

地質調査所作製の岩石標準試料の均質性

寺島 滋* 岡井貴司* 安藤 厚** 伊藤司郎*

TERASHIMA, S., OKAI, T., ANDO, A. and ITOH, S. (1990) Homogeneity tests for twenty-four GSJ rock reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 41 (3), p.129-138.

Abstract : In order to examine homogeneity, six major components (T-Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O and K₂O), and seven minor elements (Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Sr and Zn) for twenty-four GSJ (Geological Survey of Japan) rock reference samples were analyzed by atomic absorption spectrometry after dissolving the sample with HClO₄, HNO₃ and HF. The large variance more than analytical error that appeared in the data of the repeated analysis is considered to be due to heterogeneity which might be originated in uncomplete sample preparation.

Such heterogeneity was found on the determination of MgO in the reference limestone sample JLS-1. Slight heterogeneities were also detected in the analyses of several major components in four reference samples (JA-2, JLS-1, JSI-1 and JSI-2). All major components for other twenty reference samples are likely to be distributed homogeneously among the bottles of the sample.

In the samples with the large variance of major components, some minor elements of the same sample are also variant. However, for the homogeneous samples confirmed by the major component distribution, the analytical data show homogeneous distribution of minor elements. These discrepant analytical results on major or minor constituents appeared mainly in the analyses of the samples from different bottle of different split number.

It has been well-known that the collaborative analyses of rock reference samples reveal a wide variation in values reported from the participated laboratories and analysts. The analytical errors originated from heterogeneous distribution of some constituents in the present study are less than or similar to those of analytical data reported recently from collaborating laboratories.

1. 緒 言

化学組成が明らかな標準試料は、新しい分析方法の開発や日常分析における精度の確認など定量分析を実施する際の比較対象試料としてきわめて利用価値の高いものである。標準試料における均質性の確保は最も重要な課題であり、岩石標準試料の均質性に関しては最初の国際的な共通分析試料としてG-1(花崗岩)、W-1(輝緑岩)が米国地質調査所から発行されて以来多くの研究者によって検討されており、いくつかの問題点と歴史的経過はすでに報告されている(安藤, 1978)。特に重要な研究例としてTUREK *et al.* (1978)の報告を紹介すると、彼らは同一岩石(花崗閃緑岩)について、一つはそのまま粉碎し、他方は1750°Cで加熱溶解して均一なガラス状態とした後に粉碎して共通分析試料を作製した。この2試

料について分析方法(ふっ化水素酸+過塩素酸分解後原子吸光法で測定)を指定し、世界の35研究所でT-Fe₂O₃(全鉄)、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂Oの定量を行った。その結果、T-Fe₂O₃を除いて原岩石試料とガラス試料では分析データのばらつきに有意差は認められなかった。このことは、種々の鉱物から成る岩石試料でも良好な条件下で粉碎・混合が実施されれば試料の均質性は保障されることを示している。

日本地質調査所(GSJ)では、1967年に岩石標準試料JG-1(花崗閃緑岩; ANDO, 1967)を発行して以来、1989年までに“火成岩シリーズ”17試料、“堆積岩シリーズ”9試料の計26試料を作製・発行した。しかし、これら試料の均質性についての系統的な検討はなされていない。本研究では、すでに在庫のなくなったJG-1、JB-1を除く24試料について分析誤差をできるだけ小さくした方法によってT-Fe₂O₃、MnO、MgO、CaO、Na₂O、K₂Oを

* 地殻化学部 ** 元地殻化学部

第1表 地質調査所から発行された岩石標準試料

Table 1 List of twenty-four GSJ rock reference samples with some processing conditions.

Sample name	Description	Issued year	Quantity recovered (kg)	Number of bottle	Number of grinding batch (each quantity, kg)	Mass ratio (ball/sample)	Quality of ball	Grinding time (h)
"Igneous rock series"								
JA-1	Andesite	1982	86	813	2 (50, 45)	1	JA-1	100
JA-2	Andesite	1985	118.2	1042	3 (40, 40, 40)	1	JA-2	100
JA-3	Andesite	1986	83.4	790	1 (84)	1	JA-3	70
JB-1a	Basalt	1984	77.6	704	2 (56, 48)	1	JB-1a	70
JB-2	Basalt	1982	117	1125	2 (60, 63)	1	JB-2	70
JB-3	Basalt	1983	132	1285	3 (40, 50, 45)	1	JB-3	70
JF-1	Feldspar	1985	154.8	1489	2 (80, 75)	1	Flint	60
JF-2	Feldspar	1986	100	999	2 (50, 50)	1	Flint	60
JG-1a	Granodiorite	1984	129	1199	2 (67, 63)	1	JG-1a	100
JG-2	Granite	1985	112.6	1073	2 (60, 57)	1	JG-2	100
JG-3	Granodiorite	1986	132.6	1340	3 (47, 40, 45)	1	JG-3	100
JGb-1	Gabbro	1983	110	961	3 (42, 36, 32)	1	JGb-1	60
JP-1	Peridotite	1984	116	954	3 (60, 50, 38)	1	JP-1	100
JR-1	Rhyolite	1982	127	1247	2 (60, 67)	1	Flint & JR-1	60
JR-2	Rhyolite	1983	94.5	1000	2 (60, 35)	1	Flint	60
"Sedimentary rock series"								
JCh-1	Chert	1989	41	407	2 (20, 21)	2.5	Chert	70
JDo-1	Dolomite	1987	115	1073	2 (60, 60)	1	Flint & JDo-1	100
JLk-1	Lake sediment	1987	75	925	2 (45, 30)	1	Flint	24
JLs-1	Limestone	1987	95	938	2 (45, 50)	1	Flint & JLs-1	100
JSd-1	Stream sediment	1988	65.2	720	2 (45, 22)	1	Flint & JG-1a	70
JSd-2	Stream sediment	1989	57	601	1 (57)	1	Flint	70
JSd-3	Stream sediment	1989	64	598	1 (64)	1	Flint	70
JSI-1	Slate	1988	105.4	1107	3 (35, 35, 36)	2	Flint	70
JSI-2	Slate	1989	109.4	1167	3 (34, 35, 40)	2	Flint	70

定量した結果、一部試料中のいくつかの成分に関して試料の不均質によると判断されるデータのばらつきが認められた。そこで、微量成分分析における不均質の影響や、不均質が生じた原因等について検討したのでその結果を報告する。

2. 標準試料の作製方法

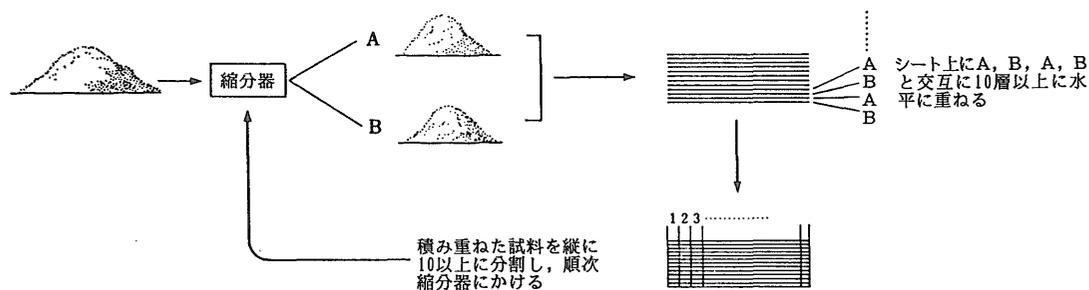
2.1 粉砕方法

日本地質調査所で最初に作製された JG-1, JB-1 などは、同一岩石で作製した鉢とキネで粗粉砕を行い、更にポーセライン製のポットミルで粉砕と混合を行った後に均質化する方法が用いられた (ANDO, 1967; KURASAWA, 1968; 安藤, 1984)。この方法は粉砕機からのコンタミネーションがほとんどないすぐれた方法であるが、効率に難点がある。そこで、その後の 24 試料に関しては、コンタミネーションが少なく、かつ多量の試料が効率良く粉砕できる大型のボールミルを使用する方法を用いる

ことにした。試料作製時における各種条件の詳細は第 1 表にまとめて示した。粉砕方法の概要は次の通りである。

原岩石を必要に応じて大型ハンマーで 5-10 cm の塊にした後、ジョークラッシャー (Retsch type BB 2/A) で 1-2 cm まで粗砕する。この 20-84 kg をハイアルミナセラミックス内張りの大型ボールミル (内容積 22l) に入れ、ボールとしては非粉砕岩と同一岩の鶏卵大からこぶし大の塊又はフリントボール等を使用して 24-100 時間静かに回転させる。このボールミルによる粉砕操作を 1-3 回行って 40-150 kg の原粉体を得る (第 1 表)。

第 1 表の試料のいくつかはジョークラッシャーによる粗砕を行わなかったが、そのうち JA-1 と JB-2 は石臼で、JR-1 はハンマーで粗砕し、JF-1, JR-2, JLk-1, JSd-1, JSd-2, JSd-3 は粒状又は泥質の原岩をそのままボールミルに入れ粉砕した。また、JCh-1, JSI-1 については最初ボール/試料の重量比を 1 として粉砕したが、必要量の微細試料が得られなかったため、ボール量を第 1 表の



第1図 岩石標準試料における均質化方法概念図

Fig.1 Outline of the homogenizing procedures for GSJ rock reference samples (after ANDO, 1984).

ように増加させて粉碎した。なお、JCh-1 の粉碎ではチャート内張りのボールミルを使用した。

2.2 均質化方法

1-3 回の粉碎操作によって得られた原粉体を、100 メッシュのステンレス製のふるい (JA-2, JG-1a, JP-1, JCh-1, JSI-2 については 60 メッシュ) を通過させた後、第1図に示した方法で均質化する。すなわち原粉体を縮分器 (ステンレス製) により A, B に分割した後、シート上に A, B, A, B, ……と交互に 10 層以上に水平に重ねた後、垂直に 10 以上に分割する。これを再び縮分器にかけて A', B' とし、更に A, B の場合と同様に積層と垂直分割を繰り返し、縮分し、A'', B'' を得る。そして A'', B'' についても A, B と同じく水平に積層した後、全体を 10 部に分け、分割番号 (split no.) 1-10 を付ける。それぞれについて良く混合した後、約 100 g ずつをガラス容器に詰め、位置番号 (position no.) を付ける。なお、いずれの試料に関しても上記の均質化とびん詰め操作は日本サンプルプラント(株)に依頼して実施した。

3. 分析方法

本研究に関連する各成分の分析方法の詳細はすでに公表されている (寺島, 1970, 1971; 今井, 1987) が、試料の均質性の検討を目的とする場合は誤差の原因となる試料溶液の分取や共存成分との分離操作はさけることがのぞましい。そこで本研究では上記方法の一部を改訂した下記の方法を用いることにした。

3.1 原子吸光法 (AAS 法) による主成分の分析方法

粉末試料 0.1 g を正しく白金ざらにはかり取り、過塩素酸 2 ml, 硝酸 3 ml, ふっ化水素酸 5 ml を加え、約 200°C の砂浴上で蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 2.5 ml と水約 5 ml を加えて加温溶解し、冷却後メスフラスコ (50 ml) に移し入れる。ストロンチウム溶液 (塩化ストロンチウム 6 水塩を水に溶かし、Sr ≒ 40 mg/ml の溶液と

する) 5 ml を加えた後水で定容とし、試料溶液とする。

測定に用いた分析装置は日本ジャーレルアッシュ製 AA-781 型であり、フレームは空気-アセチレンを、分析波長は、Fe 248.3 nm, Mn 279.5 nm, Mg 285.2 又は 202.6 nm, Ca 422.7 又は 239.9 nm, Na 589.0 又は 330.2 nm, K 766.5 又は 404.4 nm を使用した。

3.2 誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES 法) による主成分の分析方法

粉末試料 0.1 g を正しくテフロンピーカにはかり取り、過塩素酸 3 ml, 硝酸 2 ml, ふっ化水素酸 5 ml を加え、約 200°C の砂浴上で加熱分解し、蒸発乾固する。塩酸 (1+1) 6 ml を加えて加温溶解し、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で定容とし、試料溶液とする。

使用した分析装置はセイコー電子工業製の SPS-1200 型であり、分析波長は Mg 279.5 nm, Ca 317.9 nm である。

3.3 AAS 法による微量成分の分析方法

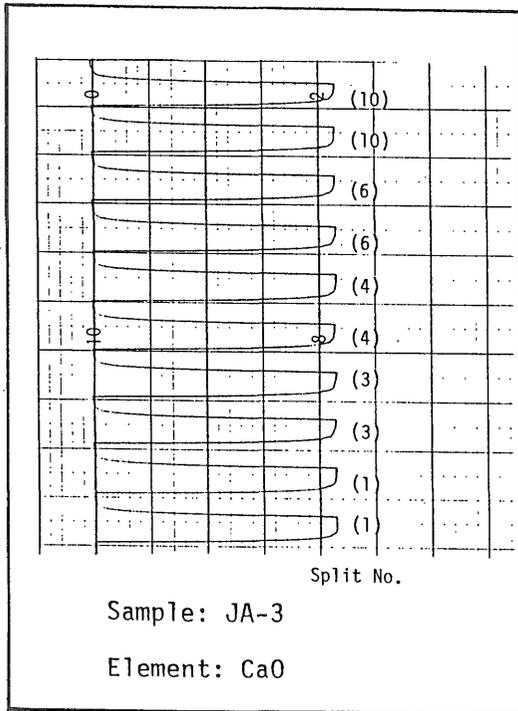
粉末試料 0.5 g を正しく白金ざらにはかり取り、過塩素酸 3 ml, 硝酸 5 ml, ふっ化水素酸 8 ml を加え、約 200°C の砂浴上で分解し、蒸発乾固とする。塩酸 (1+1) 2.5 ml と水約 5 ml を加えて加温溶解し、メスフラスコ (25 ml) に移し入れ、水で定容とし、試料溶液とする。

用いた分析装置は 3.1 と同じであり、Sr は亜酸化窒素-アセチレンフレーム、Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Zn は空気-アセチレンフレームで測定した。また使用した分析波長はいずれも最高感度の得られる波長である。

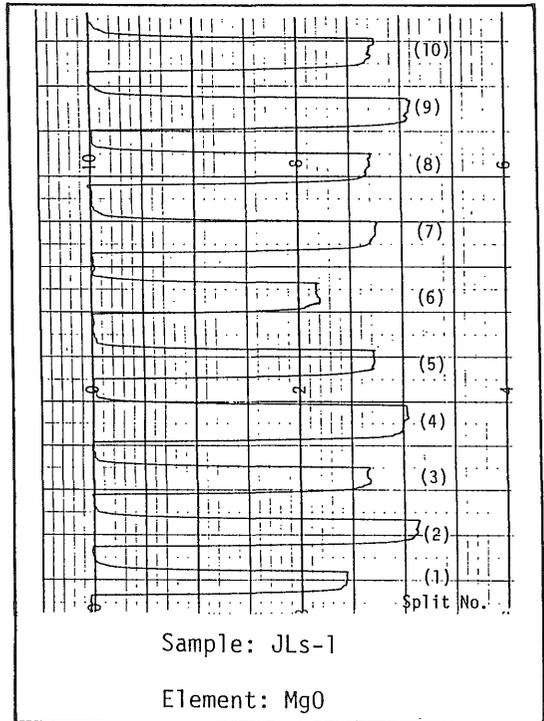
4. 分析結果と考察

4.1 AAS 法と ICP-AES 法の比較

第1表に示した岩石標準試料のうち、JG-1 と JB-1 を除く 24 試料について split no. の異なる 5 本又は 10 本 (JLs-1 のみ) の試料を抜き取り、合計 125 本の試料について 3.1 で述べた AAS 法により T-Fe₂O₃, MnO, MgO,



第2図 試料に不均質の認められない例としての JA-3 中の CaO の定量における記録紙
 Fig. 2 Recorder traces showing homogeneous distribution of CaO in JA-3.



第3図 試料に明らかな不均質が認められる例としての JLs-1 中の MgO の定量における記録紙
 Fig. 3 Recorder traces showing apparently heterogeneous distribution of MgO in JLs-1.

CaO, Na₂O, K₂O を定量して各試料の均質性を検討した。その結果、大部分の試料については不均質は認められなかったが、いくつかの試料については試料の不均質に由来すると思われるデータのばらつきが認められた。参考までに、ばらつきの認められない測定結果の一例を第2図に、ばらつきの存在する例を第3, 4図に示した。

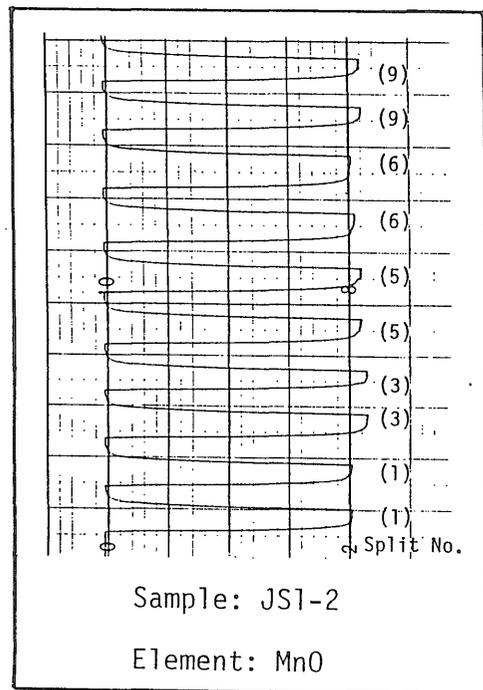
上記のばらつきの原因が用いた分析方法独特のものでないことを確認するため ICP-AES 法による分析を行うことにし、試料としては分析データのばらつきが大きかった JA-2 と JLs-1 を選び、3.2 の方法で JA-2 中の MgO と CaO, JLs-1 中の MgO を定量し、その結果を AAS 法の値と比較して第2表に示した。いずれの試料についても AAS 法と ICP-AES 法のデータは良好な一致を示しており、これら試料の split/position 番号のちがいによるデータのばらつきは試料の不均質に由来すると判断される。

4.2 分散分析検定と変動係数

第3, 4図や第2表の結果のように明らかに試料の不均質が原因と判断されるばらつきは別として、分析誤差

と試料の不均質のいずれに原因があるかの判定が困難な場合の判断基準の一つとして分散分析検定を実施することにした。いずれの成分についても同一の split/position (以下同一びんと言う) について2個以上、同一試料については10個以上の分析データをもとにして分散分析を行い、F値が危険率5%の臨界値を越える場合に有意差があるとしてそのF値に星印を付けて表示することにし、結果の一例として JA-2 の場合を第3表に示した。この表からわかるように、JA-2 中の主成分では MgO, CaO, K₂O が、微量成分では Cu, Li, Ni, Rb, Zn について有意差が認められた。

しかしながら、分散分析検定の結果のみで試料の均質性を議論すると JA-2 中の CaO, K₂O のように変動係数では1%程度のばらつきでも試料に不均質があるということになってしまい、4.6で述べる共同分析における分析誤差を考慮すると必ずしも実用的な指標とは言えない。そこで、本研究では分散分析検定の結果で有意差があり、しかも変動係数が2%を越える場合に試料に不均質があると判断することにした。



第4図 試料にわずかな不均質が認められる例としての JSI-2 中の MnO の定量における記録紙
 Fig. 4 Recorder traces showing slightly heterogeneous distribution of MnO in JSI-2.

4.3 主成分分析による均質性の検討

“火成岩シリーズ” 15 試料中の主成分について得られた分析データをもとに平均値と標準偏差を計算した結果を第4表に示した。またこれらのすべてについて 4.2 で述べた分散分析検定を実施した結果、JA-2 中の MgO, CaO, K₂O 以外では JP-1 中の CaO に関して有意差が認められた。しかし、他の試料ではいずれの成分についても F 値が危険率 5% の臨界値を越えることはなかったので、F 値の表示は省略した。

“堆積岩シリーズ” 9 試料については、分析データ数が多いものがあるが、上記と同様な検討を行った結果、JLs-1 中の MnO, MgO, Na₂O, JSd-1 中の T-Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, JSI-1 中の CaO, K₂O 及び JSI-2 中の T-Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O について F 値が危険率 5% の臨界値を越えた (第5表)。

上記の分散分析の結果では有意差があり、しかも変動係数が 2% を越える成分は JA-2 中の MgO, JLs-1 中の MnO, MgO, Na₂O, JSI-1 中の CaO, JSI-2 中の MnO と CaO であり、これらについては試料に不均質があると判断される。

第2表 MgO と CaO の分析における AAS 法と ICP-AES 法の比較

Table 2 Comparison of the results for MgO and CaO by atomic absorption (AAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Sample (Split/Position)	MgO (%)	
	AAS*	ICP-AES*
JA-2 (1/100)	7.28	7.30
(3/ 75)	7.82	7.80
(5/ 97)	7.66	7.69
(7/ 99)	7.99	8.00
(10/78)	7.26	7.27
Avg.	7.60	7.61
JLs-1 (1/ 70)	0.56	0.55
(2/ 71)	0.71	0.71
(3/ 93)	0.60	0.60
(4/ 48)	0.69	0.69
(5/ 4)	0.61	0.60
(6/ 41)	0.50	0.49
(7/ 35)	0.62	0.61
(8/ 37)	0.61	0.61
(9/ 76)	0.71	0.69
(10/35)	0.61	0.59
Avg.	0.62	0.61

Sample (Split/Position)	CaO (%)	
	AAS*	ICP-AES*
JA-2 (1/100)	6.23	6.20
(3/ 75)	6.35	6.34
(5/ 97)	6.33	6.33
(7/ 99)	6.31	6.28
(10/78)	6.21	6.20
Avg.	6.29	6.27

* Average value of two to ten determinations for each bottle.

4.4 微量成分分析における不均質の影響

微量成分分析における試料の不均質の影響を検討するため、主成分分析において不均質がなかった 5 試料 (JA-1, JB-3, JG-1a, JG-3, JSd-3) と F 値に有意差が認められた 3 試料 (JA-2, JSd-1, JSI-2) を選び、3.3 の操作によって微量成分 7 元素を定量し、平均値と標準偏差を算出した (第6表)。またすべての試料、成分について分散分析検定を実施した結果、主成分分析で試料に不均質がなかった 5 試料では F 値に有意差は認められなかった。しかし、他の 3 試料のうち JA-2 では Cu, Li, Ni, Rb, Zn に、JSd-1 では Li, Pb, Zn に、JSI-2 では Cu, Li, Ni, Sr, Zn について F 値に有意差が認められた (第6表)。

第3表 JA-2 中各成分の分析値と分散分析検定の結果
Table 3 Homogeneity tests for reference sample JA-2.

Sample (Split/Position)	T-Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
JA-2 (1/100)	6.27, 6.31	0.106, 0.108	7.26, 7.29	6.20, 6.26	3.09, 3.12	1.82, 1.84
(3/ 75)	6.30, 6.32	0.108, 0.108	7.84, 7.80	6.37, 6.33	3.02, 3.06	1.79, 1.77
(5/ 97)	6.34, 6.32	0.107, 0.109	7.68, 7.64	6.35, 6.31	3.07, 3.03	1.80, 1.79
(7/ 99)	6.33, 6.37	0.108, 0.108	8.05, 7.92	6.29, 6.33	3.02, 3.04	1.78, 1.76
(10/ 78)	6.31, 6.27	0.108, 0.106	7.27, 7.24	6.23, 6.19	3.11, 3.07	1.82, 1.82
\bar{X}	6.31	0.108	7.60	6.29	3.06	1.80
S	0.03	0.001	0.32	0.06	0.03	0.02
F	2.43	0.50	97.00*	7.76*	3.51	10.08*

	Cu (ppm)	Li (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zn (ppm)
JA-2 (1/100)	28.8, 29.6	28.8, 28.8	133, 133	19.5, 19.3	70.3, 70.3	252, 256	65.3, 63.7
(3/ 75)	28.3, 28.8	28.0, 27.8	145, 146	19.5, 18.8	67.6, 67.2	248, 254	62.1, 62.5
(5/ 97)	29.1, 29.3	29.0, 28.6	144, 144	19.0, 19.7	67.2, 66.8	252, 250	61.7, 62.1
(7/ 99)	29.3, 28.8	28.8, 28.8	150, 150	19.0, 19.3	66.3, 66.8	254, 248	61.7, 60.5
(10/ 78)	27.0, 26.7	29.2, 29.4	137, 137	19.3, 19.5	68.5, 69.0	254, 252	63.7, 63.3
\bar{X}	28.6	28.7	142	19.3	68.0	252	62.7
S	1.0	0.5	6	0.3	1.5	3	1.4
F	15.68*	21.42*	931*	0.29	56.8*	0.42	8.07*

\bar{X} : Average value of ten determinations. S : Standard deviation. F : Values tested at $F_{0.95}(4, 5) = 5.19$, and starred values mean that exceed the allowable value.

上記の結果と変動係数の値によれば、JA-2 中の Cu, Ni, Rb, Zn, JSd-1 中の Pb, Zn, JSI-2 中の Cu, Ni, Sr については試料の不均質が存在すると判断される。またこの結果は、主成分について不均質が存在する場合は微量成分にも存在し、逆に主成分に不均質がなければ微量成分でも認められない場合が多いことを示唆している。

4.5 岩石標準試料における不均質の原因

岩石標準試料における不均質の原因を検討する場合、同一びん内及び同一 split 内におけるばらつきの特徴をも明らかにする必要がある。同一びんにおけるばらつきの程度は第3表からわかる。すなわち試料に不均質が認められる成分について同一びんのデータのばらつきと split no. のちがいでよるデータのばらつきを比較すると同一びんにおけるデータのばらつきが小さく、この傾向は他の試料についても同様であった。

同一 split で position no. が異なる場合の影響を調べるため、不均質が認められた JA-2, JLS-1, JSI-2 について合計 35 本の試料を抜き取っていくつかの成分を分析し、その平均値と標準偏差を第7表に示した。これらの値から変動係数を求めるといずれも 2% 以下であり、また分散分析検定の結果においても有意差は認められなかった。従って試料の不均質は主として split 間の組成のちがいに起因していることになる。

split 間の組成がちがう原因としては、試料の均質化操

作におけるコンタミネーションの可能性もあるが、JA-2 の分析結果(第3表)によれば、MgO, CaO, Ni 等の値が相対的に高い split/position 番号の試料では Na₂O, K₂O, Rb 等が低い傾向があり、特定成分のコンタミネーションとは考えられない。他方、原岩石の組成に不均質があっても、それが粉碎、均質化の操作で解消されればデータのばらつきは存在しないはずである。これらのことから、本研究において認められた岩石標準試料の不均質の原因は、原岩石に不均質があつて 1-3 回の粉碎操作で作製された原粉体の組成に差が生じ、これが 2.2 で述べた操作で完全に均質化されなかったことによると考えられる。

試料の不均質をさける方法としては、できるだけ均質な原岩石を入手すること及び可能であれば 1 度の粉碎操作で約 100 kg の粉体が得られる大容量のボールミルを使用すること、均質化操作が終了した時点で均質性をチェックし、不均質があつたら更に均質化操作を繰り返す等が考えられる。

4.6 試料の不均質と共同分析における分析誤差

試料の不均質の影響が共同分析における分析誤差にどの程度反映されるかを明らかにするため、次の検討を行った。不均質が認められた試料として JA-2 と JLS-1 を、不均質のなかったものとして Jk-1 を選び、本研究で主成分を分析した結果の平均値、標準偏差、変動係数

第4表 主成分分析による“火成岩シリーズ”15試料の均質性の検討結果

Table 4 Homogeneity tests for major elements in fifteen GSJ rock reference samples, "Igneous rock series".

Sample (Split/Position)	T. Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	
JA-1 (1/6, 3/3, 5/6, 7/6, 10/6)	{ \bar{X}	7.03	0.16	1.55	5.65	3.87	0.80
	{ S	0.05	0.00	0.01	0.04	0.03	0.01
JA-2 (1/100, 3/75, 5/97, 7/99, 10/78)	{ \bar{X}	6.31	0.108	7.60	6.29	3.06	1.80
	{ S	0.03	0.001	0.32	0.06	0.03	0.02
	{ F	2.43	0.50	97.00*	7.76*	3.51	10.08*
JA-3 (1/64, 3/28, 4/60, 6/56, 10/75)	{ \bar{X}	6.59	0.106	3.65	6.28	3.17	1.43
	{ S	0.03	0.000	0.03	0.03	0.03	0.01
JB-1a (1/66, 3/52, 4/65, 6/21, 10/4)	{ \bar{X}	9.10	0.147	7.75	9.23	2.74	1.46
	{ S	0.06	0.001	0.05	0.04	0.02	0.01
JB-2 (1/6, 3/3, 5/6, 7/6, 9/6)	{ \bar{X}	14.36	0.22	4.63	9.75	2.03	0.42
	{ S	0.12	0.00	0.03	0.08	0.02	0.00
JB-3 (1/39, 3/39, 5/74, 7/67, 9/44)	{ \bar{X}	11.99	0.18	5.21	9.73	2.75	0.80
	{ S	0.10	0.00	0.03	0.05	0.03	0.01
JF-1 (2/100, 4/129, 6/96, 8/55, 10/69)	{ \bar{X}	0.08	0.001	0.006	0.93	3.35	10.06
	{ S	0.00	0.000	0.000	0.00	0.02	0.07
JF-2 (1/38, 3/27, 5/62, 6/59, 9/85)	{ \bar{X}	0.06	0.001	0.003	0.09	2.46	13.10
	{ S	0.00	0.000	0.000	0.00	0.02	0.07
JG-1a (1/49, 2/16, 4/27, 6/2, 8/48)	{ \bar{X}	2.05	0.060	0.69	2.13	3.41	4.04
	{ S	0.02	0.001	0.01	0.01	0.02	0.02
JG-2 (1/27, 3/62, 5/83, 7/55, 10/105)	{ \bar{X}	0.96	0.017	0.035	0.68	3.54	4.79
	{ S	0.02	0.000	0.000	0.01	0.03	0.02
JG-3 (1/118, 3/84, 6/38, 7/5, 10/31)	{ \bar{X}	3.73	0.072	1.79	3.76	4.03	2.63
	{ S	0.03	0.000	0.02	0.02	0.02	0.01
JGb-1 (1/55, 3/13, 5/44, 7/58, 9/29)	{ \bar{X}	15.35	0.19	7.82	11.86	1.20	0.24
	{ S	0.09	0.00	0.05	0.10	0.01	0.00
JP-1 (1/56, 3/39, 5/52, 6/9, 10/34)	{ \bar{X}	8.34	0.116	44.72	0.56	0.021	0.003
	{ S	0.06	0.001	0.27	0.01	0.001	0.000
	{ F	1.75	1.75	0.76	17.94*	0.30	0.20
JR-1 (1/6, 3/3, 5/6, 7/6, 9/6)	{ \bar{X}	0.89	0.10	0.11	0.69	4.02	4.52
	{ S	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03
JR-2 (1/22, 3/42, 5/8, 7/26, 10/19)	{ \bar{X}	0.75	0.11	0.04	0.51	4.02	4.54
	{ S	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03

\bar{X} : Average value of ten determinations for two 100 mg portions from five different split/position of samples.

S and F : See notes in Table 3.

と、他の分析者が種々の方法で分析した結果 (ANDO *et al.*, 1989) から計算した値を比較して第8表に示した。

まず、試料に不均質のなかった JLk-1 の変動係数を見ると、本研究では 0.7-1.5% の範囲にあるが、文献値では 4-9% となっており、このことは試料に不均質がなくても分析者、分析方法等が異なる共同分析ではこの程度にデータがばらつくことを意味している。JA-2, JLS-1 についても MgO を除く各成分の変動係数はいずれも文献値の方が大きい。特に JLS-1 中の Na₂O, K₂O の変動係数は 137% と 100% になっているが、これは主成分として定量されるものとしては含有量が極めて低いためであり、これら成分について標準値等を設定する場合は正確度について十分な配慮がなされた分析値のみを使用すべきであろう。なお、相沢ほか (1989) は、JLS-1, JDo-1 中の Na₂O, K₂O の定量において、ふっ化水素酸を用い

ないで硝酸-過塩素酸のみで試料を分解すると低値が得られ、又変動係数が大きくなる原因としては実験環境からの汚染の影響を指摘している。

以上のように、現時点における共同分析の技術レベルでは、共通試料に若干の不均質があってもその大部分は分析誤差の範囲内に入ってしまう例が多いようである。しかしながら、分析用標準試料としては「正確な分析データを有する均質な試料」であることが重要であり、標準試料の作製はもちろん、標準値や推せん値等の設定及び日常分析における利用に当たっても試料の均質性について十分な配慮が必要と思われる。

5. 結 言

日本地質調査所の岩石標準試料 24 試料の均質性を検討するため、主成分 (T-Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂

第5表 主成分分析による“堆積岩シリーズ”9試料の均質性の検討結果

Table 5 Homogeneity tests for major components in nine GSJ rock reference samples, "Sedimentary rock series".

Sample (Split/Position)	T-Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	
JCh-1 (2/6, 3/39, 6/9, 8/32, 10/31)	\bar{X}	0.38	0.018	0.075	0.040	0.031	0.224
	S	0.01	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002
	N	20	20	20	30	30	30
JDo-1 (1/26, 3/41, 4/109, 7/3, 9/87)	\bar{X}	0.020	0.006	18.40	34.12	0.009	0.002
	S	0.000	0.000	0.10	0.20	0.000	0.000
	N	20	20	20	30	30	30
JLk-1 (1/30, 2/18, 4/25, 7/21, 9/61)	\bar{X}	6.84	0.27	1.76	0.68	1.05	2.77
	S	0.06	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02
	N	10	10	10	10	10	10
JLs-1 (1/70, 2/71, 3/93, 4/48, 5/4, 6/41, 7/35, 8/37, 9/76, 10/35)	\bar{X}	0.015	0.002	0.62	55.02	0.002	0.003
	S	0.0004	0.00006	0.06	0.20	0.0003	0.0003
	N	30	30	75	50	30	30
	F	0.37	5.69*	259.72*	1.90	5.08*	1.01
JSd-1 (2/22, 3/8, 6/22, 8/23, 10/60)	\bar{X}	5.11	0.093	1.85	3.07	2.73	2.19
	S	0.07	0.001	0.03	0.03	0.02	0.01
	N	20	20	20	20	20	20
	F	53.41*	53.37*	15.96*	3.24*	0.25	0.58
JSd-2 (1/52, 2/9, 5/26, 7/43, 10/8)	\bar{X}	11.51	0.123	2.81	3.63	2.48	1.15
	S	0.06	0.001	0.02	0.03	0.02	0.01
	N	10	10	10	10	10	10
JSd-3 (2/36, 4/4, 5/27, 8/6, 9/53)	\bar{X}	4.39	0.144	1.18	0.53	0.44	2.01
	S	0.03	0.001	0.01	0.00	0.00	0.01
	N	10	10	10	10	10	10
JSI-1 (1/33, 3/83, 6/67, 8/19, 10/86)	\bar{X}	6.84	0.062	2.48	1.43	2.20	2.85
	S	0.03	0.000	0.02	0.03	0.02	0.03
	N	10	10	10	14	10	10
	F	0.63	0.75	0.21	25.38*	0.39	6.10*
JSI-2 (1/37, 3/33, 5/19, 6/30, 9/93)	\bar{X}	6.62	0.085	2.43	1.93	1.39	2.93
	S	0.04	0.002	0.02	0.09	0.01	0.02
	N	20	20	20	20	20	20
	F	5.19*	46.80*	4.51*	169.29*	4.10*	1.04

\bar{X} : Average value of the repeated determinations. N : Number of analyses. S and F : See notes in Table 3.

第6表 微量元素分析による均質性の検討結果

Table 6 Homogeneity tests for minor elements in selected eight GSJ rock reference samples.

Sample (Split/Position)	Cu (ppm)	Li (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zn (ppm)
JA-1 (1/6, 3/3, 5/6, 7/6, 10/6)	\bar{X}	41.7	10.5	1.9	5.8	12	268
	S	0.1	0.1	0.02	0.1	0.1	2
JA-2 (1/100, 3/75, 5/97, 7/99, 10/78)	\bar{X}	28.6	28.7	142	19.3	68	252
	S	1.0	0.5	6	0.3	2	3
	F	15.68*	21.42*	931*	0.29	56.80*	0.42
JB-3 (1/39, 3/39, 5/74, 7/67, 9/44)	\bar{X}	197	7.2	38.5	5.8	13.0	404
	S	0.7	0.1	0.2	0.1	0.04	2
JG-1a (1/49, 2/16, 4/27, 6/2, 8/48)	\bar{X}	1.3	82.1	6.4	27.0	179	185
	S	0.03	0.8	0.1	0.3	1	2
JG-3 (1/118, 3/84, 6/38, 7/5, 10/31)	\bar{X}	6.0	21.7	13.0	12.3	66	368
	S	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	3
JSd-1 (2/22, 3/8, 6/22, 8/23, 10/60)	\bar{X}	22.1	24.2	6.9	14	n. d.	323
	S	0.4	0.3	0.1	0.4	n. d.	4
	F	4.35	7.69*	0.68	6.50*	n. d.	0.15
JSd-3 (2/36, 4/4, 5/27, 8/6, 9/53)	\bar{X}	426	163	19.6	82	285	60
	S	6	1	0.6	0.4	2	0.4
JSI-2 (1/37, 3/33, 5/19, 6/30, 9/93)	\bar{X}	40.8	54.9	39.0	21	n. d.	231
	S	2.4	0.3	1.4	0.5	n. d.	5
	F	297.29*	7.83*	138.88*	2.36	n. d.	6.42*

\bar{X} : Average value of ten determinations for two 500 mg portions from five different split/position of samles.
n. d. : Not determined. S and F : See notes in Table 3.

第7表 同一 split における均質性の検討結果

Table 7 Homogeneity tests among the different position in the same split for selected three reference samples.

Sample (Split/Position)		T-Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)
JA-2 (1/25, 1/52, 1/69, 1/83, 1/106)	\bar{X}	6.30	7.29	6.24
	S	0.02	0.04	0.03
(7/46, 7/63, 7/77, 7/88, 7/100)	\bar{X}	6.31	7.99	6.30
	S	0.02	0.06	0.03
JLs-1 (2/12, 2/35, 2/40, 2/70, 2/91)	\bar{X}	n. d.	0.70	n. d.
	S	n. d.	0.01	n. d.
(6/20, 6/32, 6/44, 6/66, 6/88)	\bar{X}	n. d.	0.50	n. d.
	S	n. d.	0.01	n. d.
(10/10, 10/28, 10/51, 10/68, 10/82)	\bar{X}	n. d.	0.61	n. d.
	S	n. d.	0.01	n. d.
JSI-2 (1/1, 1/23, 1/49, 1/92, 1/108)	\bar{X}	6.61	2.43	1.81
	S	0.03	0.02	0.02
(3/7, 3/31, 3/43, 3/70, 3/99)	\bar{X}	6.60	2.44	2.02
	S	0.04	0.03	0.03

\bar{X} : Average value of ten determinations for two 100 mg portions from five different position in the same split.

S and n. d. : See notes in Table 6.

第8表 試料の不均質と共同分析における分析誤差の比較

Table 8 Comparison of the analytical error for major components in selected three reference samples.

Sample	Component (%)	This study			Reference data		
		\bar{X}	S	R. S. D. (%)	\bar{X}	S	R. S. D. (%)
JA-2	T-Fe ₂ O ₃	6.31	0.03	0.5	6.23	0.24	3.9
	MnO	0.108	0.001	0.9	0.107	0.006	5.6
	MgO	7.60	0.32	4.2	7.52	0.26	3.5
	CaO	6.29	0.06	1.0	6.22	0.18	2.9
	Na ₂ O	3.06	0.03	1.0	3.09	0.10	3.2
	K ₂ O	1.80	0.02	1.1	1.80	0.05	2.8
JLs-1	T-Fe ₂ O ₃	0.015	0.0004	2.7	0.017	0.003	17.6
	MnO	0.002	0.00006	3.0	0.002	0.0005	25
	MgO	0.62	0.06	9.7	0.604	0.056	9.3
	CaO	55.02	0.20	0.4	55.25	0.425	0.8
	Na ₂ O	0.002	0.0003	15	0.027	0.037	137
	K ₂ O	0.003	0.0003	10	0.009	0.009	100
JLk-1	T-Fe ₂ O ₃	6.84	0.06	0.9	6.95	0.30	4.3
	MnO	0.270	0.002	0.7	0.265	0.017	6.4
	MgO	1.76	0.02	1.1	1.79	0.10	5.6
	CaO	0.68	0.01	1.5	0.69	0.03	4.3
	Na ₂ O	1.05	0.01	1.0	1.03	0.09	8.7
	K ₂ O	2.77	0.02	0.7	2.82	0.12	4.3

\bar{X} and S : See notes in Table 3. R. S. D. : Relative standard deviation.

Reference data from ANDO *et al.* (1989), except for JA-2 (unpublished).

O, K₂O) 及び微量成分 (Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn) の分析を行い、得られたデータについての分散分析検定と変動係数の値から次の結果を得た。

1) “火成岩シリーズ” 15 試料のうち、主成分分析で

不均質が認められたのは JA-2 中の MgO のみであった。

2) “堆積岩シリーズ” 9 試料中の主成分では、JLs-1 中の MnO, MgO, Na₂O, JSI-1 中の CaO, JSI-2 中の

MnO, CaO の合せて6成分に不均質が認められ、火成岩シリーズよりも多かった。

3) 主成分分析における試料の不均質は微量成分にも反映されており、主成分で不均質が認められた試料では微量成分にも不均質があったが、不均質のなかった試料では認められなかった。

4) 同一びん内及び同一 split 内の試料におけるデータのばらつきは小さく、不均質の原因は主として split 間の組成のちがいによると判断された。

5) 試料の不均質に起因する分析誤差は、現時点における共同分析のデータのばらつきより小さい場合が多いが、標準試料の作製はもちろん、標準値の設定や分析標準としての利用に当たっては試料の均質性を充分考慮する必要がある。

文 献

相沢省一・赤岩英夫(1989) 炭酸塩岩標準試料 JLs-1 及び JDo-1 中のアルミニウム, 鉄, ナトリウム, カリウム及びバリウム定量における試料分解の問題点. 分析化学, vol. 38, p. T113-118.

ANDO, A. (1967) A new silicate rock standard, JG-1 issued from the Geological Survey of Japan. *Geochem. Jour.* vol. 1, p.155.

安藤 厚 (1978) 標準岩石試料—1978. ぶんせき, vol. 1978, p.527-535.

————(1984) 岩石標準試料の作製. ぶんせき, vol. 1984, p.597-602.

ANDO, A., OKAI, T., INOUCHI, Y., IGARASHI, T., SUDO, S., MARUMO, K., ITOH, S. and TERASHIMA, S. (1989) JLk-1, JLs-1 and JDo-1, GSJ rock reference samples of the "Sedimentary rock series". *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 41, p.27-48.

今井 登 (1987) 誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析. 分析化学, vol. 36, p.T41-45.

KURASAWA, H. (1968) A new silicate rock standard, JB-1 issued from the Geological Survey of Japan. *Geochem. Jour.* vol. 2, p.185.

寺島 滋 (1970) ケイ酸塩の原子吸光分析における干渉とその抑制. 分析化学, vol. 19, p.1197-1203.

————(1971) ケイ酸塩中微量成分の原子吸光分析. 分析化学, vol. 20, p.321-326.

TUREK, A., RIDDLE, C. and MARZETTI, G. (1978) A collaborative study of analytical precision in the analyses of a rock powder and a fused glass powder. *Geostandards Newsletter*, vol. 2, p.129-134.

(受付: 1989年10月12日; 受理: 1989年11月28日)