

赤外吸収分析法による岩石、鉱石、堆積物中の全炭素、
全硫黄、炭酸塩炭素、非炭酸塩炭素の定量

寺 島 滋*

**The Determination of Total Carbon, Total Sulfur,
Carbonate and Non-Carbonate Carbon in Geological
Materials by Infrared Absorption Spectrometry**

Shigeru TERASHIMA

Abstract: A simple, rapid, and direct method using infrared absorption spectrometry for the determination of total carbon, total sulfur, carbonate-carbon and non-carbonate-carbon in geological materials is described. Several problems for this method, such as accelerators for sample-combustion, the effects of chemical composition and coexisting elements, and the elimination of interference from water are discussed. In this method, various states of carbon and sulfur in the geological materials are converted into carbon dioxide and sulfur dioxide by the following techniques: combustion with a high-frequency induction furnace for total carbon and total sulfur, direct addition of hydrochloric acid to the heated sample for carbonate-carbon, and combustion after digesting the sample with hydrochloric acid for non-carbonate-carbon. The analytical procedures including conversion techniques to carbon dioxide and sulfur dioxide are as follows:

1) Total carbon and sulfur. Place magnesium perchlorate (12g and 8g, respectively) in the drying tubes. Pass oxygen (2.5 l/min, 1.5 kg/cm²) as the combustion and carrier gas, and nitrogen (0.4 l/min, 0.6 kg/cm²) as purge gas through the apparatus.

Weigh the powdered sample (0.1g for 0.05-5% carbon and 0.05-1% sulfur, and 0.5g for 0-0.05% carbon and sulfur) into a ceramic crucible and level the top of the sample powder. If the samples contain more than 4% of water, take 0.05 or 0.1g of sample and place for two hour in a drying oven at about 140°C to remove the moisture. Cover the surface with iron powder (ca. 0.6g for 0.05-0.1g samples, 1.2g for 0.5g samples) and add tungsten chips (ca. 1.3g for 0.05-0.1g samples, 2.6g for 0.5g samples). Place the crucible on the pedestal of the furnace. Introduce the crucible into the combustion tube. Combust for 35-60 sec at ca. 1800°C. The detection limits are 20 ppm for total carbon and 5 ppm for total sulfur, and the time of analysis takes only about 1 minute.

2) Carbonate carbon. Weigh the powdered sample (0.1g for 0.05-5% carbon and 1.0g for 0-0.05% carbon) into the dried reaction flask, and pipette 10 ml of 6 M hydrochloric acid into the separatory funnel, then connect to the apparatus system (Fig. 3). Open a stopcock and adjust the flow rate of nitrogen as carrier gas to 2.5 l/min (0.5 kg/cm²) using the flow control valve. Heat the reaction flask for about 3 min on the electric hot plate at about 150°C. Open a stopcock of the separatory funnel and transfer the acid into the reaction flask. Shake the mixture for 20-30 sec., and allow to stand until carbon dioxide is not detected. The detection limit is 2 ppm for carbonate-carbon.

3) Non-carbonate carbon. Weigh out the powdered sample (0.1g for 0.05-0.5% carbon and 0.5g for 0-0.05% carbon) into a ceramic crucible. Add 2 ml of concentrated hydrochloric acid and place on a electric hot plate at about 130°C in a fume hood. If the samples are igneous rocks and minerals, cover the crucible with a filtering funnel while heating for 15-20 min. After evaporating to dryness, place for 20-30 min in a drying oven at about 150°C to remove

* 技 術 部

completely the hydrochloric acid. Cover the surface of the residue with ca. 0.6g iron powder and add ca. 1.3g tungsten chips. Combust for 35–60 sec., at ca. 1800°C. The detection limit is 10 ppm for non-carbonate-carbon.

The analytical results using this method, applied to the international reference samples of rocks, minerals, ores and sediments, are satisfactorily comparable with the previously published data of these reference samples.

要 旨

赤外吸収分析法による岩石、鉱石、堆積物中の全炭素、全硫黄、炭酸塩炭素、非炭酸塩炭素の分析法を検討し、これまでの方法に比べて操作が簡単で迅速かつ正確な定量法を確立した。

1) 全炭素、全硫黄の定量：0.05–0.5 gの試料をろつぽにはかり取り、助燃剤として鉄粉およびタングステンを加え、高周波燃焼装置を用いて燃焼させる。発生する二酸化炭素、二酸化硫黄を赤外線ガス分析計に導入して定量する。各種試料中20 ppm以上の炭素、5 ppm以上の硫黄が50試料について約3時間で定量できる。

2) 炭酸塩炭素の定量：試料0.1–1.0 gを分解容器にはかり取り、95–110°Cに加熱する。塩酸(1+1) 10 mlを添加して発生する二酸化炭素を赤外線ガス分析計に導入して定量する。各種試料中2 ppm以上の炭酸塩炭素が50試料について約10時間で定量できる。

3) 非炭酸塩炭素の定量：試料0.1–0.5 gをろつぽにはかり取り、塩酸2 mlを添加する。堆積物試料はそのまま、火成岩試料ではろつぽを小型のロートでおおひ、約130°Cの熱板上で15–20分間加熱する。蒸発乾固した後、約150°Cで2時間乾燥し、以下全炭素の定量法と同様に燃焼させ、発生する二酸化炭素を赤外線ガス分析計で定量する。各種試料中10 ppm以上の非炭酸塩炭素が50試料について約5時間で定量できる。

確立した各分析法を用いて米国、カナダ、フランス、ドイツ、南アフリカ、日本など各国地質調査所から発行されている地球化学的標準試料及び米国 NBS、英国 BCS、日本鉄鋼協会などから発行されている鉱物、鉱石標準試料の分析を行い良好な結果を得た。

1. 緒 言

これまで岩石や堆積物中の全炭素は重量法 (MAXWELL, 1968)、ガス容量測定法 (FOSCOLOS and BAREFOOT, 1970)、滴定法 (SEN GUPTA, 1970a; BOUVIER *et al.*, 1972) などにより、また硫黄は重量法 (MAXWELL, 1968)、滴定法 (SEN GUPTA, 1970b; BOUVIER *et al.*, 1972; LANGE and BRUMSACK, 1977)、吸光光度法 (SEARLE, 1968) などによって定量されてきた。しかし、これらの方法は操作が煩

雑で低含有量の炭素、硫黄を精度良く定量することは困難な場合が多い。

最近炭素および硫黄の同時定量法として、試料を高周波炉を用いて燃焼させ、発生する二酸化炭素、二酸化硫黄を赤外線ガス分析計に導入して分析する装置が開発され、鉄鋼分析に適用されて良好な結果が得られている (大沼ほか, 1975)。この方法では一定量の試料をろつぽにはかり取り、助燃剤を添加して燃焼させると約1分後には炭素、硫黄の含有量が表示され、しかも0.5 µgの炭素、硫黄が検出できる操作が簡単で、かつ、きわめて感度の高い迅速定量法である。

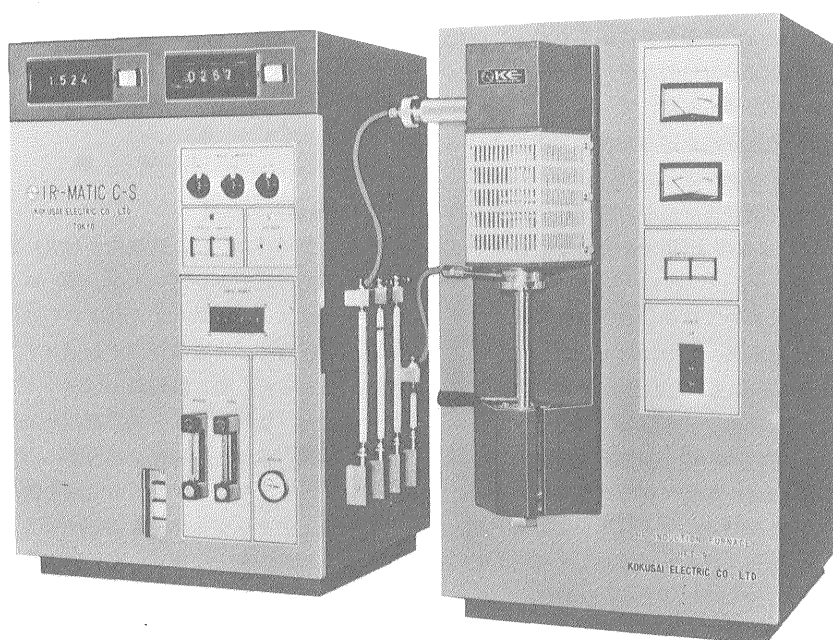
本実験では、上記方法を各種岩石、鉱石、堆積物などに含まれる炭素、硫黄の分析に適用するため助燃剤の選定、共存成分の影響、検量線の作成方法などについて検討し、定量法を確立した。また、岩石や堆積物中の炭素が炭酸塩であるか非炭酸塩であるかを知ることは地球化学や地質学的研究においてきわめて重要であるためこれらについても試料処理、分離方法などを検討して定量法を確立した。この研究の一部はすでに分割公表した (TERASHIMA, 1978, 1979a,b) が、これらの内容もこの報告に含めた。

本研究を行うに当たり、安藤 厚化学課長および東野徳夫地震化学課長からは種々有益な助言をいただくと共に各種標準試料の提供を受けた。永田松三・西村富子両技官には、CHN コーダーによる炭素の分析について御指導いただくと共に貴重な未公表データを提供していただいた。厚く御礼申し上げる。

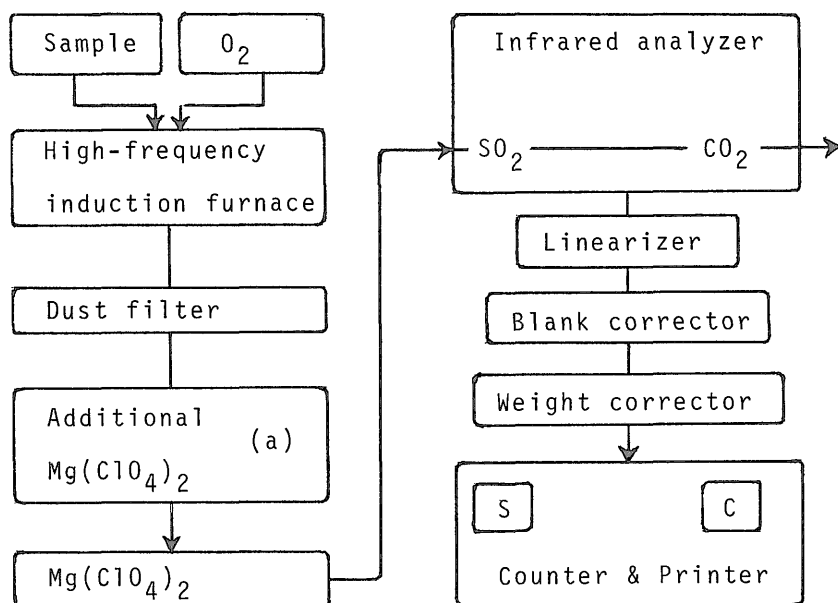
2. 装置および試薬

2.1 装 置

国際電気製の自動炭素・硫黄同時定量装置「アイアールマチック “C-S” VK-111AS型」(第1図)と付属の電子天秤およびプリンターを使用した。本装置による分析の概要は第2図に示した。第2図からわかるように、試料中の炭素および硫黄は高周波燃焼装置により酸素気流中で燃焼してそれぞれ二酸化炭素、二酸化硫黄となり過剰の酸素に運ばれてダストフィルターと脱水剤を通過した後、赤外線ガス分析計に導入される。この分析計は、非分散型の赤外検出方式により、一台は二酸化炭



第1図 分析装置本体（国際電気(株)，提供）
I. R. -Matic “C-S” VK-111 AS analyzer (Kokusai Electric Co.).



第2図 装置のブロック図
Flow diagram of the instruments. (a) This study only.

素, 他の一台は二酸化硫黄にのみ感度を有する機構となっており, 他のガス成分の影響を受けることなく二酸化炭素, 二酸化硫黄の濃度が電気的な信号に変換される。この信号は, リニアライザー回路, 積分回路, ブランク消去回路, 試料重量補正回路を通った後に炭素および硫黄の含有量としてデジタル表示され, 記録される。

全炭素, 全硫黄, 非炭酸塩炭素の定量に用いたるつばは容量約 5 ml の国際電気製 IR 用であり, 助燃ガスとしては酸素を使用した。

炭酸塩炭素の定量においては高周波燃焼炉は使用せず, 第3図に示す各種器具, すなわちキャリヤーガス(窒素)中の炭酸ガスを除去するための試薬管B(アスカライト, 10 g 充填), 試料の分解容器E(パイレックスガラス製, 分液ロート付200 ml), 洗気びんH(9 M 硫酸, 30 ml), 試薬管I(過塩素酸マグネシウム12 g 充填), キャリヤーガスの流量調節バルブJ(ヘンミ計算尺製, CFL-115型)を赤外線ガス分析計に接続して使用した。

2.2 試薬

無水けい酸は特級試薬(和光製)をめのう粉碎機を用いて200メッシュ以下に粉碎した後, 約 1200 °C で1時間強熱した後使用した。

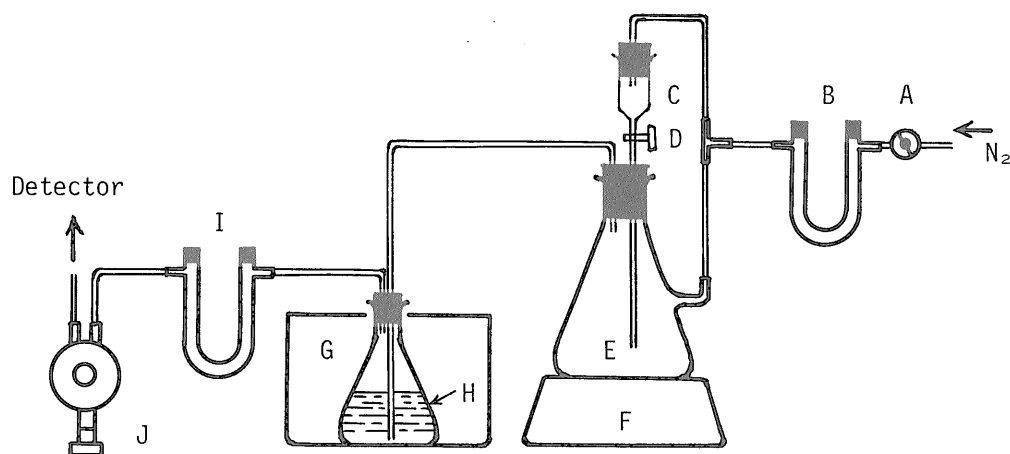
炭酸カルシウム (Johnson Matthey Chemicals Ltd. 製), 硫黄 (和光製, 99.9999%), 過塩素酸マグネシウム

(キシダ化学製, 元素分析用, 10-24 メッシュ), アスカライト (Arthur H. Thomas Co. 製, 8-20メッシュ), 鉄粉およびタングステン (国際電気製) はそのまま使用した。

3. 実験

3.1 助燃剤の効果

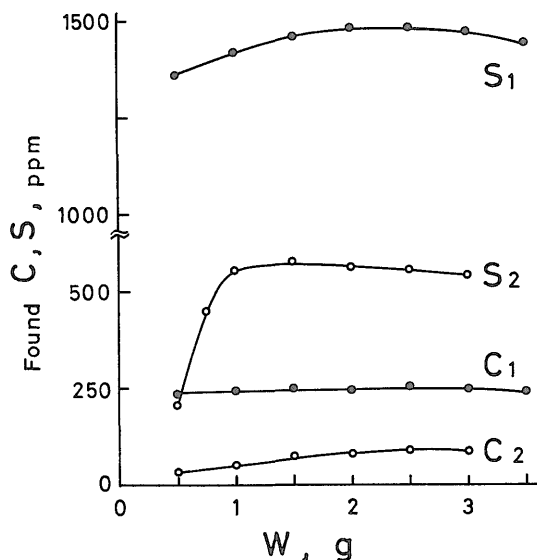
大沼ほか (1975) は, 鉄鋼中の炭素, 硫黄の定量における助燃剤としてタングステン, 銅, スズについて検討し, タングステンが最もすぐれていることを報告しているが, 本報告では岩石試料はタングステンのみでは完全燃焼しなかったため, 鉄粉およびタングステンをを用いることにした。まず, これら助燃剤の添加方法について検討した結果, 試料と助燃剤を混合する方法に比べて, 助燃剤と試料とを混合せず試料の表面を鉄粉でおおひ, さらにその上にタングステンを添加する方法がすぐれていることがわかった。つぎに, 助燃剤の最適添加量を求めるため, 試料(花崗閃緑岩) 0.5 g および 0.2 g に対してそれぞれ鉄粉 1.0 g および 0.5 g を添加し, これにタングステンの量を変化させて添加した場合とタングステンの添加量を一定 (2 g) とし鉄粉の量を変化させた場合について検討し, 結果を第4図, 第5図にそれぞれ示した。この他にもいくつかの試料について検討した結果,



- | | | |
|----------------------|-------------------|--------------------------|
| A and D: Stopcock | E: Reaction flask | H: Water trap |
| B: Ascarite | F: Hot plate | I: Magnesium perchlorate |
| C: Separatory funnel | G: Ice box | J: Flow control valve |

第3図 炭酸塩炭素の定量装置

Schematic diagram of the apparatus for carbonate carbon analyses.

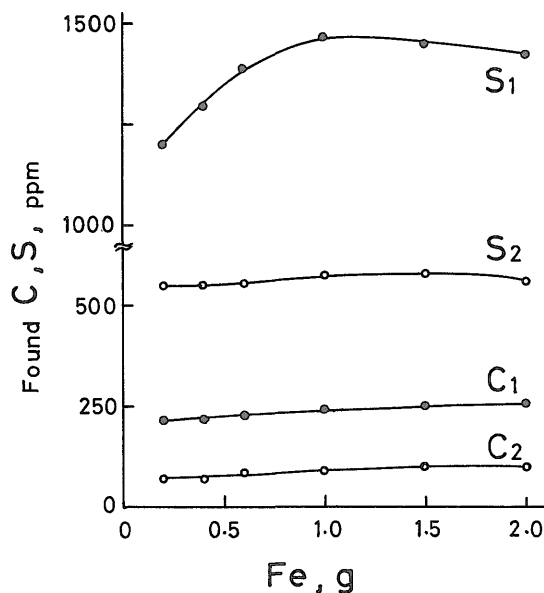


第4図 タングステン添加量の影響

Effect of tungsten on the determination of total carbon and sulfur.

C₁, S₁: Fe 1.0g, Sample 0.5g.

C₂, S₂: Fe 0.5g, Sample 0.2g.



第5図 鉄粉添加量の影響

Effect of iron on the determination of total carbon and sulfur.

C₁, S₁: W 2g, Sample 0.5g.

C₂, S₂: W 2g, Sample 0.2g.

一般に助燃剤の添加量が少ないと不完全燃焼を起して低い分析値を与え、多すぎると発生するダストの量が多くなると共にブランク値が高くなる欠点が明らかになった。このため、試料0.05-0.2gの場合は付属のスプーン1ばいの鉄粉（約0.6g）とタングステン（約1.3g）を添加し、試料0.3-0.5gの場合はスプーン2ばいの鉄粉（約1.2g）とタングステン（約2.6g）を添加することにした。この条件で燃焼させた場合の最高温度は1800-1900℃といわれている（伊原, 1977, 私信）。なお、鉄鉱石、クロム鉱石などはタングステンのみで充分燃焼したが、炭素についての検量線用試料が入手できなかったため、鉄粉とタングステンを添加し、岩石用の検量線を用いて定量することにした。

3.2 ブランク値の検討

低含有量の炭素、硫黄の定量ではブランク値の変動が分析精度に大きく影響する。使用するつぼの空焼きによってブランク値の絶対量とその変動をどの程度まで減少させることができるかを鉄粉約1.2gとタングステン約2.6gを燃焼させた場合について検討し、結果を第1表に示した。第1表から明らかになるつぼの空焼き（1200℃で約2時間）によりブランク値の絶対量はわずかに減少したが、その変動を小さくすることはできなかった。このため、以下の実験では含有量が100 ppm以下の炭素および硫黄の定量においてのみ空焼きしたつぼを使用することにした。

3.3 炭素と硫黄の存在状態と共存成分の影響

本装置を用いる分析において炭素および硫黄の存在状態が分析結果にどのように影響するかを検討した。炭素については炭酸カルシウムとグラファイト、硫黄については結晶状の硫黄、黄鉄鉱、黄銅鉱、硫酸バリウム、硫酸ナトリウムについてもそれぞれ無水けい酸を基質とした合成試料を作製して分析した。その結果、炭素についてはグラファイトを、硫黄については黄銅鉱、硫酸バリウムを用いた場合にわずかに低い分析結果が得られたが、相互の差は2%以下であり存在状態のちがいは無視できる程度であることがわかった（第2表）。

つぎに、0.1 mgの炭素および硫黄に対して他の成分の種類と量を変化させて添加し、その影響を検討した。その結果、アルミニウム、チタン、鉄、マンガン、クロム、マグネシウムおよび亜鉛の酸化物は200 mgまで共存させてもほとんど影響がなかった。しかし、酸化銅、過酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸カリウム、クロム酸カリウムは硫黄の分析値に負の誤差を与え、また過酸化ナトリウム、硝酸カリウムは炭素の分析値に正の誤差を与えた（第3表）。硫黄の分析値が低下する原因は

第1表 ブランク値の検討

Investigation for blanks.

Test No.	Crucible			
	Ignited at 1200°C		No ignited	
	C (ppm)	S (ppm)	C (ppm)	S (ppm)
1	46	14	42	14
2	35	12	51	18
3	35	9	43	20
4	36	15	51	19
5	41	11	58	21
Averages	39	12	49	18
Sr(%)	13	20	13	15

1.2 g of iron and 2.6 g of tungsten was used.

Sr: Relative standard deviation.

第2表 炭素, 硫黄の存在状態に関する検討

Effect of chemical compositions for the determination of 1000 ppm carbon and sulfur in synthetic silicon dioxide samples.

Elements	Added as	Found* (ppm)
C	Calcium carbonate	999 ± 11
C	Graphite	994 ± 10
S	Crystalline sulfur	1000 ± 8
S	Pyrite	1001 ± 8
S	Chalcopyrite	989 ± 13
S	Barium sulfate	994 ± 10
S	Sodium sulfate	998 ± 10

* Average (n=5) ± Standard deviation.

不明であるが、炭素の分析値が高くなるのは合成試料の調製中に空気中の炭酸ガスを吸収したためと思われる。いずれにしてもこれらの物質は本研究で目的とする試料中に多量に含まれることはないので特に問題はない。

3.4 水分の影響

一般に燃焼法による硫黄の定量では回収率は100%に満たない場合が多い (FULTON and FRYXELL, 1959). そしてこの傾向は試料が多量の水分を含有する場合に顕著である。この原因は、燃焼によって追出された水蒸気が導管やダストフィルターの表面に凝縮し、これに二酸化硫黄が吸収されるためと考えられている (SEN GUPTA, 1970b; BOUVIER *et al.*, 1972). 水分の影響をできるだけ少なくするために、もともと装置に組込まれていた試薬管 (過塩素酸マグネシウム約8 g充填) の他に別の試薬管 (過塩素酸マグネシウム約12 g充填) を接続すると共に、分析

第3表 共存成分の影響

Effect of diverse substance for the determination of 0.1 mg carbon and sulfur.

Substance	Melting point (°C)	Added (mg)	Relative error* (%)	
			C	S
CuO	1026	100	-2	-8
Na ₂ O ₂	460 d.	50	+456	-13
NaCl	800	100	0	-53
KNO ₃	334	100	+13	-30
K ₂ Cr ₂ O ₇	398	100	0	-48

* Average (n=2).

に用いる試料の量をできるだけ少なく (0.1 g程度) する方法について検討した。この方法により水分含有量5%程度までの試料については、ほぼ良好な分析値が得られた (TERASHIMA, 1978). しかし、さらに水分含有量の多い試料では硫黄の分析値を低める傾向を示したので、できるだけ水分を除去した後に定量することにした。本研究で扱う試料のうち全水分の含有量が10%を超える3種の試料 (ボーキサイト、マンガンノジュール、粘土) をそれぞれ0.5 gはかり取り、約140°Cで2時間乾燥した結果、ボーキサイトでは2.3%、マンガンノジュールでは15.7%、粘土では2.1%の水分が除去できた。乾燥時間を延長して5時間にした場合はこれより0.1-0.4%程度多い水分が除去できたが、その効果は少なかったの以下乾燥時間は2時間とした。

試料を140°Cで乾燥することによって炭素および硫黄の一部が揮散することが考えられたので、まず第2表に

示した各種試薬について検討した。その結果、微粉砕した結晶状の硫黄は50-80%が揮散したがその他の試薬では炭素、硫黄とも全く揮散しなかった。つぎに実際の各種試料（火成岩、ボーキサイト、粘土、マンガノジュール）を用いて試料を乾燥した場合としない場合について炭素、硫黄を定量し、結果を第4表に示した。いずれも3-5個の分析値の平均であるが炭素についてはいくつかの火成岩標準試料（NIM-P, NIM-S など）では乾燥することによりわずかに低い分析値が得られたが、逆にボーキサイト（NBS-69A）、粘土（NBS-98, 98a）、マンガノジュール（Mn-139）ではわずかに高い値が得られた。乾燥により低い分析値が得られる原因としては、炭素の一部が二酸化炭素、炭化水素など低沸点化合物として存在することが考えられ、また乾燥により分析値が高くなるのは水分の影響による負の誤差が減少するためと思われる。硫黄については、乾燥することにより水分含有量の多いボーキサイト、粘土、マンガノジュールの分析値が高くなっているが、これは炭素の場合と同様に水分の影響が少なくなるためと思われる。また、試料を乾燥しても分析値は低下しないことは、試料中の硫黄の揮散は無視できることを示すと思われる。以上の検討結果にもとづき、特に断らない場合は全水分の含有量が4%以上の試料についてのみ140°Cで約2時間乾燥した後測定することにした。

ボーキサイトなど一部の試料では上記の乾燥を行っても10-25%の化合水が残留している。しかし、4.1.2で述べるように一定量の炭素、硫黄を添加して分析した結果、96%以上の回収率が得られた。これは、化合水の影響はさほど大きくないことを示すものであるが、この原

因としては化合水が試料中から追出される前に大部分の炭素、硫黄は酸化物として追出されてしまうためと考えられる。なお、試薬管中の過塩素酸マグネシウムが多量の水分を吸収すると炭素、硫黄の分析値が低下する傾向が認められたので、全水分の含有量が4%以上の試料では30-50個ごとに交換した。

3.5 試料の採取量と分析値の関係

3種の試料（粘土、土じょうおよび無水けい酸に炭素、硫黄を添加したもの）について、試料の採取量を変化させた場合の分析感度の変化について検討し、結果を第6図（炭素）、第7図（硫黄）に示した。ただし、この実験では試料の乾燥は行わず、また試料の量に関係なく鉄粉約1.2gとタングステン約2.6gを使用した。第6図からわかるように、炭素の分析値は試料の量が増加するに従ってほぼ直線的に増加しており、試料の採取量の影響は少ない。しかし、硫黄の場合は試料の採取量の増加に対して分析値の増加する割合はわずかに小さい。このことからより正確な分析値を得るためには分析試料と標準試料の採取量はほぼ一致させる必要がある。

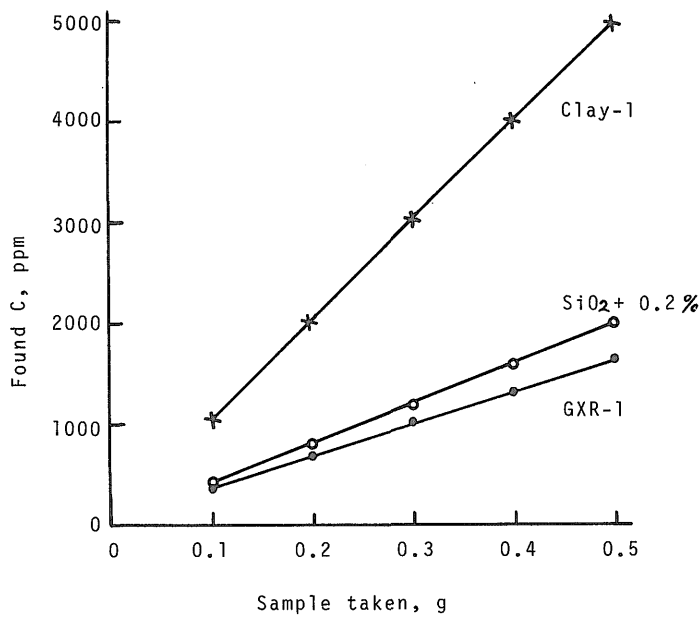
3.6 炭酸塩炭素の定量における試料処理

岩石試料から炭酸塩炭素を追出す方法として一般化している粉末試料に希塩酸又は希硫酸を加えて沸とうさせる方法を検討したが、分析時間が長く、多量に発生する蒸気のために脱水剤の劣化が著しい欠点があった。このため、加熱した試料に直接希塩酸又は希硫酸を添加する方法を検討した。その結果、硫酸よりも塩酸を用いた方が二酸化炭素の発生が早く終了する利点が認められた。つぎに添加する塩酸の量と濃度について検討した。試料（JG-1及びJB-1）0.5gに対して6Mの塩酸6-12ml

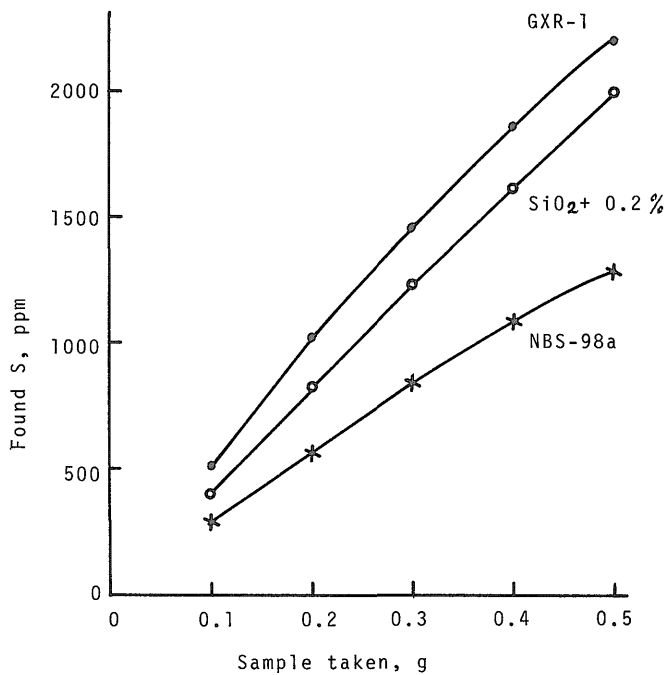
第4表 試料の乾燥効果
Effect of sample drying for two hours at 140°C on the determination of total carbon and sulfur.

Samples	Taken (g)	Drying		No drying	
		C (ppm)	S (ppm)	C (ppm)	S (ppm)
JG-1	0.5	206	10	219	11
JB-1	"	478	22	472	14
JA-1	"	36	18	40	16
JB-2	"	27	17	31	19
NIM-P	"	239	112	283	109
NIM-S	"	104	23	132	23
NBS-69A	0.05	3176	295	3100	180
NBS-98	0.1	4200	300	4000	250
NBS-98a	"	9040*	1680*	8100	1300
Mn-139	"	840	1084	800	970

* Determined after grinding and drying.



第 6 図 全炭素の定量における試料採取量と分析値の関係
Relation between amounts of sample and counter reading in the determination of total carbon in selected samples.



第 7 図 全硫黄の定量における試料採取量と分析値の関係
Relation between amounts of sample and counter reading in the determination of total sulfur in selected samples.

を添加した場合と、4-8 Mの塩酸10 mlを添加した場合にはほとんど同一の分析値が得られた。また、塩酸を添加する前の試料の温度は95-110℃の範囲でほぼ一定の分析値が得られた。塩酸を添加してから分析値が表示されるまでの所要時間は炭素の含有量によって異なり、0.05 %程度では約50秒、5 %程度では約80秒であった。また、本法におけるブランク値の装置への表示は平均して1 µg程度である。

3.7 非炭酸塩炭素の定量における試料処理

FOSCOLOS and BAREFOOT (1970) は、あらかじめ試料を塩酸で処理して炭酸塩炭素を除去した後、燃焼法によって非炭酸塩炭素を定量しているが、この方法はHOEFS (1965) および KOTSCH *et al.* (1976) の方法に比べて試料処理が簡単で、1個当りの所要時間も短い。このため、本研究においてはFOSCOLOS and BAREFOOT (1970) の方法を改良して用いることにした。この方法を各種試料に適用するためには試料処理の際の温度が最も重要であった（第5表）。試料0.5 gををつぼ（国際電気製、IR用）に取り、塩酸2 mlを加えて約130℃の熱板上においた場合、つぼ内の温度は約65℃で蒸発乾固した。一方、つぼを小型のロートでおおって加熱すると約95℃まで上昇した。そして65℃で蒸発乾固した場合、粘土、土じょう、リン酸塩の堆積物標準試料では良好な分析値が得られたが、火成岩標準試料では平均値より高い分析値が得られた。これは、火成岩試料の場合65℃の分解温度では炭酸塩炭素の除去が不十分であるためと思われる。このため火成岩試料はつぼを小型のロートでおおって15-20分間加熱した後蒸発乾固することにした。

試料の前処理の際に、空気中の酸素によって非炭酸塩炭素の一部が酸化されるかどうかを検討するため、空気中および窒素気流中で試料を処理してその分析結果を比

較した。有意差は認められなかった。塩酸処理を行った試料をそのまま燃焼させると装置内部の金属部分が腐蝕しやすいため、約150℃の乾燥器中で20-30分加熱して過剰の塩酸をできるだけ除去する。非炭酸塩炭素の定量においては、約0.6 gの鉄粉および約1.3 gのタングステンの添加で0.5 gまでの試料が完全に燃焼した。

3.8 検量線

3.8.1 全炭素、全硫黄の検量線

全炭素および全硫黄を定量するための検量線用試料は次の操作によって調製した。炭酸カルシウム4.167 gと無水けい酸5.833 gを石川式のめう粉砕機によって約30分間粉砕混合して炭素について5 %の試料を作った。さらに炭酸カルシウムと無水けい酸の量比を変化させて分取し、同様な操作によって炭素について3 %、2 %、1 %の試料を調製した。また、炭素および硫黄の両元素を含む検量線用試料として炭酸カルシウム1.667 g、結晶状の硫黄0.200 g、無水けい酸8.133 gを粉砕混合して両元素について2 %の試料を作り、この試料の一定量を無水けい酸で希釈、粉砕混合して炭素、硫黄について1 %、0.5 %、0.2 %、0.1 %の試料を作った。つぎに0.1 %の試料の一定量と無水けい酸とを粉砕混合して0.05 %、0.02 %、0.01 %、0.005 %、0.002 %、0.001 %の試料を合成調製した。

上記検量線用合成試料について、試料の採取量を0.5 g、0.2 g、0.1 gとしてそれぞれ3回測定した結果の平均値を第6表に示した。測定の際、試料の採取量により装置の感度を調節しているため、試料の採取量と感度の関係については比較できないが、検量線の直線性については検討可能である。第8図は低含有量の検量線を示したものであるが、図から明らかなように炭素、硫黄ともわずかに湾曲している。酸化第二鉄を基質として一定量

第5表 非炭酸塩炭素の定量における試料の前処理温度

Comparison of results for non-carbonate carbon (ppm) in selected samples by different digestion temperature.

Samples	Expected*	Digestion temperature	
		95℃	65℃
JG-1 Granodiorite	47	50, 41	85, 62
JB-1 Basalt	119	110, 124	240, 275
MRG-1 Gabbro	129	148, 156	330, 288
NBS-97a Clay	597	560, 585	590, 570
NBS-120a Phosphate	2050	1960, 1800	2000, 2060
GXR-2 Soil	26400	25200, 24600	25900, 26300

* Values obtained by subtracting carbonate carbon from the total carbon.

第6表 検量線用合成試料中全炭素, 全硫黄の定量結果
Determination of carbon and sulfur in synthetic calibration standards.

Added* (ppm)	Found**(ppm)					
	0.5g sample		0.2g sample		0.1g sample	
	C	S	C	S	C	S
0	-2	0	-2	-1	2	1
20	32	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
50	62	34	29	17	n.d.	n.d.
100	126	72	51	33	30	17
200	222	170	90	68	48	37
500	524	492	217	192	111	96
1000	1002	1000	416	400	218	195
2000	1996	1982	798	801	410	394
5000	n.d.	n.d.	1993	1948	1000	1000
10000	n.d.	n.d.	3978	3700	1990	1892
20000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3942	3508
30000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5961	n.d.
50000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9773	n.d.

* Calcium carbonate and crystalline sulfur was mixed with silicon dioxide.

** Average(n=3).

n.d.: Not determined.

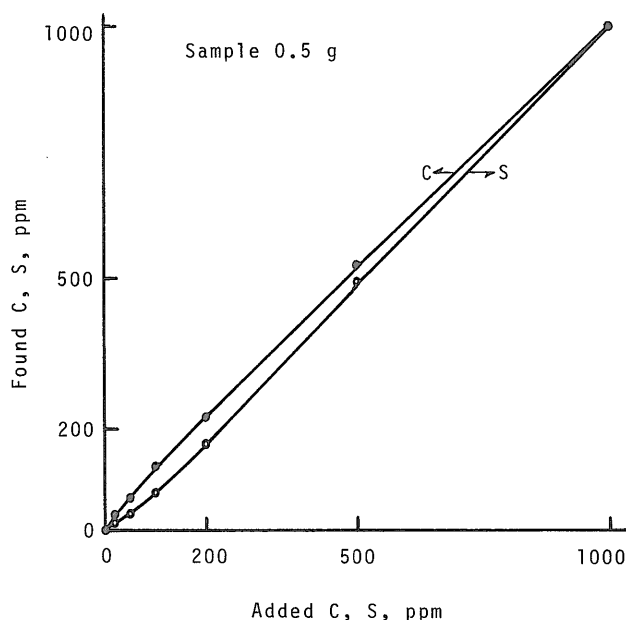
の炭素, 硫黄を添加して測定した結果においてもこのような湾曲が認められたので, この現象は装置又は分析方法の特性と思われる。第9図は, 多量の炭素, 硫黄を含む場合の検量線を示したものであるが, 炭素は0.05-5%, 硫黄は0.05-1%の範囲ではほぼ直線である。本装置で30-40個の分析を行うと硫黄の分析値が低下する場合があった。このような場合は燃焼管を掃除し, ダストフィルター(ガラスウール)を交換すると元の感度が得られた。

3.8.2 炭酸塩炭素の検量線

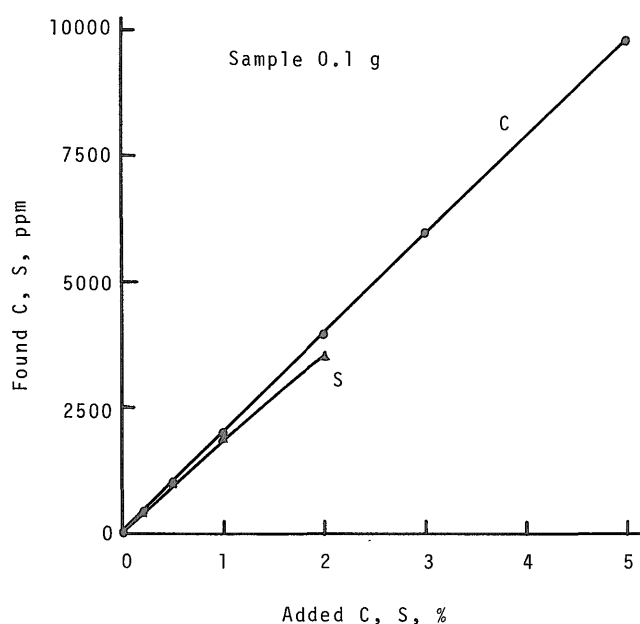
無水けい酸に一定量の炭酸カルシウムを添加し, 粉碎混合して調製した検量線用合成試料の炭酸塩炭素の分析結果は, 一般の岩石標準試料(JA-1, JG-1, JB-1など)に一定量の炭酸カルシウムを添加した場合に比べて6%程度高い分析値が得られた。このため, 炭酸塩炭素を定量するための検量線用試料は地球化学的岩石標準試料の一つであるJA-1(安山岩)の一定量に炭酸カルシウムを添加し, 粉碎混合して調製した。そしてJA-1に最初から含まれている炭酸塩炭素は標準添加法によって定量し, その値を差し引いて検量線を作成した(第10図)。

3.8.3 非炭酸塩炭素の検量線

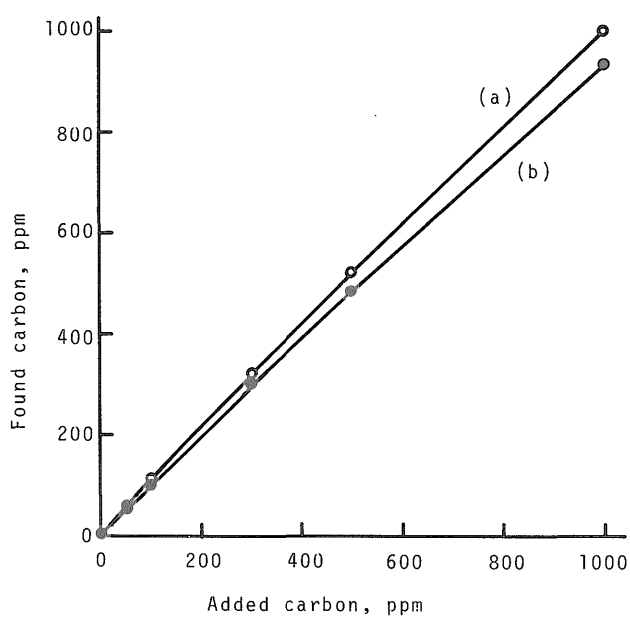
一定量の無水けい酸に一定量の炭酸カルシウムを添加し, 粉碎混合して調製した検量線用合成試料の一定量を



第8図 低含有量の全炭素, 全硫黄定量用検量線
Calibration curves for low contents of total carbon and sulfur.



第9図 高含有量の全炭素、全硫黄定量用検量線
Calibration curves for high contents of total carbon and sulfur.



第10図 炭酸塩炭素定量用の検量線
Calibration curves for carbonate carbon.
(a) Silicon dioxide plus calcium carbonate.
(b) JA-1 (andesite) plus calcium carbonate.

はかり取り、塩酸処理を行うことなく燃焼させて炭素を測定し、非炭酸塩炭素の検量線を作成した。

4. 定量方法と定量結果

4.1 全炭素および全硫黄

4.1.1 定量方法

脱水剤用試薬管にそれぞれ約12 gおよび8 gの過塩素酸マグネシウムを充填し、酸素 (2.5 l/min, 1.5 kg/cm²) および窒素 (0.4 l/min, 0.6 kg/cm²) の流量と圧力を調節する。

一定量の粉末試料 (炭素含有量 0.05-5%, 硫黄含有量 0.05-1% の場合は 0.1 g, 炭素, 硫黄含有量 0.00-0.05% の場合は 0.5 g) をるつぼにはかり取り、試料の上部を平らにする。もし、試料が 4% 以上の水分を含有する場合は 0.05-0.1 g の試料をるつぼに取り、約 140 °C の乾燥器中で 2 時間乾燥する。試料の表面を一定量の鉄粉 (試料 0.2 g 以下の場合は約 0.6 g, それ以上の場合は約 1.2 g) でおおった後、一定量のタングステン (試料 0.2 g 以下の場合は約 1.3 g, それ以上の場合は約 2.6 g) を添加する。これを燃焼管中に入れて密封し、管内の酸素圧が 1.5 kg/cm² になったら自動分析装置の分析スイッチを押す。得られた値を用いて検量線 (3.8.1) から含有量を読み取る。

4.1.2 定量結果

本法の精度および回収率について検討するため、0.2-0.5 g の岩石標準試料 (花崗閃緑岩 JG-1; 玄武岩 JB-1) に 50-1000 μ g の炭素および硫黄を添加して分析した結果を第 7 表に、0.05-0.1 g の鉱石試料 (鉄鉱石、ボーキサイト、マンガンノジュール、クロム鉱石、スズ鉱石) に 200-500 μ g の炭素および硫黄を添加して分析した結果を第 8 表に示した。これらの表からわかるように、100-

1000 μ g の炭素および硫黄の定量における変動係数は 9% 以下であり、回収率は 96-103% でともに良好な結果が得られた。

米国 (USGS), カナダ (CSRM), フランス (CRPG, ANRT), ドイツ (ZGI), 南アフリカ (NIM), 日本 (GSJ) などの地質調査所およびそれに類する機関から発行されている各種地球化学的標準試料, 米国 NBS, 英国 BCS, 日本鉄鋼協会から発行されている鉱石, 鉱物標準試料中の全炭素, 全硫黄を定量した結果を文献値と比較して第 9-11 表に示した。いくつかの堆積物や鉱石については、炭素についてのデータが入手できなかったので CHN コーダーによる未公表の分析値を示した。これらの表から明らかなように、本法の結果は他の方法による値とほぼ良好な一致を示している。なお、多量の炭素, 硫黄を含む試料については、試料の採取量を 10 mg 程度にまで減少させて測定したが、良好な分析精度が得られなかったので 5% 以上の炭素, 1% 以上の硫黄は試料を無水けい酸で希釈し、粉碎混合した後定量した。

4.2 炭酸塩炭素の定量

4.2.1 定量方法

ページ用窒素ガス (0.4 l/min, 0.6 kg/cm²) の流量と圧力を調節する。

第 3 図に示した各器具に 2.1 で述べた試薬を入れ、洗気びん H は水と氷で冷却する。ストップコック A, D は閉じた状態にしておく。

あらかじめ乾燥した分解容器 E に粉末試料 (炭酸塩炭素含有量 0.00-0.05% では 1.0 g, 0.05-5% では 0.1 g) をはかり取り、分液ロート C に塩酸 (1+1) 10 ml を入れる。それぞれの器具を第 3 図のように連結した後、ストップコック A を開き、キャリアー用窒素ガス (2.5 l/min, 0.5 kg/cm²) の流量と圧力を調節してガスを流

第 7 表 岩石中の全炭素, 全硫黄の定量における精度と回収率

Precision and recovery in the determination of total carbon and sulfur in selected rock samples.

Samples	Taken (g)	Added (μ g)	Carbon			Sulfur		
			Found* (μ g)	Sr (%)	Reco. (%)	Found* (μ g)	Sr (%)	Reco. (%)
JG-1	0.5	0	109	6	—	5.5	24	—
"	0.5	50	160	4	102	55	6	99
"	0.5	100	212	4	103	102	6	97
"	0.2	500	548	2	101	514	2	102
JB-1	0.5	0	236	5	—	6.8	26	—
"	0.2	500	574	2	96	506	2	101
"	0.2	1000	1086	1	99	999	2	100

* Average (n=5).

第8表 鉱石中の全炭素，全硫黄の定量における精度と回収率

Precision and recovery in the determination of total carbon and sulfur in selected ore samples.

Samples	Taken (g)	C and S Added (μg)	Carbon			Sulfur		
			Found* (μg)	Sr (%)	Reco. (%)	Found* (μg)	Sr (%)	Reco. (%)
JSS 800-3	0.1	0	54.5	3	—	71.1	3	—
"	0.1	500	552.2	3	100	564.8	2	99
NBS 69A	0.05	0	158.8	3	—	14.75	9	—
"	0.05	200	362.2	2	102	206.2	3	96
Mn-139**	0.1	0	84.0	7	—	108.4	9	—
"	0.1	500	582.6	2	100	604.0	2	99
JSS 870-1	0.1	0	43.9	4	—	72.8	5	—
"	0.1	500	553.2	2	102	576.6	2	101
NBS 137	0.05	0	706	5	—	652	5	—
"	0.05	500	1196	5	98	1134	5	96

* Average (n=5).

** Manganese nodule.

第9表 標準試料中全炭素，全硫黄の定量結果(1)

Total carbon and sulfur in 20 geochemical reference rock samples.

Samples	Carbon (ppm)			Sulfur (ppm)		
	This study*	ABBEY (1977)**	FLANAGAN (1973)**	This study*	LANGE (1977)	TERASHIMA (1976)
USGS G-2 Granite	246	218	218	93	95	64
GSP-1 Granodiorite	336	328	410	348	350	200
AGV-1 Andesite	48	27	164	14	20	46
PCC-1 Peridotite	543	437	328	20	22	20
DTS-1 Dunite	314	164	218	8	18	11
BCR-1 Basalt	67	82?	82	412	425	398
CSRM MRG-1 Gabbro	3012	2757	—	640	—	544
SY-1 Syenite	1290	—	1010	203	215	—
SY-2 Syenite	1430	1256?	—	128	—	112
SY-3 Syenite	1202	1092	—	533	—	346
NIM NIM-D Dunite	1150	1147?	1092	68	—	66
NIM NIM-G Granite	144	273?	273	100	—	68
NIM NIM-L Lujavrite	432	491?	546	537	—	510
NIM NIM-N Norite	222	300?	273	50	—	45
NIM NIM-P Pyroxenite	283	273?	273	109	—	110
NIM NIM-S Syenite	132	218?	273	23	—	35
GSJ JG-1 Granodiorite	219	218?	246	11	—	14
JB-1 Basalt	472	491?	519	14	26	59
JA-1 Andesite	40	—	—	16	—	—
JB-2 Basalt	31	—	—	19	—	—

* Average (n=4-5).

** Values calculated from carbon dioxide.

第10表 標準試料中全炭素, 全硫黄の定量結果(2)
Total carbon and sulfur in 42 geochemical reference samples.

Reference samples		Carbon (ppm)			Sulfur (ppm)		
		This work*	Other values	Ref.	This work*	Other values	Ref.
USGS	BHVO-1 Basalt	85	104, 75	1	101	<50	2
	MAG-1 Marine mud	23067	24600	3	3943	4620	2
	QLO-1 Quartz latite	26	69	1	13	<50	2
	RGM-1 Rhyolite	37	54, 43	1	10	<50	2
	SCo-1 Cody shale	9727	9900	3	608	600	2
	SDC-1 Mica schist	297			671	480	2
	SGR-1 Oil shale	270300			16075	18950	2
CRPG	STM-1 Nepheline syenite	61			22	<50	2
	BR Basalt	2758	2347**	4	312	200-500	4
	GA Granite	413	300**	4	31	<50-316	4
	GH Granite	524	382**	4	39	<50-2350	4
	Mica-Fe Biotite	675	546**	4	29		
ANRT	Mica-Mg Phlogopite	728	546**	4	88		
	BX-N Bauxite	1253	1310**	5	163		
	DR-N Diorite	372	355**	5	444		
	DT-N Kyanite	6238	6200	6	131		
	FK-N Feldspar	230	232**	7	39	23, 52	7
	GS-N Granite	442	491**	7	132	100	7
	UB-N Serpentine	1008	1119**	5	179		
ZGI	VS-N Synthetic glass	566			79		
	AN Anhydrite	2257	1774**	5	229500	230688	5
	FK Feldspar sand	259			22		
	GnA Greisen	260			43		
	SW Serpentine	1343			148		
NBS	TS Black shale	14725	14900	3	225	200	5
	25c Manganese ore	259			95		
	69A Bauxite	3176			295	200, 360	9, 10
	78 Burnt refractory	251			32		
	97 Clay, flint	3467	3200	8	175	158	8
	97a Clay, flint	563	600	8	395	308	8
	98 Clay, plastic	4200	4000	8	300	250	8
	98a Clay, plastic	9040***	8100	8	1680	1300	8
	137 Tin ore	14100	14300	3	13040		
	182 Lithium ore	80			8		
BCS	175/1 Liberian iron ore	333			323	310, 340	10, 11
	176/1 Manganese ore	1014			204	250	11
	303 Iron ore sinter	7990	8150	3	2115	2200	11
JSS	800-3 Rompin hematite	545			711	740	12
	812-2 Musan iron ore	1903	1950	3	209	210	12
	813-2 Algarrobo iron ore	1317	1300	3	589	560	12
	830-3 Philippine iron sand	194			54	50	12
	870-1 Chromium ore	439			728	680	12

* Average (n=3-5).

** Values calculated from carbon dioxide.

*** Determined after grinding and drying.

Ref.: 1, FLANAGAN *et al.* (1976); 2, FABBİ *et al.* (1976); 3, Unpublished data by CHN analyzer; 4, ROUBAULT *et al.* (1970); 5, FLANAGAN (1973); 6, LA ROCHE *et al.* (1973); 7, LA ROCHE *et al.* (1976); 8, TERASHIMA (1978); 9, ABBEY (1977); 10, SEARLE (1968); 11, Certificate values by BCS; 12, Certificate values by JSS.

す。分解容器Eを約150℃の熱板上において加熱する。容器内の温度が95-110℃になった時点でストップコックDを開き、分液ロート内の塩酸を試料に滴加し、20-30秒間振り混ぜて十分に反応させる。ひき続き加熱し、炭酸ガスの発生が終了すると結果が表示されるので、検量線より含有量を求める。

4.2.2 定量結果

0.2-0.5 gの岩石標準試料に100-1000 µgの炭酸塩炭素を添加して分析し、本法の精度と回収率を検討した。その結果、変動係数は4%以下、回収率は98-103%でともに良好な結果が得られた(第12表)。米国地質調査所の6種の標準試料について炭酸塩炭素を定量した結果を他の

いくつかのデータと比較して第13表に示した。ABBEY (1977) 及び FLANAGAN (1973) の値はこれまでに報告された値の平均値的な値であり、MARINENKO and MAY (1970) の値は試料をリン酸で分解し、ガスクロマトグラフを用いて定量した結果であり、SEN GUPTA (1970) の値は塩酸分解-滴定法によるものである。これら試料のうちG-2(花崗岩)についてはいずれの値も良く一致している。炭酸塩炭素含有量の少ないAGV-1(安山岩)、BCR-1(玄武岩)については種々の値が報告されているが、本法の結果はMARINENKO and MAY (1970) の値とほぼ一致した。

各種岩石標準試料中の炭酸塩炭素を定量した結果を第

第11表 標準試料中全炭素、全硫黄の定量結果(3)

Total carbon and sulfur in NBS minerals and Geochemical Exploration Reference samples (GXR).

Samples	Carbon (%)		Sulfur (ppm)	
	This study*	Others**	This study*	Others**
NBS-1a Limestone, argillaceous	9.73	9.76	3073	2660
NBS-88a Limestone, dolomitic	12.83	12.72	4	—
NBS-70a Feldspar, potash	0.005	—	3	—
NBS-99a Feldspar, soda	0.03	—	19	—
NBS-120a Phosphate	1.04	0.87	2900	—
GXR-1 Jasperoid	0.17	—	2436	2600
GXR-2 Soil	2.64	2.68***	315	300
GXR-3 Hot spring deposit	1.33	1.34***	2420	2500
GXR-4 Porphyry copper ore	0.06	—	17600	17150
GXR-5 soil	1.65	—	278	300
GXR-6 do.	0.18	0.19***	131	200

* Average (n=3-5).

** Certificate values by NBS. GXR samples data from ALLCOTT *et al.* (1974).

*** S. NAGATA (Geol. Surv. Japan) obtained by C. H. N. analyzer.

第12表 炭酸塩炭素の定量における精度と回収率

Precision and recovery in the determination of carbonate carbon.

Samples	Taken (g)	Carbon (µg)		Sr (%)	Recovery (%)
		Added	Found*		
JG-1	0.5	0	86	4	—
"	0.5	100	189	4	103
"	0.2	500	530	1	99
"	0.2	1000	1033	1	100
JB-1	0.5	0	176	3	—
"	0.2	500	558	2	98
"	0.2	1000	1075	1	100

* Average (n=5).

14表に、鉱石及び堆積物標準試料についての結果を第15表に示した。

4.3 非炭酸塩炭素の定量

4.3.1 定量方法

一定量の粉末試料 (非炭酸塩炭素の含有量が0.00-

0.05%では0.5 g, 0.05-5%では0.1 g) をるつぽにはかり取り、塩酸2 mlを加える。土じょう、粘土などの堆積物試料はそのまま、火成岩試料の場合はるつぽを小型のロートでおおい、約130℃の熱板上で15-20分間加熱する。蒸発乾固した後、約150℃の乾燥器中で20-30分間

第13表 6種の標準岩石中炭酸塩炭素の定量結果の比較
Comparison of results for carbonate carbon (CO_2 , %) in six U.S.G.S. standard rocks.

Samples	This study*	ABBEY (1977)	FLANAGAN (1973)	MARINENKO and MAY (1970)	SEN GUPTA (1970)
G-2	0.078	0.08	0.08	0.062	0.08
GSP-1	0.109	0.12	0.15	0.098	0.10
AGV-1	0.0033	0.01	0.06	0.0038	0.02
PCC-1	0.132	0.16	0.12	0.16	0.18
DTS-1	0.089	0.06	0.08	0.065	0.07
BCR-1	0.0037	0.03?	0.03	0.0041	0.02

* Average (n=3).

第14表 標準試料中の炭酸塩、非炭酸塩炭素の定量結果(1)

Analytical results for carbonate carbon and non-carbonate carbon in standard rocks and comparison with total carbon.

Samples	Carbonate carbon (ppm)*	Non-carbonate carbon (ppm)*	Carbonate plus non-carbonate carbon (ppm)	Total carbon (ppm)**
USGS G-2	214	24	238	246
GSP-1	297	33	330	336
AGV-1	9	15	24	48
PCC-1	360	112	472	543
DTS-1	243	90	333	314
BCR-1	10	20	30	67
CSRM MRG-1	2883	154	3037	3012
SY-1	890	320	1210	1290
SY-2	1328	128	1456	1430
SY-3	1093	75	1168	1202
NIM NIM-D	936	178	1114	1150
NIM-G	102	39	141	144
NIM-L	358	84	442	432
NIM-N	111	87	198	222
NIM-P	124	111	235	283
NIM-S	67	31	98	132
GSJ JG-1	172	43	215	219
JB-1	353	114	467	472
JA-1	6	21	27	40
JB-2	11	10	21	31

* Average(n=3-5).

** Taken from Table 9.

乾燥して残留する塩酸をできるだけ除去する。るつぼ中の試料を約0.6 gの鉄粉でおおい、さらに約1.3 gのタングステンを加える。全炭素の場合（4.1.1）と同一条件で測定し、あらかじめ作製した検量線（3.8.3）を用いて非炭酸塩炭素の含有量を求める。

4.3.2 定量結果

一定量の岩石標準試料に100-400 μg の非炭酸塩炭素（グラファイト）を添加し、4.3.1の操作によって分析した結果を第16表に示した。100-400 μg の非炭酸塩炭素の定量における変動係数は4%以下であり、回収率は97-101%であった。

各種岩石標準試料中の非炭酸塩炭素を定量した結果を

炭酸塩炭素の結果と共に第14表に、鉱物および堆積物標準試料についての結果を第15表にそれぞれ示した。これら標準試料についての非炭酸塩炭素の分析結果はほとんど公表されていないため詳細な検討はできないが、炭酸塩炭素と非炭酸塩炭素を個別に定量してこれを加え合わせた値と、全炭素の分析結果がほぼ一致していることから良好な値を示していると思われる。

5. 結 言

赤外吸収分析法による岩石、鉱石、鉱物及び堆積物中の全炭素、全硫黄、炭酸塩炭素、非炭酸塩炭素の分析法を検討し、定量法を確立した。

第15表 標準試料中の炭酸塩、非炭酸塩炭素の定量結果(2)

Analytical results for carbonate carbon and non-carbonate carbon in NBS minerals and Geochemical Exploration Reference samples (GXR) and comparison with total carbon.

Samples	Carbonate carbon (%) [*]	Non-carbonate carbon (%) [*]	Carbonate plus non-carbonate carbon (%)	Total carbon (%) ^{**}
NBS-1a	9.10	0.53	9.63	9.73
NBS-88a	12.68	0.012	12.692	12.83
NBS-70a	0.0033	0.0014	0.0047	0.005
NBS-99a	0.0008	0.020	0.0208	0.03
NBS-97a	0.0003	0.058	0.0583	0.06
NBS-98a	0.0010	0.91	0.911	0.90
NBS-120a	0.835	0.20	1.035	1.04
GXR-1	0.124	0.016	0.14	0.17
GXR-2	0.0029	2.61	2.6129	2.64
GXR-3	1.31	0.030	1.34	1.33
GXR-4	0.038	0.0083	0.0463	0.06
GXR-5	0.0063	1.56	1.5663	1.65
GXR-6	0.0036	0.16	0.1636	0.18

* Average (n=3-5).

** Taken from Tables 10-11.

第16表 非炭酸塩炭素の定量における精度と回収率

Precision and recovery in the determination of non-carbonate carbon.

Samples	Taken (g)	Carbon (μg)		Sr (%)	Recovery (%)
		Added	Found [*]		
JG-1	0.5	0	21.5	17	—
"	0.2	100	109	4	101
"	0.2	200	207	3	99
JB-1	0.5	0	57	11	—
"	0.2	200	221	4	99
"	0.2	400	412	2	97

* Average (n=5).

全炭素及び全硫黄は試料を高周波炉を用いて燃焼させ、発生する二酸化炭素、二酸化硫黄を赤外線ガス分析計によって定量する。炭酸塩炭素は、加熱した粉末試料に希塩酸を加え、発生する二酸化炭素を赤外線ガス分析計によって定量する。非炭酸塩炭素は、あらかじめ塩酸処理を行って炭酸塩炭素を除去した試料を燃焼させ、発生する二酸化炭素を赤外線ガス分析計によって定量する。

確立した分析方法を用い、各国地質調査所の地球化学的岩石標準試料、米国 NBS、英国 BCS、日本鉄鋼協会の鉍石、鉍物試料の分析を行い良好な結果を得た。

文 献

- ABBEY, S. (1977) Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals; Part 5: 1977 Edition of "usable" values. *Geol. Surv. Canada Paper*, 77-34, 31 p.
- ALLCOTT, G. H. and LAKIN, H. W. (1974) Statistical summary of geochemical data furnished by 85 laboratories for six geochemical exploration reference samples. *U. S. Geol. Surv. Open-file Rept.*, 1974, 103 p.
- BOUVIER, J. L., SEN GUPTA, J. G. and ABBEY, S. (1972) Use of an "automatic sulphur titrator" in rock and mineral analysis: Determination of sulphur, total carbon, carbonate and ferrous iron. *Geol. Surv. Canada Paper*, 72-31, 22 p.
- FABBI, B. P. and ESPOS, L. F. (1976) X-ray fluorescence analysis of 21 selected major, minor, and trace elements in eight new USGS standard rocks. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 840, p. 89-93.
- FLANAGAN, F. J. (1973) 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 1189-1200.
- , CHANDLER, J. C., BREGER, I. A., MOORE, C. B. and LEWIS, C. F. (1976) The carbon contents of USGS volcanic rock standards. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 840, p. 123-126.
- FOSCOLOS, A. E. and BAREFOOT, R. R. (1970) A rapid determination of total organic and inorganic carbon in shales and carbonates; A rapid determination of total sulphur in rock and minerals. *Geol. Surv. Canada Paper*, 70-11, 14 p.
- FULTON, J. W. and FRYXELL, R. E. (1959) Combustion method for determination of sulfur in ferrous alloys. *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 401-405.
- HOEFS, J. (1965) Ein beitrage zur geochemie des kohlenstoffs in magmatischen und metamorphen gesteinen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 399-428.
- KOTSCH, R. W., D'ITRI, F. M. and UPCHURCH, S. B. (1976) A direct method for measuring inorganic and organic carbon in recent sediments. *Jour. Sed. Petrology*, vol. 46, p. 1026-1030.
- LANGHE, J. and BRUMSACK, H. J. (1977) Total sulphur analysis in geological and biological materials by coulometric titration following combustion. *Zeitschr. Anal. Chem.*, vol. 286, p. 361-366.
- LA ROCHE, H. (de) et GOVINDARAJU, K. (1973) Rapport (1972) sur quatre standards géochimiques de l'Association Nationale de la Recherche Technique: diorite DR-N, serpentine UB-N, bauxite BX-N, et disthène DT-N. *Bulletin de la Société Française de Céramique*, vol. 100, p. 49-75.
- et ——— (1976) Nouveaux étalons géochimiques: granite GS-N et feldspath FK-N. *Analisis*, vol. 4, p. 347-372.
- MARINENKO, J. and MAY, I. (1970) Gas chromatographic determination of carbonate carbon in rocks and minerals. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 700D, p. 103-105.
- MAXWELL, J. A. (1968) *Rock and mineral analysis*. Interscience, New York, 584 p.
- 大沼 明・伊原 卓・小口栄一 (1975) 赤外吸収分析装置による鉄鋼中炭素・硫黄の同時定量。学振第19委員会第1分科会提出資料, 19委-9847, 分析-1565, 19p.
- ROUBAULT, M., LA ROCHE, H. (de) et GOVINDARAJU, K. (1970) Etat actuel (1970) des études coopératives sur les standards géochimiques

- du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques. *Sciences de la Terre*, vol. 15, p. 351-393.
- SEARLE, P. L. (1968) Determination of total sulphur in soil by using high-frequency induction furnace equipment. *Analyst*, vol. 93, p. 540-545.
- SEN GUPTA, J. G. (1970a) Determination of carbon by non-aqueous titration after combustion in a high-frequency induction furnace; Application to rocks, stony meteorites and metallurgical samples. *Anal. Chim. Acta*, vol. 51, p. 437-447.
- (1970b) Rapid combustion methods for determining sulphur in rocks, ores and stony meteorites; A comparative study of the usefulness of resistance-type and induction furnaces. *Ibid.*, vol. 49, p. 519-525.
- 寺島 滋 (1976) けい光X線分析法による岩石中の炭素およびイオウの定量. 地調月報, vol. 27, p. 185-194.
- TERASHIMA, S. (1978) The rapid determination of total carbon and sulfur in geological materials by combustion and infrared absorption photometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 101, p. 25-31.
- (1979a) A direct method for determination of carbonate and non-carbonate carbon in geological materials by infrared spectrometry. *Ibid.*, vol. 108, p. 113-118.
- (1979b) Determination of total carbon and sulfur in forty-two geochemical reference samples by combustion and infrared spectrometry. *Geostandards Newsletter*, vol. 3, p. 195-198.

(受付: 1979年5月16日; 受理: 1979年5月31日)