

溶媒抽出分離—原子吸光法による地質試料中の 微量のカドミウムと鉛の定量

寺 島 滋*

TERASHIMA, Shigeru (1983) Determination of trace amounts of cadmium and lead in geological materials by solvent extraction and atomic absorption spectrometry. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 34 (11), p. 553-559.

Abstract: A rapid and sensitive method for the determination of cadmium and lead in geological samples by atomic absorption spectrometry is presented. Following procedures of the determination are recommended.

Weigh the powdered sample (0.05-0.5 g, containing less than 80 mg of aluminium) into a platinum dish. Add 5 ml of HNO₃ and 8 ml of HF, and evaporate the mixture to dryness. Add 3 ml of HNO₃ and 2 ml of saturated H₃BO₃ solution, and evaporate again to dryness. Add 5 ml of concentrated H₃PO₄, and heat the mixture at about 230°C for 15 minutes to minimize the residual nitric acid. After cooling, add about 8 ml of water, heat and dissolve the salts.

Transfer the solution into a 50 ml separatory funnel, and add 2 ml of 25% hydroxylamine hydrochloride solution, and dilute to 18 ml. After mixing, add 2 ml of 2 M sodium iodide solution, and mix. Shake with 5 ml of MIBK for 3 minutes. Introduce the organic layer into an air-acetylene flame, and measure the absorbance at 228.8 nm for cadmium, and 217.0 nm for lead. If the content of cadmium in organic layer is less than 0.02 µg, determine the absorbance using a carbon tube atomizer.

The relative standard deviations for cadmium of 0.01 and 10 µg were 9 and 1%, and those for lead of 4 and 100 µg were 4 and 1%, respectively. The limit of detection in the determination of cadmium was 40 ppb by air-acetylene flame and 3 ppb by carbon tube atomizer for 0.5 g of a given sample. For lead, 0.4 ppm was detected by air-acetylene flame. The time required for the determination of cadmium and lead in ten samples was 4 hours or less. The method can be usefully applied to analyses of variety geological reference samples.

1. 緒 言

地質試料中のカドミウムは、同位体希釈質量分析法 (ROSMAN and LAETER, 1974, 1980), ポーラログラフ法 (WAHLER, 1968), プラズマ発光分光分析法 (CHURCH, 1981)等によっても定量されているが、分析感度や精度、簡便さ、コスト等を考慮した場合原子吸光法は多くの利点を有している。原子吸光法を用いる場合、粉末試料を直接加熱する方法 (GONG and SUHR, 1976)もあるが、バックグラウンド吸収の除去や少量試料の採取がむずかしく、多種多様な地質試料の分析法として一般的とは思われない。試料を酸分解した後、カドミウムを分離・濃縮して測定する方法が最も一般的で多くの報告がある (山田ほか, 1970; 白石ほか, 1972; 河野・根守, 1975; ELSON *et al.*, 1978)。これらの報告について操作の難易、所要時間等について検討した結果、カドミウムのヨウ化

物をりん酸溶液から抽出する河野・根守(1975)の方法が最もすぐれていた。そこで、この方法を一般の地質試料中カドミウムの定量に応用するため、共存成分の影響や試料処理について研究し、いくつかの改良を行って定量法を確立した。

地質試料中の鉛は 10 ppm 以上の含有量を示す場合が多く、共存成分の分離を行うことなく定量することもできる (寺島, 1971)。しかし、分析線が低波長領域にあるため共存成分によるバックグラウンド吸収が大きく、より正確な分析値を得るためには分離・濃縮が必要である。上記カドミウムの抽出分離により鉛も同時に抽出できるためいくつかの検討を行って正確かつ迅速な鉛の定量法を確立した。

2. 試薬及び装置と測定条件

カドミウム及び鉛標準溶液 (1000 µg/ml) : いずれも和

* 技術部

光純薬工業製原子吸光用試薬を希塩酸(約0.01N)で希釈して使用した。

ヨウ化ナトリウム溶液(2M)：特級ヨウ化ナトリウム60gを水に溶解して200mlとし、冷蔵庫中に保存した。

塩酸ヒドロキシルアミン溶液(25%)：特級試薬を水に溶解した。

その他硝酸、ふっ化水素酸、りん酸、メチルイソブチルケトン(以下 MIBK と略記)、ほう酸等用いた試薬はいずれも市販分級品である。

装置と測定条件：日本ジャーレル・アッシュ AA-781型原子吸光分析装置、空気-アセチレンフレーム用バーナー(0.5×100mm)及びフレームレスアトマイザー F L A-10型を使用し、測定最適条件は第1表に示した。

空気-アセチレンフレームを用いる測定では、MIBKを直接噴霧するため水溶液を用いる場合よりもアセチレンの割合を少なくしたフレームを使用した。また、フレームレスアトマイザーを用いる場合、灰化温度が低いと原子化の際に大きなバックグラウンド吸収が認められたが第1表の条件では無視できた。

3. 実験及び結果と考察

3.1 抽出条件の選定

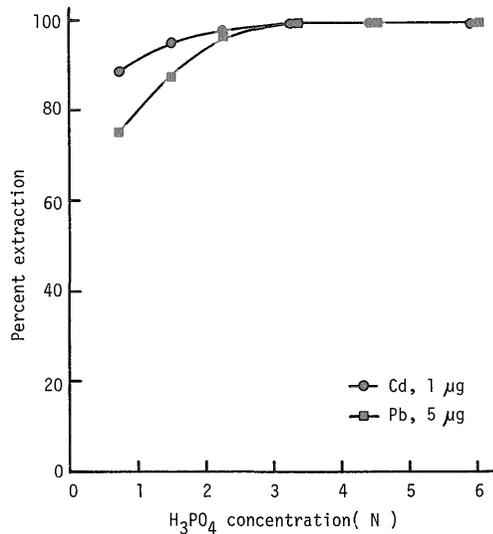
カドミウム及び鉛の溶媒抽出法として従来から多く用いられているのは、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムやジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムのキレート化合物を MIBK で抽出する方法である(名倉・飯田, 1968; 白石ほか, 1972; ELSON *et al.*, 1978)。しかしこれらの方法では、鉄、アルミニウム等のマスキングや pH の調整など煩雑な操作を必要とする。これに対してカドミウム及び鉛のヨウ化物をりん酸溶液から MIBK で抽出する河野・根守(1975)の方法は操作が簡単で他成分の影響も小さい事が予想されたのでこの方法を用いることにし、いくつかの実験を行った。

他の抽出条件を後述の定量方法と同じ条件とし、りん酸濃度を変化させて抽出した結果を第1図に、ヨウ化ナトリウム濃度について検討した結果を第2図に示した。これらの結果から抽出時のりん酸濃度は約3.8N、ヨウ化ナトリウム濃度は約0.2Mになるようにした。抽出時の振とう時間を1-5分に変化させて抽出したが有意差は認められず、また抽出後の MIBK 相を密せん付試験管に保存し、24時間後に測定したが吸光度に変化はなかった。

なお、河野・根守(1975)は、同一操作で銅も抽出分離できるとしているが、本実験で検討した結果では微量の銅の場合はブランク値が一定とならず良好な分析値は得

第1表 測定条件
Working conditions of this study.

Element	Cd	Pb
Spectrophotometer		
Wavelength (nm)	228.8	217.0
Lamp current (mA)	6	12
Flow rate of air (l/min)	13	13
Flow rate of C ₂ H ₂ (l/min)	1.8	1.8
Beam height (mm)	8	8
Flameless atomizer		
Drying	20 A-15s	—
Charring	60 A-30s	—
Atomizing	150 A-6s	—
Ramp mode	3	—
Flow rate of argon (l/min)	2	—



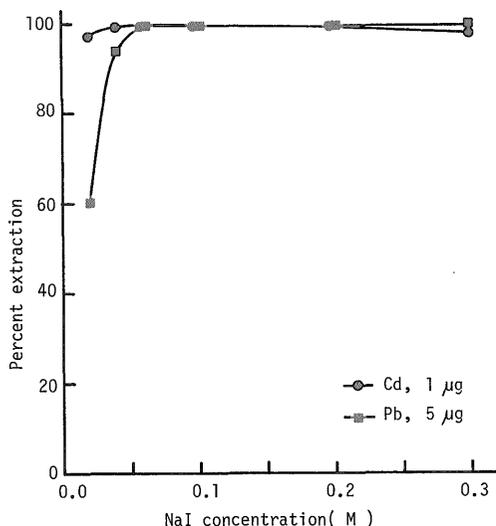
第1図 カドミウム及び鉛の抽出におけるりん酸濃度の影響

The diagram showing effect of H₃PO₄ concentration on extraction of cadmium and lead.

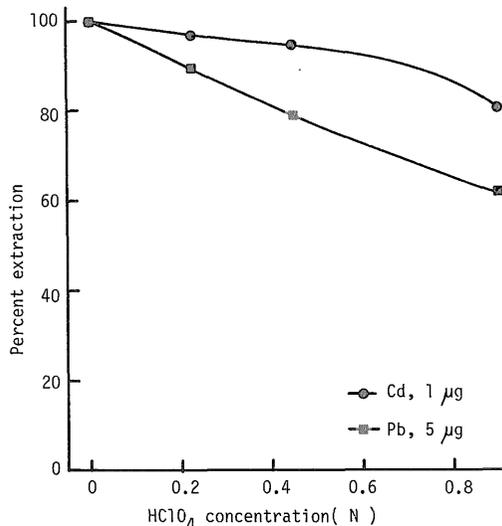
られなかった。

3.2 抽出分離における共存成分の影響

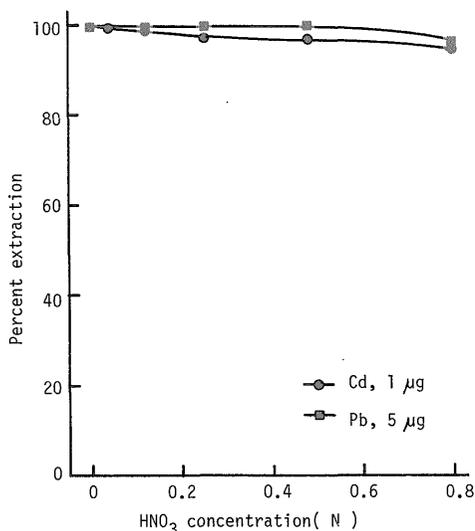
地質試料の分解では、硝酸や過塩素酸を用いることが多いためこれらの影響を検討した。カドミウム1µg、鉛5µgを分液ロートに取り、硝酸又は過塩素酸の濃度を変化させて添加し、後述の定量方法と同じ抽出操作を行って測定した結果を第3、4図に示した。これらの図からわかるように、いずれも高濃度では抽出率を低下させる。過塩素酸より硝酸の影響が小さいため、試料の分解には硝酸を用いることにした。塩酸の影響は極めて小さ



第2図 カドミウム及び鉛の抽出におけるヨウ化ナトリウム濃度の影響
The diagram showing effect of NaI concentration on extraction of cadmium and lead.



第4図 カドミウム及び鉛の抽出における過塩素酸の妨害
The diagram showing interference of perchloric acid on extraction of cadmium and lead.



第3図 カドミウム及び鉛の抽出における硝酸の妨害
The diagram showing interference of nitric acid on extraction of cadmium and lead.

く、0.6Nまでは全く影響しなかった。

地質試料中の主成分及び微量成分の含有量を考慮し、いくつかの成分をそれぞれ個別に添加してその影響を検討した(第2表)。ほとんどの成分の影響が無視できる程度であるが、クロム及び多量の硝酸塩の共存は負の誤差を与える。この妨害を除去するための検討を行った結

第2表 カドミウム及び鉛の抽出における共存イオンの影響

Effect of diverse ions on the extraction of cadmium and lead.

Ions	Compound added	Concentration (mg)	Relative error (%)	
			Cd (1 µg)	Pb (10 µg)
Ti ⁴⁺	Chloride	10	0	0
Al ³⁺	do.	200	+2	0
Fe ³⁺	do.	100	0	-2
Fe ³⁺	do.	50	0	0
Mn ²⁺	do.	100	0	0
Ca ²⁺	do.	100	+2	0
Mg ²⁺	do.	100	0	0
Sn ⁴⁺	do.	2	0	0
As ³⁺	do.	2	0	0
Cd ²⁺	do.	1	—	0
Cu ²⁺	do.	2	-5	0
Pb ²⁺	Nitrate	2	-3	—
BO ₃ ³⁻	Boric acid	500	0	+2
F ⁻	Sodium fluoride	200	0	-5
Cr ⁶⁺	Potassium chromate	2	-7	-8
Cr ⁶⁺	do.	2	0*	-1*
Na ⁺	Nitrate	135	-5	-7
Na ⁺	do.	135	-1*	0*

* Data were obtained by adding 2 ml of 25% hydroxylamine hydrochloride.

果、塩酸ヒドロキシルアミンの添加が有効であった(第2表)。

鉛の抽出において多量のふっ素が共存すると抽出率が低下し、また抽出後長時間放置すると吸収値も減少した。このため、鉛を定量する場合は試料の分解時に使用するふっ化水素酸に由来するふっ素をできるだけ揮散除去することを目的とし、ほう酸と硝酸を加え蒸発乾固を行う操作を加えた。また、残留ふっ素の量は試料中のアルミニウム量と正の相関を示す傾向がある(寺島, 1982)ため、ボーキサイト、粘土等多量のアルミニウムが含まれる試料は0.2 g程度以下を採取すべきである。

3.3 試料処理

上記の検討結果をもとに試料は硝酸とふっ化水素酸で分解し、蒸発乾固した後ほう酸飽和溶液と硝酸を加えて蒸発乾固をくり返すことにした。これらの操作において、使用する砂浴の温度を200°C以上にすると試料によっては突沸を起す場合があったので約170°Cにした。りん酸を添加した後の溶液は、250°C程度にしても突沸することはなかった。

試料中に多量の非炭酸塩炭素が存在すると、これまで検討した試料の分解操作では完全に分解除去できず、抽出操作の終了時に水相と有機相の境界付近に黒色沈殿として残留した。しかし、この沈殿による抽出率の低下は認められなかったため、特に除去する操作は加えなかった。

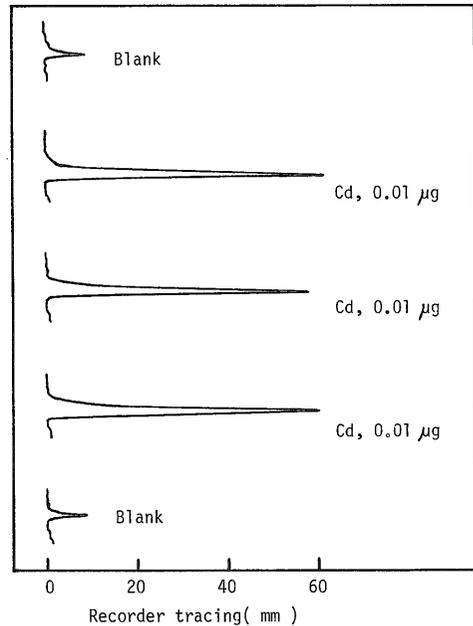
りん酸塩の溶解操作において、若干の白色沈殿が認められる試料もあったが、これも抽出率には影響しなかった。

3.4 測定方法の選定と分析感度

良く知られているように、原子吸光法においてフレイムレスアトマイザーを用いると高感度分析が可能である。しかし、操作の面では通常のフレイムを用いる方法がはるかに簡便かつ実用的である。本研究では、フレイム法が適用できる含有量範囲はすべてフレイム法で行い、特に含有量が低い場合にのみフレイムレス法を用いることにした。

フレイムを用いる方法における分析感度(1%吸収)はカドミウム0.02 µg/5 ml、鉛0.2 µg/5 ml(いずれもMI BK 溶液)であり、試料0.5 gを処理した場合、フレイム法によりカドミウム0.04 ppm以上、鉛0.4 ppm以上の定量が可能であった。この結果、鉛についてはいずれの試料についてもフレイム法で定量できることがわかり、0.04 ppm以下のカドミウムの定量にのみフレイムレス法を適用することにした。

フレイムレス法により、0.01 µg/5 mlのカドミウム



第5図 炭素管アトマイザーによるカドミウムの定量における記録紙の一例
The recorder tracing showing reproducibility on the determination of cadmium by carbon tube atomizer.

を定量した時の記録紙の一例を第5図に示した。試薬にもとづくブランク値は通常0.0015 µg/5 ml程度であり、フレイムレス法を用いる場合、試料中約0.003 ppm(3 ppb)までのカドミウムが定量可能である。

4. 定量方法と定量結果

4.1 定量方法

粉末試料0.1-0.5 gを白金ざら(70 ml)に取り、少量の水でうすおす。硝酸5 mlとふっ化水素酸8 mlを加えて約15分間常温に静置する。約170°Cの砂浴上に移し、蒸発乾固する。硝酸3 mlとほう酸飽和溶液2 mlを加えて混合し、蒸発乾固する。りん酸5 mlを加え、約230°Cの砂浴上で15分間程度加熱し、硝酸イオンをできるだけ揮散除去する(この際マンガンの存在でうすい紫色になる)。砂浴からおろして2-3分間放冷し、水約8 mlを加える。再び砂浴上で3-5分間加熱し、可溶性のりん酸塩を溶解する(試料によっては白色残渣が存在するがさしつかえない)。

分液ロート(50 ml)に移し入れ、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(25%)2 mlを加え、水で全体を約18 mlにし、混合する。ヨウ化ナトリウム溶液(2M)2 mlを加えて混

合する. MIBK 5 ml を加え, 約 3 分間振り混ぜて抽出する. 水相を分離した後, 有機相を密せん付試験管に移し入れる. 第 1 表の条件で下記標準溶液系列と共に有機相中のカドミウム及び鉛を測定し, 検量線より含有量を求める.

カドミウム及び鉛の一定量(通常 Cd 0-0.5 μg , Pb 0-50 μg 程度)を含む溶液 (8 ml 以下) とほう酸飽和溶液 2

第 3 表 カドミウムの定量における分析精度と回収率

Precision and recovery for the determination of cadmium.

Samples	Taken (g)	Cd (μg)		c. v. (%)	Recovery (%)
		Added	Found*		
JG-1	0.5	0.0	0.012	9	—
"	0.5	0.2	0.213	4	101
"	0.5	5.0	5.00	1	100
"	0.2	10.0	9.95	1	99
JB-1	0.5	0.0	0.051	6	—
"	0.5	0.2	0.254	3	102
"	0.5	5.0	5.03	1	100
"	0.2	10.0	10.01	1	100

* Average (n=5)

ml を分液ロートに取り, 以下上記と同様に抽出操作を行って標準溶液系列を作る. 試料の分解に使用する酸のブランク値を求め, 分析値を補正する.

4.2 定量結果

岩石標準試料 JG-1 (花崗閃緑岩), JB-1 (玄武岩) の一定量を採取し, 0.2, 5.0, 10.0 μg のカドミウム及び 25 又は 100 μg の鉛を添加し, 上述の定量方法に従ってカドミウム及び鉛を定量した結果を第 3, 4 表に示した. これらの表からわかるように, それぞれ 5 個の分析値から得られた変動係数はカドミウム 1-9%, 鉛 1-3% であ

第 4 表 鉛の定量における分析精度と回収率

Precision and recovery for the determination of lead.

Samples	Taken (g)	Pb (μg)		c. v. (%)	Recovery (%)
		Added	Found*		
JG-1	0.5	0.0	13.0	3	—
"	0.5	25.0	37.2	2	97
"	0.2	100.0	103.8	2	99
JB-1	0.5	0.0	3.5	4	—
"	0.5	25.0	28.0	1	98
"	0.2	100.0	100.3	1	99

* Average (n=5)

第 5 表 地質標準試料中カドミウムの分析結果

Analytical results of cadmium in twenty geological reference samples (ppb).

Samples	This study* AA	ROSMAN <i>et al.</i> (1980)	HAINRICH (1979)	GONG <i>et al.</i> (1976)	YAMADA <i>et al.</i> (1970)	
		ID	AA	AA	AA	
USGS	AVG-1 Andesite	64 \pm 5	69	75	16	89
	BCR-1 Basalt	139 \pm 4	139	140	93	154
	DTS-1 Dunite	6.5 \pm 1.3	9 ¹⁾	23	8	29
	G-2 Granite	13 \pm 2	16	47	18	30
	GSP-1 Granodiorite	45 \pm 5	52	63	52	68
	PCC-1 Peridotite	11 \pm 2	15 ¹⁾	34	14	37
GSJ	JB-1 Basalt	103 \pm 7	—	94	—	114
	JG-1 Granodiorite	23 \pm 2	—	54	—	46
NIM	NIM-D Dunite	19 \pm 3	25	44	—	—
	NIM-G Granite	113 \pm 7	116	130	—	—
	NIM-L Lujavrite	910 \pm 12	1005	630	—	—
	NIM-N Norite	70 \pm 5	82	47	—	—
	NIM-P Pyroxenite	27 \pm 3	43	32	—	—
	NIM-S Syenite	12 \pm 1	16	43	—	—
NBS	NBS-1a Limestone	32 \pm 3	—	—	—	—
	NBS-69A Bauxite	20 \pm 3	—	—	—	—
	NBS-97a Clay, flint	16 \pm 4	—	—	—	—
	NBS-98a Clay, Plastic	47 \pm 6	—	—	—	—
	NBS-120b Phosphate	20100 \pm 200	17508**	—	—	—
	NBS-1633a Coal fly ash	901 \pm 13	1000**	—	—	—

*Average (n=4-5) \pm Standard deviation. **Certificate values by NBS. AA: Atomic absorption spectrometry. ID: Isotope dilution mass spectrometry. ¹⁾ROSMAN and DELAETER (1974).

第6表 地質標準試料中鉛の分析結果

Analytical results of lead in twenty geological reference samples (ppm).

Samples	This study* AA	ABBEY (1980) Com. V.	VICTOR <i>et al.</i> (1980) AA	ARUSCAVAGE <i>et al.</i> (1979) AA	GOVINDARAJU <i>et al.</i> (1974) AA	FLANAGAN (1973) Com. V.
AGV-1	35.6±1.2	33	—	36.5	40	35.1
BCR-1	13.4±0.3	14	—	14.1	18	17.6
DTS-1	7.4±0.7	11	9.6	7.6	10	14.2
G-2	29.6±0.6	30	—	30.2	32	31.2
GSP-1	54.1±1.1	54	—	56.2	60	51.3
PCC-1	7.7±0.4	11	9.0	8.2	9	13.3
JB-1	6.9±0.2	12	—	—	8	14
JG-1	26.0±0.7	26	—	—	27	24
NIM-D	0.8±0.2	—	1.32	—	1.6	<10
NIM-G	38.0±0.7	40	39.3	—	42	38
NIM-L	46.5±0.9	43	48.6	—	51	45
NIM-N	2.2±0.2	6?	2.48	—	1.5	<10
NIM-P	1.2±0.2	4?	1.45	—	1.5	<10
NIM-S	1.7±0.2	5?	2.39	—	3	13
NBS-1a	19.1±0.6	—	—	—	—	—
NBS-69A	30.8±1.0	—	—	—	—	—
NBS-97a	38.6±1.0	—	—	—	—	—
NBS-98a	66.8±0.6	—	—	—	—	—
NBS-120b	13.1±0.3	—	—	—	—	—
NBS-1633a	72.4±0.7	72.4**	—	—	—	—

*, **, AA: See notes in Table 5. Com. v.: Compiled values.

り、回収率はいずれも100±3%の範囲にあり、精度、正確度ともきわめて良好である。

米国、日本、南アフリカの4つの機関から発行されている各種のけい酸塩岩石や石灰石、ボーキサイト、粘土、りん鉱石、コールフライアッシュ等の標準試料についてカドミウムを定量した結果を文献値とともに第5表に示した。文献値のうちROSMAN and LAETER(1974, 1980)の値は同位体希釈質量分析法によって得られたものであり、HEINRICHS(1979)の値は、試料を強熱してカドミウムを追出し、これを希硝酸に溶解してフレームレス原子吸光法で定量したものである。また、GONG *et al.* (1976)は、粉末試料を直接加熱するフレームレス原子吸光法で、山田ほか(1970)は、試料を酸分解した後、カドミウム臭化物を高分子アミンで抽出して定量した。本法の結果は、全体として同位体希釈質量分析法の値にほぼ一致する。しかし、U.S.G.S.の6種類の試料を除くと公表された分析例は少なく、今後の比較検討がなお必要である。

上記と同一の各種標準試料について鉛を定量した結果は文献値と共に第6表に示した。文献値のうち、ABBEY(1980)とFLANAGAN(1973)の値はそれぞれ1979年と1972年における推薦値又は平均値である。VICTOR and STRELOW

(1980)は、鉛をイオン交換法で、ARUSCAVAGE and CAMPBELL(1979)は溶媒抽出法で分離した後、原子吸光法で定量した。また、GOVINDARAJU *et al.* (1974)の値は、粉末試料を直接加熱する原子吸光法で分析したものである。本法の結果を含め、鉛含有量10 ppm以上の試料についての値はほぼ良好な一致を示している。

5. 結 言

原子吸光法による地質試料中の微量カドミウム及び鉛の定量について検討し、分析方法を確立した。

試料は、硝酸とふっ化水素酸で分解し、塩酸ヒドロキシルアミンを含むりん酸溶液中から、カドミウム及び鉛のヨウ化物をMIBKで抽出し、これを空気—アセチレンフレーム中に噴霧して測定する。カドミウム量が特に低い場合は、炭素管アトマイザーを使用する。

本法によれば、10試料中のカドミウム及び鉛が4時間又はそれ以下で定量可能であり、フレームを用いる場合はカドミウム0.04 ppm、鉛0.4 ppm以上が定量できる。炭素管アトマイザーを使用すると0.003 ppm(3 ppb)以上のカドミウムが定量可能である。

確立した方法により各種地質標準試料中のカドミウム及び鉛を定量し、良好な結果を得た。

文 献

- ABBEY, S. (1980) Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. Part 6: 1979 edition of "usable" values. *Geological Survey of Canada, Paper* 80-14, 30 p.
- ARUSCAVAGE, P. J. and CAMPBELL, E. Y. (1979) The determination of lead in 13 USGS standard rocks. *Talanta*, vol. 26, p. 1052-1054.
- CHURCH, S. E. (1981) Multi-element analysis of fifty-four geochemical reference samples using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Geostandards Newsletter*, vol. 5, p. 133-160.
- ELSON, C. M., DOSTAL, J., HYNES, D. L. and De ALBUQUERQUE, C. A. R. (1978) Silver, cadmium and lead contents of some rock reference samples. *Geostandards Newsletter*, vol. 2, p. 121-123.
- FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189-1200.
- GONG, H. and SUHR, N. H. (1976) The determination of cadmium in geological materials by flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 81, p. 297-303.
- GOVINDARAJU, K., MEVELLE, G. and CHOUARD, C. (1974) Solid sampling atomic absorption determination of lead in rock samples using the iron screw rod technique. *Anal. Chim.*, vol. 46, p. 1672-1675.
- HEINRICHS, H. (1979) Determination of bismuth, cadmium and thallium in 33 international standard reference rocks by fractional distillation combined with flameless atomic absorption spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, vol. 294, p. 345-351.
- 河野隆年・根守 章(1975) ヨウ化物—MIBK による銅, カドミウム, 鉛, 銀, ビスマスの抽出及び原子吸光分析への応用. 分化, vol. 24, p. 419-423.
- 名倉正人・飯田忠三(1968) 吸接管法によるケイ酸塩中のコバルト, ニッケル, 鉛および銅の原子吸光分析. 分化, vol. 17, p. 1513-1518.
- ROSMAN, K. J. R. and De LAETER, J. R. (1974) Mass spectrometric isotope dilution analyses of cadmium in standard rocks. *Chem. Geol.*, vol. 13, p. 69-74.
- and ————— (1980) Mass spectrometric isotope dilution determination of cadmium in geochemical reference samples. *Geostandards Newsletter*, vol. 4, p. 1-3.
- 白石直典・長谷川忠光・久行恒芳・高橋博明(1972) メチルイソブチルケトンの塩類溶液に対する溶解—カドミウムおよび鉛の定量—. 分化, vol. 21, p. 705-710.
- 寺島 滋(1971) ケイ酸塩中微量成分の原子吸光分析. 分化, vol. 20, p. 321-326.
- (1982) 抽出分離—原子吸光法による地質試料中微量ベリリウムの定量. 分化, vol. 31, p. 727-729.
- VICTOR, A. H. and STRELOW, F. W. E. (1980) Accurate determination of zinc and lead in silicate rocks by means of cation exchange chromatography and atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, vol. 4, p. 217-222.
- WAHLER, W. (1968) Pulse-polarographische Bestimmung der Spurenelemente Zn, Cd, In, Tl, Pb, und Bi in 37 geochemischen Referenzproben nach voranreicherung durch selektive Verdampfung. *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, vol. 108, p. 36-51.
- 山田淳郎・飯田忠三・山崎一雄(1970) リングバーナーを用いる吸接管法と抽出法との併用によるケイ酸塩中のカドミウムの原子吸光分析. 分化, vol. 19, p. 1259-1263.

(受付: 1983年5月9日; 受理: 1983年6月2日)