

スパークイオン源質量分析法による各種環境試料中の 微量希土類元素の定量

杉 前 昭 好*

(1977 年 9 月 29 日受理)

水酸化物沈殿分離法とスパークイオン源質量分析法の組み合わせによる各種環境試料中の微量希土類元素の定量法を検討した。相対感度係数は Spex Mix 1031 及び米国地質調査所 (USGS) の標準岩石 G-2 を用いて決定した。本法によって USGS の GSP-1 試料及び NBS の石炭フライアッシュの標準試料 SRM 1633 中の微量希土類元素を定量した結果、定量値は文献値と良好な一致を示し、本法は良好な正確度を持っていることが分かった。浮遊粉じん捕集用濾材として一般に用いられているガラス繊維フィルター中の不純物元素としての希土類元素及びポリスチレンフィルター上に捕集された浮遊粉じん、ダストジャー内の降下ばいじん、土じょうなどの各種環境試料中の希土類元素が本法によって定量された。

1 緒 言

イットリウム及び希土類元素（以下希土類元素と総称する）の定量に有利な分析法として、放射化分析法、発光分光分析法、質量分析法、X線励起・電子線励起ルミネッセンス法などが挙げられる。なかでも放射化分析法は核反応断面積の大きい一部の希土類元素の定量に適しており、我が国の国設大気汚染測定網において、大気浮遊粒子状物質（以下浮遊粉じんと記す）中のランタン、セリウム、サマリウム、ルテチウムなどが定量されている¹⁾。又発光分光分析法によって浮遊粉じん中のランタン、サマリウム、イッテルビウムなどの一部の希土類元素を定量した例も報告されている²⁾³⁾。しかし浮遊粉じん、降下ばいじん、土じょうなどの各種環境試料中の全希土類元素を同時定量し、その系統だった解析をした例はないようである。著者は金属元素による大気汚染調査の一環として、最近各種電子材料、金属材料などに使われ、工業的利用の増加しつつある希土類元素について、スパークイオン源質量分析法による環境試料分析法を確立するため種々の検討を行った。

スパークイオン源質量分析法の特徴としては、高い分析感度、多元素同時定量性の外に、試料前処理の簡単なことが挙げられ、試料粉末を直接黒鉛粉末と混合し、棒状に加圧成形した後、スパーク放電させることによっ

て、ほとんどの元素に対して ppm 以下の同時微量定量が可能である。しかし、環境試料中のテルビウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムなどの超微量希土類元素を精度よく定量するためには感度不足の場合が多く、なんらかの前処理によって定量目的元素を濃縮することが必要であり、StreLOW らはイオン交換分離法とスパークイオン源質量分析法の組み合わせによって岩石試料中の 0.001 ppm 以下の希土類元素を定量している⁴⁾。

本報は分離濃縮手段として、希土類元素の水酸化アンモニウムによる水酸化物沈殿反応を利用する環境試料（浮遊粉じん、降下ばいじん、ビル空調フィルター付着粉じん、土じょう）中の微量希土類元素のスパークイオン源質量分析法を述べたものである。

2 装 置

使用装置は日本電子製二重集束型スパークイオン源質量分析計 (JMS-01BM-2 型、自動継続スパークイオン源付き) 及び日本ジャーレル・アッシュ製マイクロフォトメーター (JM-3 型) である。

3 実験及び結果の検討

3.1 希土類元素の濃縮操作

試料粉末の (0.5~1)g を白金るつぽに量り取り、約 5 倍量の炭酸ナトリウムで常法により融解する。融解物に少量の蒸留水を加えて、融塊をるつぽから取り出し、

* 大阪府公害監視センター：大阪府大阪市東成区中道 1-3-62

蒸発さらに移す。蒸発さらに時計さらに覆い、濃塩酸 20 ml を静かに加え、融解物を溶解する。蒸発さらに水浴上にのせ、内容物を蒸発乾固した後、ケイ酸を不溶にするため、105°C の乾燥器内で約 1.5 時間加熱する。乾固物を濃塩酸 5 ml で湿した後、蒸留水 75 ml を加えて、ケイ酸以外の成分を溶解し、濾過する。(1+20) 温塩酸次いで熱湯で沈殿を洗浄した後、濾液中に溶け出たケイ酸を回収するため、濾液、洗液を再び蒸発乾固し、前回と同様にして不溶性ケイ酸を濾別、洗浄する。沈殿は前回の沈殿と合わせ、濾紙ごと白金るつぽに移し、常法により灰化した後、フッ化水素酸と硫酸で処理してケイ素を揮発させる。濾液、洗液は沸点近くまで加熱した後、数滴のフェノールレッド指示薬を加え、(1+1) 水酸化アンモニウムを指示薬の呈色が赤に変化するまで加え、希土類元素を含む水酸化物沈殿を生成させる。この沈殿を濾別し、熱い塩化アンモニウム溶液 (2%) で洗浄した後、濾紙上に (1+1) 温塩酸を加えて沈殿を溶解させる。沈殿溶解液について再び沈殿の生成及び洗浄を行う。沈殿は濾紙ごと前述のフッ化水素酸処理をした白金るつぽに移し、常法により灰化した後、強熱する。酸化アルミニウム、酸化鉄を主成分とするこの強熱残さを放冷した後、銀濃度が 20 ppm の内部標準元素溶液の 2 ml を添加し、ホットプレート上で蒸発乾固させる。乾固物をるつぽより取り出し、黒鉛粉末 (ナショナル・カーボン SP-1) と 1:1 の重量比で混合し、これを質量分析用試料とする。

3.2 質量分析操作

質量分析用試料粉末をポリエチレン製の電極成形器に入れて、約 600 kg/cm² で加圧し、2×2×15 mm の試料電極を 2 本作製する。試料電極をスパークイオン源に取り付け、Table 1 の測定条件で質量スペクトルを撮影する。

Table 1 Experimental conditions

Vacuum conditions :	
Magnet analyser	~10 ⁻⁸ torr
Electrostatic analyser	~10 ⁻⁸ torr
Source chamber	~10 ⁻⁷ torr
Instrument parameter :	
Spark voltage	3.0 kV (first)
Pulse duration	20 μs
Repetition frequency	1000 Hz
Electrostatic analyser voltage	2.5 kV
Accelerating voltage	25 kV
Primary slit width	30 μm
Exposure range	(1×10 ⁻¹³ ~3×10 ⁻⁷) coulomb
Detector	Ilford Q-2 photoplate (2×16 inch)

マイクロフォトメーターを用いて、分析元素及び内部標準元素の同位体の黒化度を測定し、常法により黒化度曲線を作成し、黒化度 0.7 に対する露光量を求める。銀を内部標準元素とし、同位体存在比、相対感度係数、スペクトル線幅、イオン質量に基づく乾板乳剤の感度補正係数及び原子量から通常の手法で各希土類元素を定量する。なお、ここではスペクトル線幅及び乳剤感度は質量数の平方根にそれぞれ比例及び反比例するものとして取り扱う。

3.3 相対感度係数

Spex Mix 1031 (米国 Spex 社製、希土類元素が各々 5.28% ずつ含まれた混合物) の一定量に内部標準元素として銀を含む溶液を添加した後、蒸発乾固する。これを黒鉛粉末で希釈し、各元素濃度が 100 ppm になるように調整した粉末について、Table 1 の測定条件で質量スペクトルを撮影し、相対感度係数を求めた。Table 2 に銀 (内部標準元素) 及びランタンを 1.0 とする各希土類元素の相対感度係数と 7 回の繰り返し測定によって得られた変動係数を示す。

Table 2 Relative sensitivity coefficient (RSC) and coefficient of variation %

Element	RSC (Ag=1.0)	Coefficient of variation (%)	RSC (La=1.0)	Coefficient of variation (%)
Ag	1.0	—	—	—
Y	0.29	33.7	1.19	12.7
La	0.24	32.8	1.0	—
Ce	0.29	32.7	1.20	21.1
Pr	0.25	38.3	1.04	6.6
Nd	0.31	38.2	1.29	11.9
Sm	0.37	37.7	1.55	13.1
Eu	0.34	38.4	1.42	12.2
Gd	0.24	33.8	1.01	15.5
Tb	0.26	35.1	1.08	8.3
Dy	0.30	48.1	1.22	17.2
Ho	0.28	41.3	1.17	12.8
Er	0.29	40.8	1.21	9.8
Tm	0.39	42.5	1.63	15.3
Yb	0.40	38.3	1.68	17.8
Lu	0.26	43.1	1.08	20.3

相対感度係数 (Ag=1.0) の再現性が (La=1.0) とした場合に比較して低下している。Jaworski らはスパーク放電によって生成する銀と希土類元素のイオンのエネルギーは異なった分布を持つと報告しており⁵⁾、このエネルギー分布の相違が分析精度に影響を及ぼすことは、織田らによって報告されている⁶⁾。本実験では測定条件はできるだけ一定になるように設定したが、試料の取り付け位置、角度、放電中における試料形状の変化などを

一定に保つことは、現在の装置ではかなり困難である。物性の類似した希土類元素間では、このスパーク条件変動の影響は少ないと考えられるが、銀と希土類元素では、その物性の相違が生成イオンのエネルギー分布などに影響を与え、再現性の低下となったものと考えられる。この外に、内部標準元素として添加した銀の試料内での分布の不均一性も、再現性低下の一因と考えられるが、これらについては、現在詳細を検討中である。

相対感度係数は前述のスパーク条件などの外に、マトリックスの相違によって変動することはよく知られており、正確度の高い分析を実施するためには、分析試料とよく類似した試料した試料マトリックスを持つ標準試料を用いて、相対感度係数を決定することが必要である。浮遊粉じん、降下ばいじんなどの環境試料の主成分は風などによって舞い上げられた地表成分であり、そのマトリックスは岩石試料に類似していることはよく知られている⁷⁾。

標準試料として米国地質調査所から配布の岩石標準試料 G-2 (split 59, position 12) を用い、3・1 の操作によって希土類元素を濃縮した後、質量分析を実施し、StreLOW らによる希土類元素の質量分析値⁴⁾、Morrison らによる放射化分析値⁸⁾ 及び Eby によるけい光 X 線分析値⁹⁾ をもとにして算出した各希土類元素の相対感度係数を Table 3 に示す。

Table 3 Determination of relative sensitivity coefficient (RSC) for USGS rock standard G-2

Element	Experimental value (ppm)	Literature value (ppm)			RSC		
		StreLOW <i>et al.</i> ⁴⁾	Morrison <i>et al.</i> ⁸⁾	Eby ⁹⁾			
Y	3.4	15	—	14.4	0.23	0.23	
La	23	87	78	31.5	0.26	0.29	0.28
Ce	39	160	110	165	0.24	0.35	0.24
Pr	4.6	16.8	—	18.7	0.27	0.25	
Nd	14	58.1	67	65.5	0.24	0.21	0.21
Sm	2.5	9.05	7.0	10	0.28	0.36	0.25
Eu	0.51	1.7	1.3	2.3	0.30	0.39	0.22
Gd	1.0	5.8	3	6.0	0.17	0.33	0.17
Tb	0.095	0.47	0.5	0.9	0.20	0.19	0.11
Dy	0.63	2.4	5.2	2.6	0.26	0.12	0.24
Ho	0.096	0.34	0.7	<0.3	0.28	0.14	
Er	0.20	0.93	—	1.7	0.22	0.12	
Tm	0.035	0.12	0.3	<0.5	0.34	0.12	
Yb	0.28	0.93	0.9	—	0.30	0.31	
Lu	0.024	0.14	0.13	<0.5	0.17	0.18	

Spex Mix を用いて得られた相対感度係数は G-2 による値とよく一致しており、実際試料の分析に当たっては、Spex Mix より得られた係数を用いるものとした。

3・4 正確さ及び分析精度

試料調製のための操作の簡単なことが、スパークイオン源質量分析法の特徴の一つであり、岩石試料などでは粉碎した後、直接黒鉛粉末と混合するだけの操作によって、多元素の同時定量が実施されている。又、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン(IV) が主成分の試料では、これをフッ化水素酸で処理して、ケイ素、チタン及び一部のアルミニウムを揮発させることは、簡便な試料濃縮法の一つと考えられる。

本法の正確さを評価する目的で、同一土じょう試料を以下に示す 4 法によって前処理し、その定量値を比較した。(i) 3・1 の操作による方法、(ii) 内標準元素溶液を添加し、蒸発乾固した後、直接黒鉛粉末と 1:1 の重量比で混合する方法、(iii) 試料 0.5 g を少量の蒸留水で湿し、(1+1) 硫酸 2 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えて、硫酸の白煙が発生するまで加熱した後、強熱する。強熱残さに内部標準元素を加えた後、黒鉛粉末と混合する。(iv) 試料 0.5 g に硝酸 5 ml とフッ化水素酸 5 ml を加えて、蒸発乾固する。乾固物に内部標準元素を加えて、黒鉛粉末と混合する。

Table 4 に示した結果から分かるように、各希土類元素の定量値は良好な一致を示している。各試料は異なった前処理を経ているため、そのマトリックスに差異があり、これが相対感度係数ひいては定量値に影響を与えることも予想されたが、この結果の範囲では著しいマトリックス効果はないようである。なお、(iv) の前処理試

Table 4 Comparison of mass spectrographic results obtained by four different procedures (ppm)

Element	Procedure 1	Procedure 2	Procedure 3	Procedure 4
Y	9.4	9.1	7.8	8.1
La	16	14	14	18
Ce	28	22	35	33
Pr	4.1	4.3	4.2	5.2
Nd	12	14	14	13
Sm	2.0	—	3.0	3.1
Eu	0.66	—	0.78	—
Gd	2.1	—	—	—
Tb	0.24	—	—	—
Dy	1.8	—	2.0	—
Ho	0.34	—	—	—
Er	1.0	—	—	—
Tm	0.099	—	—	—
Yb	0.76	—	—	—
Lu	0.16	—	—	—

Sample: Geological sample; Procedure 1: The proposed method; Procedure 2: The sample is mixed with graphite powder in the ratio of 1:1; Procedure 3: The sample is treated with HF-H₂SO₄ and the residue is mixed with graphite powder; Procedure 4: The sample is treated with HF-HNO₃ and the residue is mixed with graphite powder.

Table 5 Analysis of USGS rock standard GSP-1 and NBS coal fly ash SRM 1633 (ppm)

Element	GSP-1					SRM 1633	
	This work	Flanagan ¹⁰⁾	Higuchi et al. ¹¹⁾	Eby ⁹⁾	Strelow et al. ⁴⁾	This work	Ondov et al. ¹²⁾
Y	22	35, 20	—	25.5	24	68 ± 16	62 ± 10
La	250	181, 171, 170	225, 198	176.7	174	110 ± 20	82 ± 2
Ce	510	390, 414	451, 536	396	419	210 ± 34	146 ± 15
Pr	82	40	—	49.9	57	28 ± 6	—
Nd	210	—	178, 169	213.9	234	90 ± 13	—
Sm	31	33, 23.2, 37.6	25.0, 31.4	31.3	32.5	20 ± 3	12.4 ± 0.9
Eu	3.5	3.5, 2.0	2.38, 2.75	2.5	2.5	5.3 ± 1.2	2.5 ± 0.4
Gd	16	—	15.7, 13.9	15	12.5	23 ± 4	—
Tb	1.8	1.3	1.27, 1.35	1.5	1.35	3.3 ± 0.5	1.9 ± 0.3
Dy	8.5	5.66	5.66, 5.66	5.0	5.9	19 ± 3	—
Ho	1.6	—	—	—	0.9	3.6 ± 0.8	—
Er	3.1	—	—	3.0	2.3	11 ± 2	—
Tm	0.31	0.5	—	—	0.26	1.3 ± 0.3	—
Yb	1.9	—	1.54, 1.93	—	1.66	9.0 ± 1.4	7 ± 3
Lu	0.44	—	0.22, 0.23	—	0.17	1.7 ± 0.4	1.0 ± 0.1

料ではサマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ルテチウムのスペクトルが BaF, BaF₂ の分子スペクトルによって妨害され、特にユウロピウム、ルテチウムについては、その同位体スペクトルのすべてが、この分子スペクトルと重なるため、その定量が不可能となる。

本法の正確さを確認する目的で米国地質調査所より入手した標準岩石 GSP-1 (split 55, position 7) 及び米国 N. B. S. の石炭フライアッシュ標準試料 (SRM 1633) 中の希土類元素を定量し、その定量値を文献値^{(4)(9)~(12)}と比較した。結果を Table 5 に示す。なお、Table 5 には SRM 1633 について 7 回の繰り返し実験によって得られた標準偏差も併せて示しておく。

両者の間には良好な値の一致がみられ、本法はほぼ満足すべき正確さを持つものと考察される。

3.5 実際試料の分析

3.5.1 浮遊粉じん 大気浮遊粉じんは環境大気を各種フィルターを通して吸引、汙過することによって捕集される。ここではハイボリウムサンプラー {空気吸引流量 (1.1~1.7)m³/min} を用いて、ガラス繊維製フィルター、ポリスチレン製フィルター上に捕集された浮遊粉じん中の微量希土類元素の定量について、その詳細を述べる。

ガラス繊維製フィルターは炭化タンゲステン製の容器に入れ、ミキサーミルで振り混ぜることによって粉碎され、この粉碎試料中の希土類元素は 3.1 及び 3.2 の操作によって質量分析することができる。しかしガラス繊維製フィルターの欠点として、不純物元素濃度の高いことが挙げられ、その使用に当たっては、空試験値につい

て十分検討しておくことが必要である。Table 6 に試料フィルター及び空試験・フィルター中の各希土類元素の定量値を示す。なお試料フィルター (重量 4.926 g, 粉じん汙過面積 7 in×9 in) は 2412 m³ の大気を吸引することによって得たものであり、このときの大気中粉じん濃度は 84 µg/m³ であった。

Table 6 Determination of rare earth elements in sample and blank glass fiber filter (ppm)

Element	Sample filter†	Blank filter
Y	2.5	1.9
La	3.7	2.0
Ce	7.1	4.7
Pr	1.2	0.91
Nd	3.9	3.0
Sm	1.1	0.96
Eu	0.39	0.31
Gd	1.1	0.96
Tb	0.14	0.17
Dy	1.1	0.98
Ho	0.017	0.017
Er	0.51	0.53
Tm	0.074	0.074
Yb	0.60	0.54
Lu	0.10	0.11

† Sample filter obtained by drawing a 2412 m³ of air through a Toyo GB 100R glass fiber filter at about 10 m above the ground in a commercial area of Osaka

Table 6 の結果より、ガラス繊維製フィルターはその空試験値の高いことから、希土類元素分析のための粉じん捕集用汙材として不適当である。

ポリスチレン製フィルター上に捕集した粉じんについては、フィルターのベンゼン可溶性を利用して分析試料を作成することができる⁽¹³⁾。すなわち試料フィルターを

Table 7 Analytical results (ppm)

Element	Airborne particulate matter	Dustfall	Soil (1)		Soil (2)		Deposit on air conditioning filter
			(5~10)cm†	(110~120)cm†	(5~10)cm†	(110~120)cm†	
Y	14	13	9.8	9.4	30	19	18
La	37	26	16	16	39	23	30
Ce	59	43	31	22	71	55	63
Pr	8.2	5.5	4.5	4.1	9.8	7.3	7.8
Nd	24	13	16	12	35	20	25
Sm	3.5	1.9	1.3	2.0	7.3	2.7	5.1
Eu	0.70	0.35	1.1	0.66	2.4	0.66	1.0
Gd	3.8	1.5	4.3	2.1	9.1	3.1	5.8
Tb	0.37	0.15	0.63	0.24	1.1	0.33	0.70
Dy	3.6	1.4	3.3	1.8	7.5	2.4	5.7
Ho	0.44	0.24	0.72	0.34	1.4	0.34	0.84
Er	1.2	0.52	2.2	1.0	4.0	0.82	2.3
Tm	0.15	0.055	0.30	0.099	0.47	0.071	0.39
Yb	0.95	0.54	2.1	0.76	3.3	0.70	1.5
Lu	0.24	0.11	0.39	0.16	0.62	0.11	0.26

† Sampling depth

入れた 50 ml-遠沈管にベンゼンを加えて、フィルターを溶解させた後、粉じん成分を遠心分離し、これをベンゼンで数回洗浄することによって、粉じんをフィルターから分離して質量分析することができる。粉じん中の希土類元素濃度の定量例を Table 7 に示す。一般環境 {粉じん濃度: (50~100) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ } において、24 時間サンプリング {全空気吸引量: (1600~2400) m^3 } で捕集される粉じん量は (80~240) mg であり、Table 7 の分析結果は 10 枚のフィルター (10 日間のサンプリング) をベンゼン処理して得た粉じん中の希土類元素定量値である。

3.5.2 降下ばいじん ダストジャーより降下ばいじんを蒸留水でメンブランフィルター上に洗い出し、河過する。フィルターをろつぽに入れ、少量のエタノールを浸透させた後、点火して穏やかに燃焼炭化させる。炭化物を 550°C で 1 時間マッフル灰化し、これを分析試料とする。質量分析結果を浮遊粉じん分析結果、後述の土じょう分析結果などととも Table 7 に示す。なお、屋外に 1 か月間放置して降下ばいじんを捕集するダストジャー内には、そう (藻) の発生防止剤として硫酸銅が添加されており、多量の銅が降下ばいじん試料中に混入しているが、この銅は水酸化アンモニウムによる希土類元素水酸化物の沈殿生成時に、アンミン錯イオンを生成して分離され、質量分析用試料には混入しない。

3.5.3 その他の環境試料 粉じん中には岩石の破砕、風化などの自然現象によって微粒子となって大気中に存在する元素と各種発生源から人為的に排出された元素が混在している。前者の元素群の粉じん中濃度、各元素間の濃度比は土じょう中の濃度、比率に類似しているのに対し、後者のいわゆる公害元素は粉じん中に濃縮さ

れており、粉じん中濃度が土じょう中濃度に比べて著しく高くなる。各元素による環境汚染の程度を評価するうえで、粉じん中濃度を土じょう中濃度と比較することは重要である。

大阪府下 2 地点で地表下 (5~10)cm 及び (110~120)cm において採取した土じょうについて、希土類元素を質量分析した結果を Table 7 に示す。

Table 7 には、浮遊粉じんとよく似た組成を持つといわれるビル空調フィルター付着粉じんについての分析結果も併せて示しておく。

なお土じょう、フィルター付着粉じんとともに、110°C で 2 時間乾燥した試料中の濃度である。

4 結 語

スパークイオン源質量分析法による浮遊粉じん、降下ばいじん、土じょうなどの各種環境試料中の全希土類元素の同時定量法について述べた。希土類元素の工業的用途は無限の多様性を持つといわれており、ここで得られた環境試料中の各元素の濃度は今後とも希土類元素による環境汚染を評価するうえで有効に役立てられると考えるが、その詳細にわたる討論については別の機会に譲る。

終わりに、岩石標準試料の提供をいただいた米国地質調査所の F. J. Flanagan と M. Fleischer の両氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 大気汚染研究全国協議会編: “大気汚染ハンドブック (I) 測定編”, (1975), (コロナ社)。
- 2) D. R. Scott, W. A. Loseke, I. E. Halbakke,

- R. J. Thompson : *Appl. Spectrosc.*, **30**, 392 (1976).
- 3) A. Sugimae : *Anal. Chem.*, **47**, 1840 (1975).
 - 4) F. W. E. Strelow, P. F. S. Jackson : *ibid.*, **46**, 1481 (1974).
 - 5) J. F. Jaworski, G. H. Morrison : *ibid.*, **46**, 2080 (1974).
 - 6) 織田昌平, 藍原秀夫, 鎌田 仁 : 本誌, **22**, 757 (1973).
 - 7) K. A. Rahn : *Atmos. Environ.*, **10**, 597 (1976).
 - 8) G. H. Morrison, J. T. Gerard, A. Travesi, R. L. Currie, S. F. Peterson, N. M. Potter : *Anal. Chem.*, **41**, 1633 (1969).
 - 9) G. N. Eby : *ibid.*, **44**, 2137 (1972).
 - 10) F. J. Flanagan : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 81 (1969).
 - 11) H. Higuchi, K. Tomura, N. Onuma, H. Hamaguchi : *Geochim. J.*, **3**, 171 (1969).
 - 12) J. M. Ondov, W. H. Zoller, I. Olmez, N. K. Aras, G. E. Gordon, L. A. Rancitalli, K. H. Abel, R. H. Filby, K. R. Shah, R. C. Ragaini : *Anal. Chem.*, **47**, 1102 (1975).
 - 13) A. Sugimae : *ibid.*, **46**, 1123 (1974).

☆

Determination of trace amounts of rare earth elements in various environmental samples by spark source mass spectrography. Akiyoshi SUGIMAE (Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture, 1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka)

A chemical concentration-mass spectrographic procedure was described for the determination of trace amounts of rare earth elements in various environmental samples: airborne particulate matter, dustfall, soil and so forth. A 0.5 to 1 gram of sample material was de-

composed by fusion with sodium carbonate. The silica dehydrated in the usual way was filtered off and the filtrate from the silica was then treated with ammonium hydroxide to precipitate the rare earth elements. After ignition of the precipitate, two ml of internal standard solution containing 20 µg/ml of silver were added and the mixture was then evaporated to dryness. The residue was mixed with an equal amount of graphite powder and then pressed into electrodes. Relative sensitivity coefficients ($Ag=1.0$) were determined by using Spex Mix and U. S. Geological Survey rock standard G-2. U. S. Geological Survey rock standard GSP-1 and N. B. S. coal fly ash SRM 1633 were analysed to evaluate the accuracy of the proposed method. Comparison of the mass spectral values with literature ones indicated a good agreement. The coefficient of variation obtained by replicate analysis of SRM 1633 was better than 25%. The proposed method was applied to the determination of rare earth elements in airborne particulate matter and dustfall collected on polystyrene filter and in dustjars, respectively. Results for the rare earth elements in the blank of glass fiber filter which was widely used for the collection of airborne particulate matter were also presented.

(Received Sept. 29, 1977)

Keywords

Airborne particulate matter
Dustfall
N. B. S. coal fly ash
Rare earth elements
Spark source mass spectrography
U. S. Geological Survey rock standard