な地質環境、火山岩、深成岩、変成岩、堆積岩と一体 化あるいは囲まれた多数の形態の中で生じます。最も一般的で豊富なフッ化物 の鉱物である蛍石 (CaF<sub>2</sub>) は、熱水活動により岩石中の岩脈として発生し、これ らの岩脈はしばしばスズ、銀、鉛、亜鉛、銅、その他の金属の硫化物を含む金 属鉱物を含む可能性があります。蛍石はまた、いくつかの石灰岩やドロマイトの 割れ目や晶洞に見られます。蛍石は大きくなったり、粒状だったり、八面体や正 四面体の自形となったりする場合があります。蛍石は世界中の熱水岩や炭酸塩 岩のうちの一般的な鉱物です。

蛍石 (CaF₂) は鉄鋼生産を含む冶金、セラミックの製造、他の工業製品の前駆体 としてのフッ化水素酸の製造においても重要な用途があります。優れた透明性 を備えた光学グレードの蛍石は光学システムのレンズに使用され、優れた色の ものは宝石用原石や装飾品に切り出されます。

この研究では、岩石試料中のフッ素含有量を高分解能連続光源原子吸光分析 装置 contrAA 800 G と細かく粉砕したサンプルを直接分析するための固体サン プラーを使用してグラファイトファーネス法により定量しました。



#### 装置

グラファイトファーネス原子吸光分析装置 contrAA 800 G と液体注入ユニットを搭載した固体サンプラー SSA600L を使用して、様々な地質標準物質のフッ素の定量を行いました。細かく砕かれたサンプルはそれ以上の前処理は必要とせず、受け取った状態のまま分析しました。フッ素はガリウム溶液と混合した時に化学量論的に変換されるフッ化ガリウム分子 (GaF)の分子吸収バンドとして定量しました。

SSA600L オートサンプラーは重量測定、モディファイアや試薬の添加、グラファイトファーネスへの搬送など最大 84 個ま での固体サンプルを完全に自動で分析することができます。サンプル (0.05 - 0.5 mg 程度) はグラファイトサンプルボートに手動で載せ、搭載しているマイクロ天秤で自動的に重量測定を行います。サンプルは 1  $\mu$ g の精度で重量測定し、液体添加ユニットでモディファイアと 8  $\mu$ L のガリウム標準液 (1000 mg/L) を含む分子形成試薬を添加します。グラファイト サンプルボートは分析前にジルコニウム標準溶液 (1 g/L) とカルシウム標準溶液 (2 mg/L) でコンディショニングしました。 Pd / Mg / Zr (0.1 % / 0.05 % / 20 ppm) 溶液と酢酸ナトリウム (NaAc 10 g/L) を乾燥過程にフッ素を安定させるモディファ イアとして使用しました。

#### メソッドパラメーター

2 つの GaF の分子吸収線を使用してサンプル中のフッ素の予想濃度範囲をカバーするために、2 つのファーネスメソッド を開発しました。下記の表1に選択した波長とそれぞれの濃度範囲を示しました。低濃度の多点検量線は、より高感度の 212.181 nm の吸収線を使用して、アメリカ地質調査所 AGV-2 (安山岩)の標準物質で作成しました。高濃度のフッ素の 定量には GPS-1 (花崗閃緑岩)標準物質を209.419 nm の、より低感度の吸収線とともに使用しました。それぞれの波長 の多点検量線は1つの標準物質の量、つまりフッ素の絶対重量を変えることにより作成しました。

表1:波長、標準物質、検量線範囲

波長 [nm]	標準物質	認証値 [mg/kg]	濃度範囲 [mg/kg]
GaF 212.181	AGV-2	440	50 - 500
GaF 209.419	GSP-1	3630	500 - 5000

#### グラファイトファーネス 温度 - 時間 プログラム

表 2 と図 1 は温度プログラムと GaF 212.181 nm のプロファイルを示しています。同様のプログラムを GaF 209.419 nm で使用しましたが、原子化温度はやや高くなりました。

表 2: GaF 212.181 nm の温度-時間プログラム

波長 [nm]	灰化温度 [°C]	原子化温度 [°C]	昇温速度 [℃/s]
GaF 212.181	250	1750	1400
GaF 209.419	250	1850	1400



#### 測定パラメーター

ピーク面積積算に使用するピクセル数、測定時間、スペクトル表示範囲、使用したバックグラウンド補正方法を含む測定 パラメーターを表3に示します。スペクトル表示範囲に含まれる他の分子吸収の影響を最小限にするために反復バックグ ラウンド補正 (IBC-m) を使用しました。

表	3	:	測定/	ペラ	メー	ター
---	---	---	-----	----	----	----

波長 [nm]	測定ピクセル	測定時間	スペクトル表示範囲		バックグラウンド補正
		[s]	[nm]	[pixel]	
GaF 212.181	3	9.0	0.23	200	IBC-m
GaF 209.419	4	5.0	0.25	200	IBC-m

### 結果と考察

5 つの認証標準物質を含む 7 つの地質試料の結果を以下の表 4、5 に示します。約 200 ~ 400 mg/kg 程度のフッ素を含 む玄武岩と 2 つの安山岩試料を 212.181 nm の分子吸収線を使用して測定しました。流紋岩、花崗岩、および 2 つの未 知のサンプルは約 800 ~ 4400 mg/kg の範囲の高濃度のフッ素を含んでおり、感度の低い 209.419 nm の吸収線を使用 して測定しました。

それぞれの分析は 3回行いました。平均値と測定値のばらつきを示します。測定結果は既知の標準物質の認証値と良い 一致を示し、メソッドの精確性が証明されました。

表4: GaF 212.181 nmを使用した玄武岩と安山岩の標準物質中のフッ素の結果

AGV-2 ( 安山岩 ) - 440 mg/ kgによる検量線	測定結果 [mg/kg]	認証値 [mg/kg]
BHVO-1 (Basalt)	421 ± 25	385 ± 31
JA-2 (Japanese Andesite)	245 ± 24	223 (200-485)
JA-3 (Japanese Andesite)	266 ± 24	286 (SD=45)

表 5: GaF 209.419 nmを使用した流紋岩と花崗岩の標準物質中のフッ素の結果

GSP-1 ( 花崗閃緑岩 ) - 3630 mg/kg による検量線	測定結果 [mg/kg]	認証値 [mg/kg]
JR-1(日本産流紋岩)	860 ± 99	991 (SD=112)
PYR-1A	1170 ± 98	NA
NIG-1A	2720 ± 92	NA
NIM-G (花崗岩)	4300 ± 91	4200

## 検量線

図 2、3 に 2 つの GaF の分子吸収線により作成した多点検量線を示します。 図 2 は、安山岩標準物質 USGS AGV-2 の重 量を段階的に変えた GaF 212.181 nm 分子吸収による検量線です。図 3 は、花崗閃緑岩の標準物質 USGS GSP-1 の重量 を段階的に変えた GaF 209.419 nm 分子吸収線による検量線です。



4



ピークプロファイルと 3D 表示

微細構造の一フッ化ガリウムの分子吸収スペクトルは下記の図 4 および図 5 に示したように 212.181 nm および 209.419 nm で観察されました。下記の図 4 は安山岩の検量線標準 AGV-2 を測定した際の GaF 212.181 nm のピークプロファイル と 3D スペクトル表示です。図 5 は花崗閃緑岩の検量線標準 GSP-1 を測定した際の GaF 209.419 nm のピークプロファイ ルと 3D スペクトル表示です。

contrAA ASpect CS ソフトウェアにより原子化時のスペクトル領域の 2D および 3D 表示の両方を含むデータの包括的な表示と編集を行うことができます。



図 4: GaF 212.180 nm (サンプルAGV-2) シグナルプロファイルと 3D スペクトル表示



#### スペクトル干渉の補正 - CSI (スペクトル干渉補正)

マトリックス元素によるバックグラウンドが目的の分析波長と重なることが稀にありますが、ASpectCS ソフトウェアに付属している CSI ソフトウェアツールを使用して簡単に除去することができます。これらの干渉は全ての原子吸光分析装置と同様に contrAA でも起こる可能性がありますが、連続光源原子吸光分析装置ではユーザーがスペクトル情報を見ることができるため、簡単に識別できるという点でユニークです。したがって、下記の図 6 に示した 212.181 nm の吸収線を干渉物質の補正スペクトルを使用して、干渉を簡単に除去できます。



## 結論

連続光源キセノンランプと高分解能分光器を搭載した contrAA 800 G は地質試料中のフッ素などの非金属を測定できる 独自の機能を提供します。固体直接サンプラーはサンプルの前処理を不要とし、グラファイトファーネスに入れる前にサ ンプル重量を精確に計量します。

contrAA 800 G は食品、水、医薬品試料中の塩素、臭素などの他のハロゲンの測定も可能です。

#### References

 Ozbek, Nil; Akman, Suleyman; Determination of Fluorine in Milk and Water via Molecular Absorption of Barium Monofluoride by High-Resolution Continuum Source Atomic Spectrometer; Microchemical Journal, 2014, 117, pages 111-115

2Ozbek, Nil; Akman, Suleyman; Determination of Chlorine in Milk via Molecular Absorption of SrCl using High-<br/>Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry; J. Agric. Food Chem.,<br/>2016, 64 (28), pages5767-5772

3. Gunduz, Sema; Akman, Suleyman; Determination of bromine by high resolution molecular absorption of strontium mono bromide generated in a graphite furnace; Microchemical Journal, 2014, 116, pages 1-6