

テクニカルレター

地球化学標準物質 JCu-1 (銅鉱石) 及び JZn-1 (亜鉛鉱石) の共同分析結果

岡井 貴司^{®*}, 寺島 滋*, 今井 登*

Collaborative analysis of GSJ geochemical reference materials JCu-1 (Copper ore) and JZn-1 (Zinc ore)

Takashi OKAI, Shigeru TERASHIMA and Noboru IMAI*

*Geological Survey of Japan/AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8567

(Received 14 June 2002, Accepted 12 July 2002)

GSJ has issued many geochemical reference materials, which have been analyzed by many researchers. According to the organization change of GSJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, the GSJ geochemical reference materials were charged from April 1, 2001. Therefore, the certified values have to be decided before the distribution of reference materials by collaborative analysis. In this study, collaborative analyses were carried out on the two latest GSJ geochemical reference materials JCu-1 (Copper ore) and JZn-1 (Zinc ore) in 10 laboratories. The analytical data were obtained on 9 components (TiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, T-Fe, Zn), and Cu (JCu-1) and Pb (JZn-1). ICP-AES and AAS (Na, K) were mainly used. The analytical results agreed comparatively well. In a statistical analysis, the reference values were mainly decided using the robust method. ISO typically recommends that data be submitted from no fewer than 15 laboratories for deciding the certified values; the reference values were considered to be the preliminary certified values.

Keywords : GSJ; JCu-1 copper ore; JZn-1 zinc ore; geochemical reference material; collaborative analysis.

1 緒 言

独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センターでは、旧工業技術院地質調査所時代から長年にわたり地球化学標準物質を作製してきた(産総研岩石標準試料ホームページ <http://www.aist.go.jp/RIODB/db012/welcomej.html> 参照)。作製した標準物質は国内外数多くの大学・研究機関等に配布され、地球化学、分析化学の研究に広く用いられ、これらの研究の発展に大きく寄与している。地質調査所時代は、標準物質の配布は無料で、その代わりに、その試料の分析値を報告していただき、報告された値を元に推奨値を決定して、更に有用な標準物質として使用してもらう、という方式を採っていたが、2001年4月の独立

行政法人化に伴い標準物質は原則販売することとなり、また ISO Guide を踏まえた議論から、地球化学標準物質についても、標準物質の配布に当たっては認証値を付与した認証標準物質とすることが望ましいという方向性が示されているため¹⁾、当所発行の地球化学標準物質についても、主要成分については初めから認証値(従来の考えでの推奨値)を付けて、販売する方針が決められた。

発行からある程度の年数を経過している試料については、一定数の信頼できる分析値が報告されており、既に推奨値が設定されていることから、これを認証値(保証値)の代わりとすることが可能と思われるが、最近発行されたもの及びこれから発行するものについては、分析値が少ない(又はない)ため、認証値設定のための共同実験が必要になった。今回、国内数機関の協力を得て、2種の当所発行の地球化学標準物質について共同実験を行ったので、そ

* 独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター:
305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 産総研つくば中央第7

Table 1 Number of laboratories to determine each components

JCu-1	ICP-AES	AAS	FE	Vol.	Photo.	JZn-1	ICP-AES	AAS	FE	Vol.	Photo.
TiO ₂	9				1	TiO ₂	9				1
Al ₂ O ₃	9	1				Al ₂ O ₃	9	1			
MnO	8	2				MnO	8	2			
MgO	8	2				MgO	8	2			
CaO	8	1		1		CaO	8	1		1	
Na ₂ O	3	6	1			Na ₂ O	3	6	1		
K ₂ O	1	8	1			K ₂ O	2	7	1		
T-Fe	7	1		2		T-Fe	7	1		2	
Cu	8	2				Zn	8	2			
Zn	8	2				Pb	9	1			

ICP-AES: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; AAS: atomic absorption spectrometry; FE: flame emission; Vol.: volumetry; Photo.: spectrophotometry; T-: total

の結果を報告する。

2 試 料

共同実験が必要と思われる試料は数種あるが、今回は当所として初めて行う共同実験で、試行的意味合いもあり、2000・2001年度に作製した最新の試料についてのみ行った。使用した試料は下記の2種である。

JCu-1: 岩手県釜石鉱山産の銅鉱石。鉱床は北上帯の石灰岩を交代して形成されたスカルン鉱床で、主に輝石、磁硫鉄鉱、黄銅鉱、磁鉄鉱等より成る。

JZn-1: 岐阜県神岡鉱山産の鉛・亜鉛鉱石。鉱床は飛騨変成岩類中の石灰岩を交代して形成されたスカルン鉱床で、主に方鉛鉱、閃亜鉛鉱、輝石、方解石、石英等より成る。

3 共同実験

共同実験に当たっては、幾つかの形式が考えられたが、参加機関の負担を考え、今回は、一定の経費を支払う外注依頼分析で行った。国内で地球化学関連試料の依頼分析を行っている主な分析機関に、事前に参加の可否及びその条件等についてアンケート調査を行い、こちらの許容できる条件で参加可能と回答のあった8機関に分析を依頼した。これに、地質調査総合センター内の2分析室を加え、計10機関とした。地質調査総合センター内の2分析室については、前処理は別々の実験室で行い、使用する試薬・分析機器も異なるものを使用した。ISO Guide35 (JIS Q 0035)²⁾によれば、認証値の決定には15機関以上の参加が望ましいとあるが、当所において多数の外部機関に依頼する形での共同実験を行うのは初めてということ及び経費の問題もあり、まずこの10機関で行ってみることとした。

報告対象成分は各試料共通の主要9成分に、JCu-1はCu、JZn-1はPbを加えて各10成分とした (Table 1参照)。分析値の報告は、日を変えて2回の分析を実施し、個々の結果 (二つの値) を報告することとした。当所内の2分析室については、均質性のチェック等で繰り返し分析

を行っていたため、その平均値を報告した。また、基本的に誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)、原子吸光法 (AAS) といった方法で分析されることを想定したので、干渉抑制剤等の添加を行った場合は、その旨報告書に記載してもらった。

3・1 分析方法

分析方法は特に指定しなかったが、均質性のチェック時など、事前に当所において分析した結果を基に、下記の方法を参考として各機関に提示した。

試料の前処理方法: 試料0.1gをテフロンビーカー (50 ml) に量り取り、水約1 mlでうるおす。CO₂による発泡に注意しながら硝酸2 ml、過塩素酸1 ml、フッ化水素酸4 mlを加え、熱板上で加熱・分解し、蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 5 mlを加え、加温・溶解し、メスフラスコ (50 ml) に移し入れ、水で定容とし、これを試料溶液とする (JZn-1については、少量の未分解残留物が認められるが、今回の指定10成分に関しては残留物中の含有量は無視できる)。

定量方法: 原則として、ICP-AESで測定するが、K₂O等一部成分が分析できない場合は、AAS等ほかの方法による。なお、いずれの方法、いずれの成分についても他成分の妨害については十分注意し、妨害が無視できない場合は、適切な妨害抑制操作を行う。

検量線の作成方法: 純試薬による単元素ごとの検量線でもよいが、測定条件の選定方法や成分によっては正確な結果が得られない場合がある。この際には、試料溶液を希釈したり、検量線用の溶液にも試料中の濃度と同程度のAl、Fe、Mn、Ca、Mg等を添加するなどの妨害抑制操作を実施する。

3・2 共同分析結果

試料の前処理は、全機関ほぼ3・1に示した方法で行われた。定量方法は、大部分がICP-AESであったが、Na₂O、

Table 2 Analytical results and statistical analysis (each value is given in % without *n*)

	All data										After statistical analysis			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Average	Median	SD	U95
JKu-1														
TiO ₂	0.010	0.013	0.014	0.014	0.015	0.013	0.016	0.014	0.013	0.013	0.013	0.013	0.001	0.001
Al ₂ O ₃	0.30	0.31	0.29	0.25	0.28	0.31	0.27	0.34	0.29	0.28	0.29	0.29	0.01	0.01
MnO	0.60	0.59	0.59	0.60	0.62	0.63	0.58	0.62	0.58	0.59	0.60	0.59	0.01	0.01
MgO	2.23	2.20	2.06	2.07	2.16	2.06	2.01	2.19	2.18	2.11	2.13	2.14	0.05	0.05
CaO	23.5	23.7	23.7	23.3	24.0	23.5	23.5	23.7	23.5	23.4	23.6	23.5	0.1	0.1
Na ₂ O	0.049	0.062	0.057	0.051	0.046	0.076	0.057	0.054	0.050	0.050	0.055	0.052	0.006	0.003
K ₂ O	0.017	0.019	0.016	0.014	0.018	0.014	0.024	0.015	0.015	0.013	0.016	0.015	0.002	0.001
T-Fe	17.5	17.5	17.5	17.0	17.3	17.9	17.4	17.4	17.5	17.4	17.4	17.4	0.2	0.1
Cu	3.68	3.75	3.79	3.65	3.90	4.01	3.70	3.81	3.77	3.70	3.77	3.76	0.08	0.05
Zn	0.0705	0.0689	0.0685	0.0644	0.0666	0.0590	0.0665	0.0665	0.0699	0.0694	0.0670	0.0675	0.0034	0.0024
JZn-1														
TiO ₂	0.20	0.21	0.19	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	6.35	6.31	6.30	6.22	6.23	6.54	6.30	6.34	6.31	6.38	6.33	6.31	0.09	0.06
MnO	1.51	1.50	1.50	1.48	1.50	1.62	1.49	1.53	1.49	1.49	1.51	1.50	0.04	0.03
MgO	2.07	1.99	1.88	1.89	1.97	1.87	1.95	1.98	1.97	1.94	1.95	1.96	0.06	0.04
CaO	18.1	18.2	18.0	17.9	18.2	18.0	18.4	18.1	18.1	18.2	18.1	18.1	0.1	0.1
Na ₂ O	0.45	0.48	0.47	0.43	0.43	0.56	0.47	0.44	0.45	0.44	0.46	0.45	0.04	0.03
K ₂ O	0.82	0.89	0.82	0.80	0.77	1.08	0.79	0.85	0.85	0.80	0.78	0.82	0.25	0.18
T-Fe	11.9	11.7	11.8	11.5	11.7	12.3	11.7	11.7	11.8	11.8	11.8	11.8	0.2	0.2
Zn	2.23	2.24	2.26	2.20	2.22	2.23	2.21	2.24	2.22	2.21	2.22	2.22	0.02	0.01
Pb	0.159	0.166	0.162	0.157	0.164	0.170	0.164	0.158	0.161	0.158	0.162	0.162	0.004	0.003

AJ: Laboratory No. (randomly adapted). Each data is average of two determination values. *Italic*: Rejected data by the difference of the reported two determination values was greater than 2σ or clearly lower value than others. **Bold**: Rejected data by robust method whose z-scores were greater than 2 (This rejection was applied after the *Iteric* rejection). SD: Standard deviation; U95: 95% confidence limits; *n*: Number of adopted data

K₂OについてはAASも多く用いられた。また、CaO、T-Feは高濃度であるため、滴定法を用いたところもあった。報告された定量方法の一覧をTable 1に示した。

妨害抑制手法については、ICP-AESでのCaO、MgOの測定にYを内標準とした、AASでのNa₂O、K₂Oの測定にSrを添加したとの報告が各1機関からあった。AASでのNa₂O、K₂Oの測定においては、干渉抑制剤の有無により結果に影響を与えることが危うされたため、当所において、干渉抑制剤を添加しない場合と、一般に用いられているLa、Srを添加した場合とで比較実験を行ったが、いずれの結果も同じで有意差は見いだせなかった。また、フレーム光度法は1機関から報告があり、JCu-1のK₂Oでほかと比べて明らかに高い値となっていたため、AAS同様干渉抑制剤の有無による比較を行ったところ、無添加の場合は明らかに高い値になった。そのため、この段階でこの値を異常値として棄却することも考えたが、同じフレーム光度法を用いた他の成分の値は他機関と差がないこと、及びこの値は他と比べて明らかに高く、後述する統計処理で容易に棄却できると判断されたことから、この段階での選別は行わなかった。

その他、今回はデータ数が少ないこともあり、方法による明確な違いは見いだせなかった。したがって、報告された全データを後述する統計的評価にかけた。

3.3 統計的評価

認証値の決定には共同実験で報告された値から、異常値の選別・棄却が必要となるが、今回は日本分析化学会で作製された「金属成分分析用土壌標準物質」の開発の際に用いられた手法³⁾を参考にして、各機関から報告された二つの値の平均値を用いて、ロバスト法により棄却検定を行った。Table 2に各機関からの平均値の全データ及び全体の平均値、標準偏差等を示した（機関ナンバーはランダムに付与した）。

ロバスト法による棄却検定の前に、幾つかの値については繰り返し測定における二つの値の差が非常に大きいものが報告されており、そのような精度が悪いと思われる値を用いるのは好ましくないとの判断から、第一段階として、二つの報告値の差が大きいものを除外する作業を行った。

除外方法は、外部8機関からの二つの報告値及び当所内の二つの値の計18個の値を用いて標準偏差(σ)を算出し、二つの値の差が 2σ を超えるものを除外した。除外された値はTable 2に斜体で示した。これにより実際に除外された値は、二つの値の差が 3σ 近い、それ以上であった（最大 4.6σ ）。また、これと同時に、ほかと比べて常識的に明らかに異なる値（同じくTable 2に斜体で示したE機関のJZn-1のK₂O）も除外した。

上記の第一段階の除外後、ロバスト法による検定を行

Table 3 Provisional certified values (%)

	JCu-1	JZn-1
TiO ₂	0.013 ± 0.001	0.20 ± 0.01
Al ₂ O ₃	0.29 ± 0.01	6.32 ± 0.02
MnO	0.59 ± 0.01	1.49 ± 0.01
MgO	2.13 ± 0.05	1.94 ± 0.04
CaO	23.5 ± 0.1	18.1 ± 0.1
Na ₂ O	0.052 ± 0.003	0.45 ± 0.01
K ₂ O	0.015 ± 0.001	0.83 ± 0.03
T-Fe	17.5 ± 0.1	11.8 ± 0.1
Cu	3.73 ± 0.05	
Zn	0.0679 ± 0.0015	2.22 ± 0.01
Pb		0.161 ± 0.002

Uncertainty is 95% confidence limits.

い、zスコアが2以上のデータを除外した（Table 2に太字で示した）。残ったデータについて、計算した統計諸量をTable 2に示した。今回は報告された値が比較的そろっており、例えばJZn-1のCaOのように、ICP-AESやAASで通常考えられる分析誤差に収まる範囲の値でも棄却対象になることがあった。認証値の設定に当たっては、統計的手法による明確な（厳密な）検定が第一ではあるが、場合によっては、統計処理により棄却対象になる値についても、十分な議論を経たうえで採用して、認証値を決定する必要があると考える。

3.4 仮認証値の決定

今回の共同実験は、参加機関が10機関とISOの基準を満たしていないこと、及び前述したように棄却検定がかなり厳しくなったこともあり、今回の結果は仮認証値とすることとし、値をTable 3に示した（不確かさは95%信頼区間）。今後、新たなデータの追加や認証値決定のための委員会等の体制を整え、正式な認証値を設定できるようにしたいと考えている。

また、参考として、今回の共同実験の対象にしなかった主な成分について、当所で分析した結果をTable 4に示した。強熱減量(LOI)に関しては、通常1000℃で恒量になるまで加熱しており、JZn-1では約2時間の強熱で恒量となったが、JCu-1では4時間でも恒量とならなかったため、1100℃で強熱した結果、約3時間で恒量となった。これは、磁硫鉄鉱、黄銅鉱等の酸化によって硫酸塩鉱物が生成し、高温で徐々に分解するためと考えられるが、詳細については現在研究中である。

4 ま と め

当所において多数の外部機関に依頼する形での共同実験は初めてであったが、認証値の設定に必要な有益な知見を得ることができた。特に異常値の棄却については、統計的手法のみを根拠とすることが対外的に基準を示しやすく分

Table 4 GSJ analytical results for other components

	JCu-1		JZn-1		Method	
(%)						
SiO ₂	28.68		43.95		Grav.	
P ₂ O ₅	<0.005		<0.005		Photo.	
H ₂ O ⁺	1.00		1.71		Grav.	
H ₂ O ⁻	0.54		0.61		Grav.	
LOI	15.37		6.61	6.58	Grav.	Grav.
T-C	3.06		1.28		IR	
T-S	7.00	7.02	1.30	1.27	IR	ICP-AES
(µg/g)						
As	173		99		AAS	
Ba	3.5	3.9	208	207	ICP-AES	ICP-AES
Cd	3.6	3.1	114	121	AAS	ICP-AES
Co	324	324	24	24	AAS	ICP-AES
Cr	10	7	21	20	AAS	ICP-AES
Cu			29	20	AAS	ICP-AES
Li	2.9	3.0	19.5	21.6	AAS	ICP-AES
Ni	425	407	6	11	AAS	ICP-AES
Pb	4				AAS	
Rb	1.9		42		FE	
Sb	3.8		31		AAS	
Sr	75	78	358	357	ICP-AES	ICP-AES
V	9		24		ICP-AES	

LOI: Loss of ignition. JCu-1 1100°C, JZn-1 1000°C; Grav.: gravimetry; IR: combustion infrared absorption spectrometry

かりやすいが、場合によっては委員会等によりそのみに
よらない方式の必要性も痛感した。今回の結果を踏まえ、
当所においても、今後発行する地球化学標準物質について
は ISO に準拠した認証標準物質とするよう、可能な限り
速やかに体制を整えたいと考えている。

最後に、今回の共同実験に協力いただいた機関名 (五十音順)
を列挙し謝辞に代えさせていただきます。ご協力に心より感謝申
上げます。

(株)大館分析技術センター, 川重テクノサービス(株), (株)ク
リタス環境分析センター, (株)島津テクノリサーチ, 住友金属テ
クノロジー(株)鹿島事業部, (株)日鉄テクノリサーチ, (株)三井
化学分析センター, 三菱マテリアル資源開発(株)環境技術センタ
ー。

文 献

- 1) J. S. Kane, P. J. Potts: *Geostandards Newsletter*, **23**, 209 (1999).
- 2) ISO Guide 35 (1989): Certification of reference materials—General and statistical principles; 対応 JIS, JIS Q 0035, 標準物質の認証—一般的及び統計学的原則 (1997).
- 3) 山崎慎一, 平井昭司, 西川雅高, 高田芳矩, 鶴田 暁, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 269 (2002).