

地球化学標準物質の開発と利用

— 地質試料元素分析の信頼性向上のために —

岡井 貴司

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約50年にわたり、約50種類の標準物質を発行しており、これらは地質試料の化学分析の信頼性を高める標準物質として世界中で使われている。岩石、鉱石・鉱物、土壌、底質等の地質試料は多様な元素を高濃度で含んでいるため、正確な化学分析を行うためには、主要成分の含有量が類似し、目的元素の濃度があらかじめ定められた地球化学標準物質を用いる必要がある。この論文では、世界および日本における地球化学標準物質開発のシナリオと、その後の発展および変化を述べ、試料の選択から、粉碎過程を経て、標準値の決定およびデータの公開に至る研究プロセスを述べる。

キーワード：標準物質、地球化学、化学分析、地質試料、試料粉碎

Development and utilization of geochemical reference materials

– Reliability improvement in the analysis of geological materials –

Takashi OKAI

The Geological Survey of Japan has issued about 50 reference materials over the past 50 years. They have been used all over the world to improve the reliability in chemical analysis of geological materials. Geological samples of rocks, ores, minerals, soils, sediments, etc. generally contain various elements at high concentration levels. For accurate chemical analysis, it is necessary to use geochemical reference materials that contain major components at similar levels to the samples to be analyzed and predetermined concentrations of target elements. In this paper, scenarios to develop geochemical reference materials for Japan and the rest of the world are described. Methods for selecting and grinding sample materials, the determination of reference values, and data sharing are also reported.

Keywords : Reference materials, geochemistry, chemical analysis, geological materials, sample grinding

1 地球化学標準物質とは

産総研地質調査総合センター (Geological Survey of Japan, GSJ) が行っている「地質の調査」において、元素の化学分析は、地質の特徴・成り立ち等を調べるために必要不可欠な技術の一つである。例えば、鉱物資源の利用では、鉱床の探査や成因解明、資源としての利用可能性の評価には化学分析が不可欠であるし、実際に採掘した鉱石の取引でも正確な化学分析が求められる。また、環境問題を考えても、特定の元素に汚染されているかどうか、その元素がどうやって移動してきたかの評価には化学分析が必要である。地質の調査で対象となる、岩石、鉱石・鉱物、土壌、底質等の地質試料は、多様な元素を高濃度で含んでおり、例えば岩石試料において主成分と呼ばれる比較的含有量の多い元素は、ケイ素、アルミニウム、鉄等

10 元素に及ぶ。化学分析に際しては、こうした含有量の多い成分同士が互いに影響し合うため、特定の元素を正確に化学分析するためには、他の元素からの影響を正しく見極めなくてはならない。このため、正確な化学分析には、主成分の含有量が類似し (含有量の多い元素からの影響が同程度で)、目的とする元素の濃度が決められた標準物質を用いることが有効である。こうした地質試料の正確な化学分析のための標準物質を「地球化学標準物質」と呼んでおり、地質試料の化学分析方法の開発や日常の分析の精度管理、機器分析での物差しとなる検量線の作製等、地質試料の化学分析にはなくてはならない標準物質として世界中で広く利用されている。

一般に、地質試料を化学分析する際には、塊状等の試料をさまざまな粉碎機を用いて粉末にしたものを用いる。

産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第7
Research Institute of Geology and Geoinformation, GSJ, AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan E-mail: t-okai@aist.go.jp

Original manuscript received August 26, 2015, Revisions received October 6, 2015, Accepted October 16, 2015

天然の岩石はさまざまな鉱物等の集合体であるため、試料の代表性の観点から、一定量(試料の状態により数百g~数kg程度)の試料を粉碎・均質化した粉末の一部を採取して化学分析する。地球化学標準物質も基本的に源岩石を粉碎し、粉末状にした試料をビン等に詰めて提供される(図1)。

地球化学標準物質開発の歴史は、1949年に米国地質調査所(U.S. Geological Survey, USGS)からG-1(花崗岩)、W-1(輝緑岩)が発行されたことに始まる。日本では、旧工業技術院地質調査所(GSJ)において、1964年に開発のための研究が開始され、1967年に最初の標準物質であるJG-1(花崗閃緑岩)が発行された。以降、地質調査所から産総研地質調査総合センター地質情報研究部門に引き継がれ、現在まで約50年にわたり、約50種類の試料を作製してきた(表1)。このGSJ地球化学標準物質は世界中に1万個以上が配布され、化学分析の信頼性を高める標準物質として世界的に大きな貢献をしている。

2 開発の背景・経緯

2.1 1940年代の技術的背景と開発経緯

地質試料の化学分析は、旧来、湿式法と呼ばれる、化学的に各元素(成分)を分離し、重量法や容量法、比色法等により定量する方法で行われてきた。この方法は、適切に分析された際の正確さは非常に高いが、元素を分離・定量するために複雑な操作を必要とすることから、操作に熟練を要し、非常に時間がかかった。そのような状況の中、1940年代後半に、直流アークを用いた分光分析(発光分析)によるケイ酸塩岩石中主成分の分析方法が開発され、いわゆる機器分析が幕を開ける。機器分析の開発により、従来、長い時間と熟練技術を要した湿式法と比べ、格段に効率的に化学分析を行えるようになることが期待された。しかし、機器分析は、基本的に光りの強さや吸収といっ



図1 GSJ発行の地球化学標準物質
左からJA-1a、JB-2a、JB-3a、JZn-1、JCu-1(各100g入り)。試料の粉末をビンに詰めて配布している。

表1 GSJ発行の地球化学標準物質

火成岩		堆積岩	
JA-1	安山岩(1982)	JLs-1	石灰岩(1987)
JA-1a	安山岩(2002)	JCp-1	サンゴ(1999)
JA-2	安山岩(1985)	JCt-1	シャコガイ(2002)
JA-2a	安山岩(2013)	JDp-1	ドロマイト(1987)
JA-3	安山岩(1986)	JSI-1	スレート(1988)
JB-1	玄武岩(1968)	JSI-2	スレート(1989)
JB-1a	玄武岩(1984)	JCh-1	チャート(1989)
JB-1b	玄武岩(1996)		
JB-2	玄武岩(1982)	堆積物	
JB-2a	玄武岩(2004)	JLk-1	湖底堆積物(1987)
JB-3	玄武岩(1983)	JSD-1	河川堆積物(1988)
JB-3a	玄武岩(2003)	JSD-2	河川堆積物(1989)
JF-1	長石(1985)	JSD-3	河川堆積物(1989)
JF-2	長石(1986)	JSD-4	河川堆積物(2005)
JG-1	花崗閃緑岩(1967)	JSD-5	河川堆積物(2006)
JG-1a	花崗閃緑岩(1984)	JMS-1	海底堆積物(1999)
JG-2	花崗岩(1985)	JMS-2	海底堆積物(2000)
JG-2a	花崗岩(2015)	JMS-3	海底堆積物(2007)
JG-3	花崗閃緑岩(1986)		
JGb-1	はんれい岩(1983)	コールフライアッシュ・土壌	
JGb-2	はんれい岩(1991)	JCFA-1	コールフライアッシュ(1995)
JH-1	角閃石岩(1992)	JSO-1	土壌(1997)
JP-1	ダナイト(1984)	JSO-3	土壌(2009)
JP-2	ダナイト(2011)		
JR-1	流紋岩(1982)	鉱石・鉱物	
JR-2	流紋岩(1983)	JMn-1	マンガンジュール(1994)
JR-3	流紋岩(1990)	JZn-1	亜鉛鉱石(2000)
JSy-1	閃長岩(1993)	JZn-2	亜鉛鉱石(2008)
		JCu-1	銅鉱石(2001)

た、物理量による比較分析であり、基準となる物差しが必要である。また、地質試料のように複雑な元素組成を持つ試料では、元素の存在状態や、他の元素からの干渉と言った影響も大きく受けるという問題を抱えていた。こうした問題を解決するためには、物差しとなる基準を、試料と同様の組成を持つ天然の岩石で作製することが有効との考えから、マサチューセッツ工科大学(MIT)のFairbairnを中心に火成岩岩石の標準物質を作製することが計画され、1949年にUSGSから二酸化ケイ素含有量の多い酸性岩の代表としてG-1(花崗岩、Granite)、二酸化ケイ素含有量の少ない塩基性岩の代表としてW-1(輝緑岩、Diabase)の二つの試料が発行された^[1]。

2.2 世界初の共同分析と評価

この二つの試料は、世界の主な地質調査機関(GS)や大学等の研究機関に配布されて、含有量の基準となる標準値設定のための共同分析が行われたが、共通の試料を用いた地質試料の世界的な共同分析が初めて実施されたという意味でも重要な試みであった。共同分析結果は、1951年にFairbairn他により報告されたが^[2]、非常に衝撃的な結果であった。この共同分析に参加したのは、各国選りすぐりの、一流の技術を持つ分析者達であったにもかかわらず、結果が予想以上に一致しなかったのである。G-1およびW-1の二酸化ケイ素の分析結果を図2に示したが、報告値間の差が大きすぎて、機器分析のための標準値の設

定が行えない結果となった。この原因は、分析方法の違いによるところが大きく、分析方法の改善という新たな課題を生み出した。その後、世界中で改善のための検討が行われ、当初望んでいた標準値(推奨値)が報告されたのは、1960年代前半であった^{[3]-[5]}。同じ試料を用いた主成分分析方法の改善と合わせて、微量成分分析方法の開発も盛んに行われるようになった。微量成分の分析に際しては主成分による影響を大きく受けるが、共同分析で主成分の値が正確に定まっているため、世界中で微量成分分析の検討を行うのについてつけの試料となったためである。さらに、標準値の設定には多くの報告された分析値を取りまとめる(compilation)必要があるが、地質試料に係わるこうした統計的な検討も行われており、地質試料の化学分析に非常に大きな貢献を果たした。

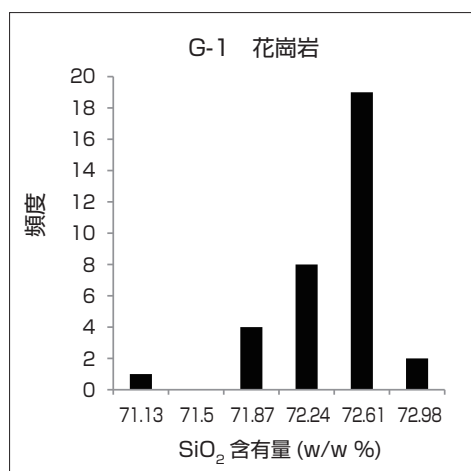
2.3 世界的な標準物質開発の始まり

最初の二つの試料について、こうしたさまざまな検討・研究開発が行われた結果、当初は単に機器分析の標準と考えていた試料に、分析方法・技術の開発・評価(精度、正確さ、練達度)という利用価値が生まれ、標準物質の必要性・有用性が広く認識されるようになった。最初の分析値が一致しなかったというつまづきが、かえって、標準物質の利用価値を広めるという逆の結果につながった。しかし、十数年にわたり世界中で使用された結果、当然のことながら、最初の二つの試料は使い果たされてしまう。それを見越して、1960年代にUSGSでG-1の替わりのG-2(花崗岩)を初めとする6種類の試料が新たに作製されるとともに、多くの国で標準物質開発の気運が高まり、作製が開始されていった。主な国(機関名)を列挙すると、米国(National Bureau of Standards, NBS)、英国(Bureau of Analyzed Samples, BAS)、フランス(Centre

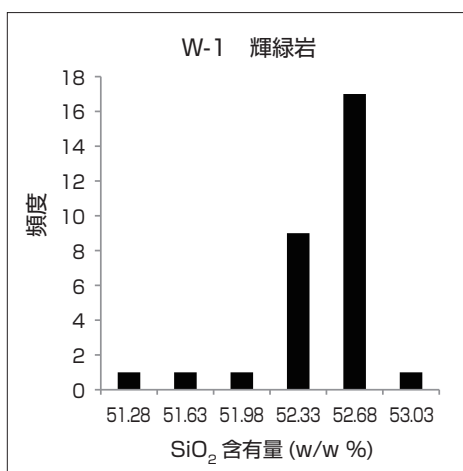
表2 1967年当時の世界の地球化学標準物質
主要機関から発行されている試料について、安藤(1967)^[1]より抜粋して作成。

国名	機関名	試料名
米国	USGS	安山岩、玄武岩、輝緑岩、ダナイト、花崗岩、花崗閃緑岩、霞石閃長岩、カンラン岩(調製中)
	NBS	玄武岩、ボーキサイト、耐火物煉瓦、セメント(5種)、鉄鉱石(2種)、石灰岩、マンガン鉱石、マグネサイト、葉長石、リン鉱石、珪砂、錳鉱石、リシヤ輝石、亜鉛鉱石
イギリス	BAS	耐火物煉瓦(2種)、鉄鉱石、マンガン鉱石、スラグ(3種)
フランス	CRPG	玄武岩、黒雲母、花崗岩(3種)
東ドイツ	ZGI	玄武岩、粘土質頁岩、花崗岩、石灰岩
カナダ	CAAS	閃長岩、硫化鉱石
日本	GSJ	花崗閃緑岩、玄武岩(調製中)

de Recherches Petrographique et Geochimiques, CRPG)、カナダ(Nonmetallic Standards Committee Canadian Association for Applied Spectroscopy, CAAS)、東ドイツ(Zentrales Geologisches Institut, ZGI)、そして日本(GSJ)である(機関名は当時の名称のまま)。標準物質開発を行った各国に共通していたことは、全て、自国産出の地質試料を使って作製していたということである。安藤(1967)^[1]に掲載されている地球化学関連の標準物質一覧を基に、上記の国(機関)が当時発行していた標準物質のリストを表2にまとめたが、どういった種類の地質試料を標準物質にしているかということから、国・機関による意図が見て取れる。USGSは国土の基本となる火成岩が主体だが、NBSは鉱工業の原料・製品となる物質が主体である。GSJはUSGSと同様の火成岩からスタートしている。



分析数 34
 平均値 72.24
 標準偏差 0.37



分析数 30
 平均値 52.33
 標準偏差 0.35

図2 1951年に報告されたG-1およびW-1試料中の二酸化ケイ素含有量のヒストグラム
 Fairbairn他(1951)^[2]より作成。
 平均値より大きい値のところにピークがあり、ばらついている。

3 GSJでの開発シナリオ

3.1 開始時の基本構想

3.1.1 日本で作る意義とその背景

日本で地球化学標準物質を開発する最も重要な意義は「世界的な研究レベルで自国産出の岩石の化学組成を明らかにできる」ということであった¹⁶⁾。検討を開始した1960年代当時、機器分析はまだ一般的ではなく、湿式法が主体で、化学分析データを得るのに時間がかかり、1個の分析値が非常に貴重な時代であった。そうした状況にもかかわらず、最初の試料であるG-1、W-1は世界中で分析されて多くのデータが集まり、世界的な研究レベルで値がつけられた。また、この時期、地球化学標準物質の数はまだ少なく、発行と同時に世界中で分析され研究が行われていた。つまり、この時期に、日本の岩石を使って標準物質を発行すれば、世界レベルの分析値が多く得られることが期待できたためである。現在の標準物質開発の考え方からすると違和感を覚えるかもしれないが、初期においては、試料を作り、値をつけることそのものの研究開発要素が大きく、目的として成り立っていた。また、国土を構成する岩石（種類・化学組成）は国によって異なり、岩石種毎の必要性・優先度が異なるため、日本での研究開発に必要なものを優先的に作るには国内で作製するのが望ましいこと、外国から輸入するのに比べ入手がはるかに容易になり、日本国内での利用が促進され分析技術の底上げができることにも意義があった。

3.1.2 基本理念

最初に考える問題は、どのような岩石種について標準物質を作るべきかということである。この岩石種選択には作製機関の意図が強く反映される。前項の意義に照らし、まず作製すべきは「日本を代表する岩石」ということを基

本理念として決定した。この選択には、実用上も大きな意味があった。日本を代表する岩石であるから、地質学的な研究資料（岩石学的記載・地質年代・化学分析例）が豊富で、多くの研究・分析が行われている。このため研究に使われる機会が多いことから、作製した標準物質の利用頻度が高く、良い分析値が集まりやすくなり、標準物質の利用が普及するといった効果が期待できた。

3.1.3 要素技術の検討とGSJの強み

実際に標準物質を作製するに当って必要な要素技術は、大きく分けて、試料の選択、粉碎方法、標準値決定方式の3点である（第4章に詳述）。これらの要素技術と標準物質の開発に際して、GSJで作製する強みを合わせて図3に示した。試料の選択に際し最も重要なのはニーズの把握であるが、これは標準物質を最も必要としている地球化学の研究者自身が作製しており、また、周りにはあらゆる種類の地質試料について、各々の分野で日本を代表する研究者がいたことから、日本を代表する岩石という観点も含め、最良の選択ができる環境が整っていた。選択した試料の確保についても、GSJは国を代表する地質調査機関であり、日本国内であればあらゆる種類の試料が入手可能であったし、日本を代表する岩石というレベルの試料であれば、一定の規模以上の岩体が存在するため、必要な試料量の確保も問題なかった。また、当時GSJの化学分析技術は世界的に高い評価を受けており、試料を作製して配布する際に付与する初期分析値（GSJで分析した値）への信頼性が高く、試料の利用拡大に大きく貢献できると思われた。

3.2 標準物質の評価と発展（展開）

3.2.1 日本初の地球化学標準物質

前項で述べた基本理念とGSJの強みの下、1964年に

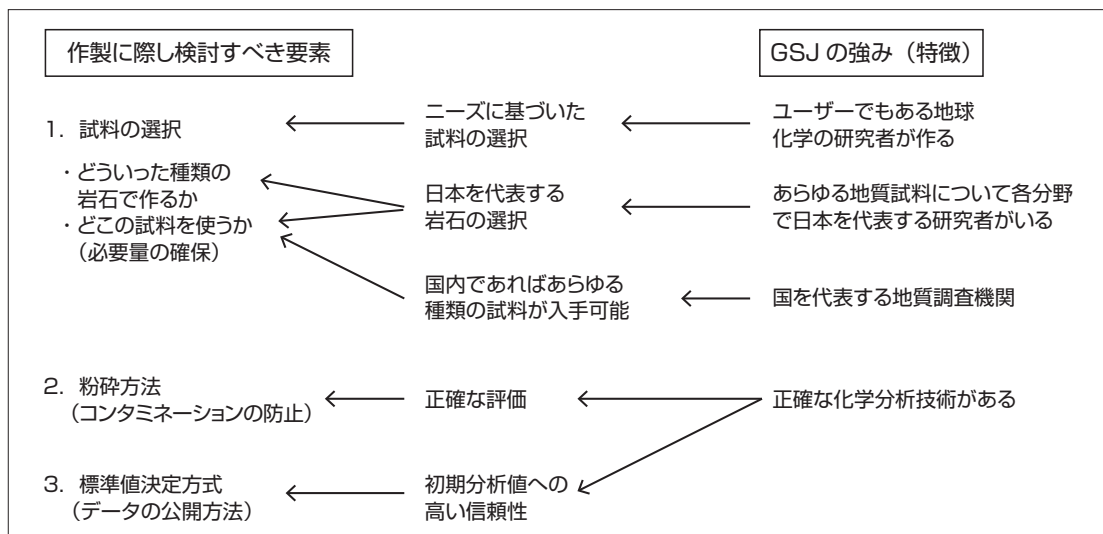


図3 地球化学標準物質にかかる要素技術とGSJの強み

日本での地球化学標準物質の開発が開始され(研究テーマ「地球化学的標準試料の研究」、1967年にJG-1(花崗閃緑岩、群馬県沢入)、1968年にJB-1(玄武岩、長崎県佐世保)の二つを最初の標準物質として作製した。この2種類の試料の最大の特徴は、徹底してコンタミネーションを避けて作られた点にある。地球化学標準物質は、基本的に塊状の岩石を粉碎して粉末にするため、粉碎器からの一定のコンタミネーションは避けられない。詳細は第4章に記載したが、1960年代当時一般的に使われていたスチール製の粉碎器からの鉄等の混入は、ある程度仕方がないものとされており、実際の化学分析を行う立場からすれば、混入が均質で、試料の分解に影響がないのであれば、標準物質としての利用に何ら支障はなかった。しかし、日本を代表する岩石の化学組成を明らかにするという観点からは、可能な限りコンタミネーションを防ぎたいとの考えから、粉碎する岩石と同じ岩石で作った臼と杵でつぶすという“ともずり”(ともすり)の方法で粉碎された。これは非常に手間がかかる方法であったが、十分な手間をかけたおかげで、「日本の標準物質は非常に丁寧に作られており、元の岩石の組成をそのままに反映している」と、世界の機関から標準物質として最も重要な「信用」を得ることができた。その結果、通常の化学分析値のみならず、元素の同位体比、年代値、さらに岩片を用いて弾性波速度や破壊強度といった物性常数^[7]も報告された。当時、化学分析用標準物質について物性常数まで報告された例はなく、世界的にも高評価を受けた。こうして世界的に使われたことで1980年代前半には、両試料とも在庫がなくなり配布停止になってしまい、1984年に同じ源岩を用いて再調製したJG-1aおよびJB-1aを新たに作製している。地質試料の標準物質は同じ源岩を用いても、元素含有量が完全に同一の試料を作製することは不可能なので、再調製試料にはa、b、c…の順でアルファベットを追加して区別している。

3.2.2 高評価によるプロジェクト化

最初の2種類の標準物質の成功は、地球化学標準物質開発の環境に大きな変化をもたらした。1964年の開発当時の研究テーマは、最も基本的な経常研究の一部として行われており、予算規模もごく小さいものであったが、高評価を受けたことで、1981年にGSJ内の特別研究「岩石標準試料の作製に関する研究」としてプロジェクト化された。プロジェクト化されたことで作製のペースが加速され、1982年に3つめの標準物質であるJA-1(安山岩、箱根山)を作製して以降、年に2~3種類程度のペースで新たな標準物質を作製していき、1990年頃までに、最初の火成岩シリーズ17種類(内2種類は上記の再調製試料)、次い

で堆積岩シリーズ9種類を作製し、当初の目的であった「日本を代表する岩石」をほぼ網羅できた。この成果は、地質学の観点からも「GSJの標準物質は日本の代表的な岩石を網羅しており、さらにその組成は日本列島の化学組成と同一である」と、高く評価された。1996年10月に発行された「新版地学事典」の付図付表に「地質調査所岩石標準試料の主化学組成」として、火成岩シリーズ15種類(配布停止になっていた最初の2種類を除く)および堆積岩シリーズ9種類の主成分の推奨値(標準値)が掲載される^[8]等、GSJで標準物質を作る意義が広く認められた。また、この成功には前述したGSJの高い分析技術も大きく貢献した。当時、標準物質は、発行機関であるGSJの初期分析値を付与して配布し、その後、分析データを集めて標準値を設定するという方式だったため、標準値が定まるまでには一定の期間が必要であったが、GSJの初期分析値への信頼性が高かったため、一般の分析所では、初期分析値が標準値として利用されていた。

この1990年頃までに、地球化学標準物質は広く普及し、当初の研究機関での使用のみならず、一般の分析所でも日常的に使われるようになり、多くの岩石種に対して標準物質が発行された。1977年にAbbeyがまとめた地質関連の標準物質のリスト^[9]では、16発行機関の75種類であったものが、1992年にPottsがまとめたリスト^[10]では、35機関の493種類に増大しており、GSJでもプロジェクトの新たな展開が検討された。

3.3 標準物質および機器分析の普及にともなう変化

3.3.1 ニーズの変化

標準物質が開発された初期においては、その使用者は大学や研究機関が主体で、標準物質を単に利用するのではなく、標準物質の値付けに参加して、少しでも正確で、精度の高い標準値を付与できるように、開発機関と一体になって標準物質を作り上げていった。しかし、標準物質の開発が広く行われるようになり、一般の分析所や、化学分析を専門としない研究者の利用が増えてくると、値付けに参加するのではなく、値がつけられた試料を文字通り標準物質として利用するという使用者が主体となり、研究目的での分析方法の開発といった目的は不変だが、分析の精度管理や検量線の作製といった、本来の標準物質としての使い方が主になっていった。これは、標準物質開発が初期段階を脱して成熟するにつれて発生した自然な流れであり、試料の選択や標準値決定方法、配布方式の変化へとつながっていった。

3.3.2 分析方法の進歩

地質試料の化学分析に使われてきた分析方法の変化を図4に示した。初期の機器分析は、装置が大がかりで高

価でもあり、分析精度もまだ不十分であったため、湿式分析での定量分析が難しい微量元素の分析を除き、主流は湿式分析であった。しかし、分析機器はその後急速に進化し、1970年代頃から蛍光 X 線分析法や原子吸光分析法により一気に機器分析が普及していき、1980年代の高周波誘導結合プラズマ (ICP) を使った発光分光分析および質量分析により、大部分の化学分析が機器分析で行われるようになった。JIS 等の公定法でも、正確さの高い湿式分析の方法も残ってはいるが、主体は機器分析へとシフトしている。こうした汎用機器分析の普及には標準物質の開発・普及が大きく関わっている。例えば、蛍光 X 線分析法では、いくつかの地球化学標準物質を組み合わせることで、定量分析のための検量線を作製しており、地球化学標準物質なしには正確な定量分析は行えない。原子吸光法や ICP 法でも、マトリックスや共存成分からの影響を評価し、分析精度を管理するには地球化学標準物質を使うことが必須であり、機器の開発・進歩と、標準物質の開発・普及が一体となって発展してきた。

4 標準物質開発のための要素技術

4.1 試料の選択

4.1.1 初期の試料選択 (日本を代表する岩石)

基本理念に基づき、日本を代表する岩石ということで、日本列島を構成する主体である火成岩 (ケイ酸塩岩石) についてまず作製することとし、最初の 2 種類の標準物質としては、二酸化ケイ素含有量の多い花崗岩質の岩石 JG-1 (J は Japan、G は花崗岩 Granite) および、苦鉄質 (鉄やマグネシウム含有量が多い) で比較的二酸化ケイ素含有量が少ない玄武岩質岩石 JB-1 (B は玄武岩 Basalt) を選択し

た。次に、どこの地域から試料を採取するかという検討になり、地質学的な研究資料が豊富で、多くの研究が行われているという観点から、JG-1 としては、群馬県入^りの花崗閃緑岩、JB-1 としては長崎県佐世保のアルカリ玄武岩が選ばれた。実際の試料採取に際しては、岩石の地表に露出している表面は、風化や汚染といった影響を受けているため、採石場や石切場から、これまで表面が大気中に露出していなかった新鮮な試料を採取した (図 5)。標準物質の作製には通常 200 kg 程度の試料採取が必要で、特に、最初の 2 種類については、その後の研究用も含め 400 kg 程度の源岩を採取しているが、こうした場所であれば、比較的容易に確保できた。

前述したとおり、この最初の 2 種類の試料が高い評価を受け、プロジェクト化されて以降は、火成岩シリーズ、堆積岩シリーズの順で日本の代表的な岩石種について作製したが、特に主要な花崗岩 (G)、玄武岩 (B)、安山岩 (A、Andesite) については表 1 にあるとおり各々 3 種類の試料を作製している。これは、各岩石種でもその中はさまざまな特徴によりさらに細分化されているため、地質学的に全体のバランスをみて主要な区分から作製したためである。玄武岩を例にとると、日本に産出する玄武岩は、鉍物組成や化学組成から、ナトリウム、カリウムに富み、鉄が乏しいアルカリ玄武岩、カルシウム、鉄に富み、ナトリウム、カリウムが乏しいソレライト玄武岩、前 2 者の中でアルミニウムが多いハイアルミナ玄武岩の大きく 3 つに区分されるため、各々の区分から、JB-1 長崎県佐世保、JB-2 伊豆大島、JB-3 富士山を作製した。

4.1.2 機器分析・環境分析に対応した試料選択

1980 年代で火成岩シリーズ、堆積岩シリーズが完了する

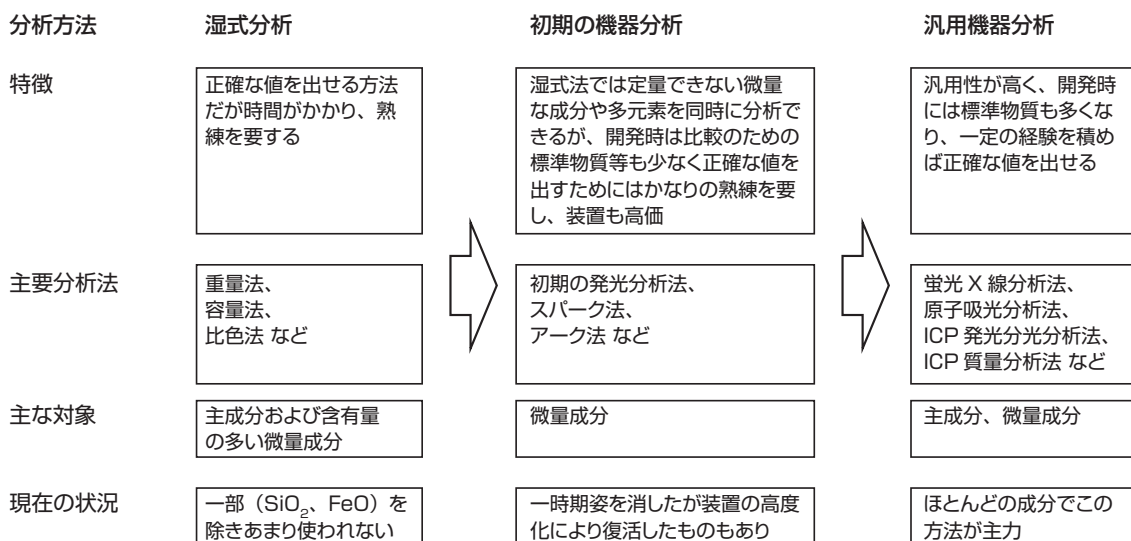


図 4 地質試料の主な化学分析方法と変遷
基本的に左から右に分析方法の時系列の変遷を示す。

と、地質学的な区分により行っていた試料の選択から、分析化学的な要求による試料の選択へと変化していった。具体的には、原子吸光法や ICP 発光分光分析法といった機器分析で検量線を作製するために適当な濃度の試料が求められるようになったため、これまでに作製した試料を各成分の濃度順に並べてみて、抜けている部分を補うような試料の選択を行い、機器分析シリーズとして作製した。特徴的な例はアルミニウム、ナトリウム、カリウムが多い JSy-1 (閃長石) で、日本国内に適当な試料がなかったため、カナダから源岩を購入して作製している。

また、この頃になると、地球環境研究が盛んになり、土壌や堆積物といった環境試料の分析ニーズが非常に高まっていた。地球化学標準物質を作っている研究室でも元素の濃度マップである「地球化学図」プロジェクトが同時に進行し、地球化学図作成に用いる河川堆積物、海底堆積物の標準物質が求められたため、環境分析シリーズの作製を開始した。特徴的な例としては JcP-1 (サンゴ) がある。現在から数百年前程度の海水中の環境情報の復元のために、サンゴ試料中のさまざまな元素が、多くの研究室で分析されていたが、分析結果の信頼性に問題があった。そのため、関連プロジェクトからの依頼で、分析精度の向上 (環境の復元精度の向上) および研究室間の分析結果の比較 (信頼性の確保) のために世界で初めて一般化学分析用サンゴ標準物質を作製し、世界中で利用された^[11]。

4.2 試料の粉碎

4.2.1 コンタミネーションのない粉碎方法の検討

試料の粉碎で、最も考えなくてはならないことは粉碎に用いる機器からのコンタミネーションである。粉碎の検討過程の詳細は安藤 (1984)^[6] にまとめられているので概略のみ記すと、GSJ での開発当時、最も問題になったのは、スチール製の粉碎器からのコンタミネーションで、全工程をスチール製で行った場合、鉄の他、鉄材料に含まれるマンガン、ニッケル等の微量成分が入ってくるとされており、GSJ で、けい石を用いて行った粉碎実験でも、鉄の混入は避けられなかった。ただ、100 kg 単位の試料を粉碎することを考えるとスチール製粉碎器の使用は非常に効率的で、USGS が G-1 を作製する際も、鉄の混入は仕方がないとしてスチール製ジョークラッシャーを用いて粉碎している。また、日本と同時期に開発を開始した、当時の南アフリカ共和国冶金学研究所 (National Institute for Metallurgy, NIM) はスチール製ジョークラッシャーにより混入した鉄を、磁石 (マグネチックセパレーター) で取り除いてコンタミネーションさせないようにしているが、この方法は混入した鉄と同時に、磁鉄鉱等の試料に元々含まれている磁性鉱物をも取り除いてしまう欠点があった。前述したように、USGS の方法も、NIM の方法も、元素の化学分析の標準とすることだけを考えれば、実際には大きな問題にはならないが、GSJ での開発の基本理念に照らすと、コンタミネーションや、特定の物質が除かれる方法は、試料の元々の特性を変えてしまう恐れがあった。可能な限り元の試料の特性を残した標準物質にしたいという観点から、コンタミネーション等の影響を受けない方法を模索した結果、砕く試料と同じ材質の粉碎

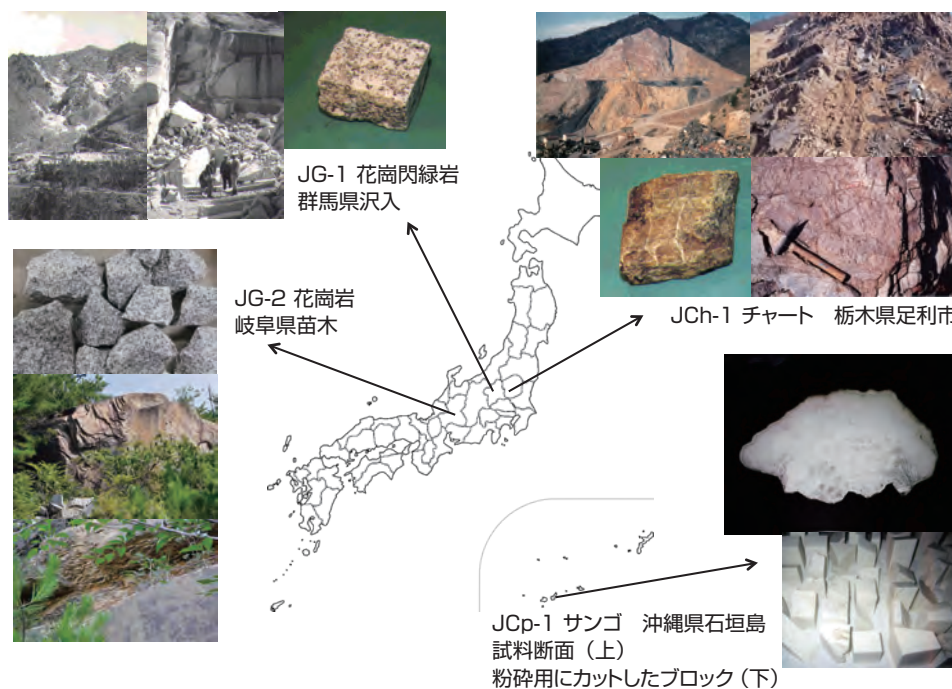


図5 採取した源岩試料および採取地の例

器で砕くという“ともずり”の方法で粉碎した。粉碎過程の概略を図6に示したが、JG-1は花崗岩、JB-1は玄武岩で臼と杵を作製して粗粉碎し、陶器製のポットミルで粉碎混合した。この方法は、人力で臼と杵を使って粉碎するため、コンタミネーションはないものの、多大な労力と時間がかかる。しかし、当時、世界的にもここまで粉碎に気を配って作製された標準物質はなく、徹底して行ったことで、前述したとおり、高い評価を得ることができ、その後の標準物質の発展に大きく貢献した。

4.2.2 粉碎方法の効率化

1980年代に入り標準物質の作製がプロジェクト化され、毎年標準物質を作製するようになると最初の標準物質のような労力をかけるのは難しくなり、粉碎の効率化を検討する必要性が生じた。3番目の標準物質であるJA-1（安山岩、箱根山）では、粗粉碎はJB-1と同様に同じ岩石で臼と杵を作って行ったが、微粉碎にはアルミナ内張のボールミルを用いている^[6]。ポットミルに比べ大量の試料を処理することができ、内張に使われているアルミナは岩石試料には多く含まれているため、コンタミネーションの影響を受けにくい利点があった。また、ここでも一工夫加えて、粉碎に用いるボールに、同じ岩石のこぶし大～鶏卵大の塊をボールとして用い（源岩ボール）、“ともずり”により粉碎して、少しでもコンタミネーションを減らす努力をしている。その後は、臼と杵はさすがに非効率なため、基本的に、スチール製ジョークラッシャー（刃はマンガン鋼）により粗粉碎するようになった。この頃になると、装置の改良や試料中に

表3 JB-1 試料および再調製試料の主要成分含有量

	JB-1 (1968)	JB-1a (1984)	JB-1b (1996)
	推奨値	推奨値	初期分析値
(w/w %)			
SiO ₂	52.37	52.41	51.11
Al ₂ O ₃	14.53	14.45	14.38
T-Fe ₂ O ₃	8.99	9.05	9.02
MnO	0.153	0.148	0.147
(μg/g)			
Co	38.2	38.6	40.3
Cr	425	392	439
Cu	55.1	56.7	55.5
Ni	133	139	148

T: total, JB-1&JB-1a:Imai他(1995)^[12], JB-1b: Terashima他(1998)^[13]

鉄やマンガンは一定量含まれていることもあってか、ジョークラッシャーからの混入はほとんど問題にならなくなっており、現在は、図6に示したように、スチール製ジョークラッシャーで粗粉碎後、アルミナ内張ボールミルでアルミナないし源岩ボールで粉碎している。JG-1、JB-1 試料がなくなってきた頃に、最初の作製時に採取していた残りの試料を使って再調製した試料 JG-1a、JB-1a も現在の方法で作製した。JB-1 は再々調製試料の JB-1b も作製しているため、例として、JB-1、1a、1b の3種の主要成分の分析値を比較したが（表3）、粉碎器からの影響は見取れない。

4.3 標準値決定方法およびデータの公開

4.3.1 無償配布時の標準値決定とデータの公開

作製した試料は、まずGSJで分析し、この初期分析値

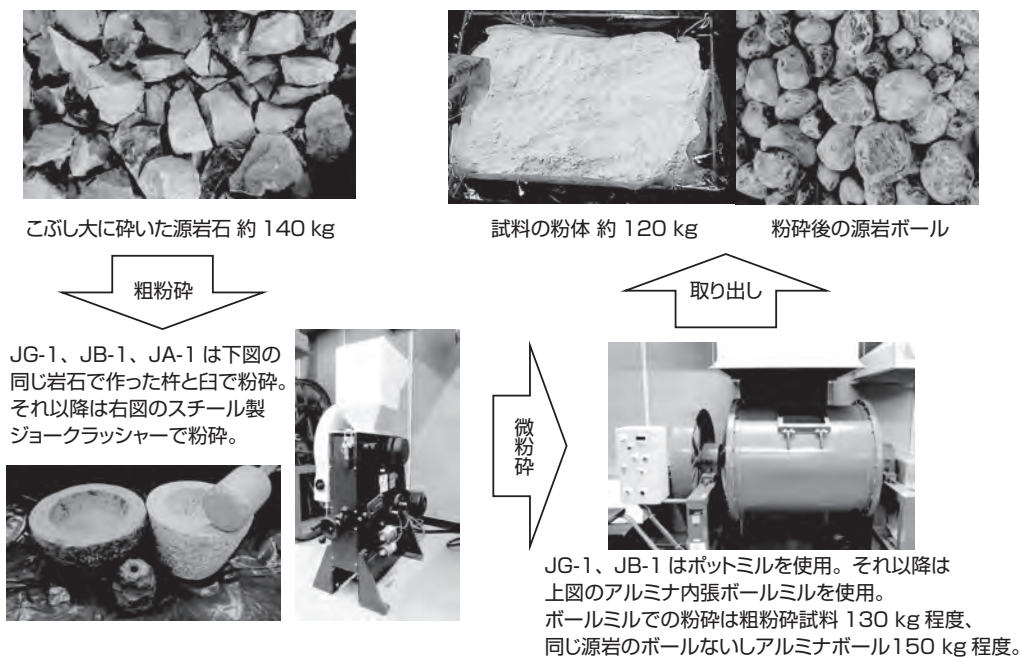


図6 試料の粉碎過程概略図
試料等の量は100 g 入り1,000 本を作る際の目安

をつけて世界中に配布し、分析データを収集した。基本的には試料を作製した旨学会誌等に公告し^{[14][15]}、配布希望者を募り、試料を分析したデータの送付を条件として、無償で配布した。標準物質の配布方式は大きく分けて二つの方式がある。一つはGSJでも採用した、原則無償で配布する代わりに分析値の報告を義務化し、収集した分析値から標準値を決定する方式。もう一つは、試料にあらかじめしっかりと標準値をつけた上で販売する方式である。現在は、後者が主流であるが、当時後者を取っていたのはNBS(現NIST)およびBAS等で、多くは前者の方式であった。標準物質という名称の本来の定義で言えば後者のみが該当し、前者はいわば研究用の共通分析試料とも言うべき位置付けであるが、USGSのG-1、W-1の経験から、分析方法の変化(進化)により、値が変化する可能性があること、また、地質試料ではほぼ全ての元素が分析(研究)対象となるが、多くの元素について初めから確かな値をつけることは非常に困難で、進化する分析方法に応じて多様な元素の分析値を収集するには前者が有効だったからである。

報告された分析結果を取りまとめて、1971年に最初の報告を学会誌に行ったが^[16]、この時点での報告された全分析値(JG-1 24個、JB-1 17個、分析方法および分析者名含む)と全体の平均値、標準偏差、平均値から $\pm 2\sigma$ を超える範囲の値を除いた平均値が公開されている。その後、ある程度分析値が集まった段階で、報告された分析値を統計計算して得た標準値を学会誌に報告しているが、分析値の数が多くなると全てを掲載することはできなくなり、分析方法毎の平均値や分析値の範囲といった記載にとどまっている。一口に「標準値」と表現したが、実際にはその値の呼び方も変化がある。初期は“Consensus Mean (Value)”としており、その後は、ある程度の数の分析値があり信頼性が高いものは“Recommended Value”(推奨値)、分析値の数が少なく信頼性が低いものは、初めは“preferable data”その後“Reference Value”(参考値)として公表した。また、試料配布後に分析値を集めて標準値を設定するという方式の性格上、標準値は変動する可能性がある。表4に、JG-1試料の主成分値の変遷を示したが、主成分についてはほとんど変動していない。

4.3.2 配布方式の変更と認証標準物質化

地球化学標準物質が広く使われるようになると、無償だが分析値の報告は義務、というのは一般の利用者にとっては使い難く、報告義務のない“売ってほしい”という要望が増えてくる。また、ISOによる世界的な標準化の流れが、1990年代後半になると地球化学標準物質にも及んできて、正確さが実証された方法で値付けされた認証値

表4 JG-1試料主成分標準値の変遷

設定年	1971年	1974年	1988年	1994年
標準値の呼び方	consensus mean	consensus mean	consensus value	recommended value
(w/w %)				
SiO ₂	72.24	72.28	72.30	72.30
TiO ₂	0.26	0.27	0.26	0.26
Al ₂ O ₃	14.21	14.23	14.20	14.20
T-Fe ₂ O ₃	2.21	2.17	2.14	2.18
MnO	0.06	0.061	0.063	0.063
MgO	0.73	0.73	0.74	0.74
CaO	2.18	2.17	2.18	2.20
Na ₂ O	3.39	3.38	3.39	3.38
K ₂ O	3.96	3.96	3.97	3.98
P ₂ O ₅	0.10	0.098	0.097	0.099

1971年：Ando 他 (1971)^[16]、1974年：Ando 他 (1974)^[17]、1988年：Ando 他 (1989)^[18]、1994年：Imai 他 (1995)^[12]

(Certified Value)を付与して配布する認証標準物質化ということが、検討課題となってきた。こうした状況の中で、2001年4月にそれまでの国立研究機関から、独立行政法人への改革がなされ、それにもとない標準物質は原則販売することとされた。また、GSJはこれまでの実績から地球化学標準物質の主要発行(生産)機関として世界に認知されていたことから、一定の社会的責任を負っていたため、GSJ標準物質の販売に際しては、ISOの規定に従い、認証標準物質とすることが望ましいとの考えに至り、認証値をつけて販売するという、これまでとは全く逆の方式に舵を切った。標準物質生産者としてのISO認定は2007年に独立行政法人製品評価技術基盤機構(NITE)認定センター(IAJapan)のASNITEプログラムで取得した^[19]。現在、新規に作製する標準物質は全て、認証標準物質としており(図7)、認証地球化学標準物質の開発で2010年文部科学大臣表彰科学技術賞(開発部門)を受賞した。

4.3.3 データベースによる公開

報告された分析値は、初期は全データを学会誌等で公開したが、分析値が増えるにしたがって誌上で全てを公開するのは難しくなっていた。そのような状況下で、インターネット環境が整ってきた頃に、旧工業技術院で研究成果をデータベースとして広く公開するプログラム(RIO-DB)が開始されることになった。地球化学標準物質の分析データは、統計処理することもあり、試料、成分(元素)、分析値、分析方法、分析者、文献(報告日)といった情報が全てセットで電子化されており、比較的容易にデータベース化できるとの認識から、RIO-DBとして最初に整備されるコンテンツの一つとしてあげられた。GSJとしても、できるだけ多くの分析値を公開する方法を模索している中、データベース方式であれば全データを公開でき、広く利用してもらえるため、うってつけの方式であった。こうして整備さ

れた「岩石標準試料データベース」は非常に好評で、標準物質の利便性を高め、普及にも大きく貢献するとともに、RIO-DBの発展にも貢献した。現在は、地質調査総合センターの地質情報データベース (Gbank) の「地球化学標準物質データベース」(図8)として公開されているが、報告された全データを公開しているのは、世界でもGSJだけである。

5 地球化学標準物質の総括と未来

5.1 GSJ地球化学標準物質の総括

これまでのGSJでの地球化学標準物質の開発について総括すると、開発当初に意義として掲げた「世界的な研究レベルで自国産出の岩石の化学組成を明らかにできる」という点については、火成岩シリーズ、堆積岩シリーズの整備およびその評価から、十分に達成できたものとする。また、標準物質の開発にともない背負うことになった、世界的な標準物質生産者としての社会的責任や時代が必要とする標準物質の供給、標準物質の利用普及・ユーザーサービス、といった時代・環境にともなう変化についても、各々、ISOに対応した認証標準物質化や機器分析・環境分析等で使いやすい試料の供給、Webページ(データベース)によるユーザーサポート、といった形で応えることができおり、完全ではない部分はもちろんあるが、十分な役割を果たせたと考える。開発当初から、GSJ地球化学標準物質は世界中で利用されてきたが、現在の販売先も約半数は国

外で、日本を代表する発行機関として世界中で使われる標準物質を開発できたことは誇りである。また、繰り返したべたことではあるが、標準物質は時代とともに変化をしてきた。今後も、さまざまな変化に柔軟に対応していくことが成功につながると考える。

5.2 これからの地球化学標準物質

では、今後、地球化学標準物質はどう変わっていくのか。標準物質の利用そのものは現在よりも拡大し、その重要性がより増していくことは想像に難くないが、取り巻く環境の変化を予測してみる。まず、試料については、やはり環境試料の分析が増大し需要が高まる。次に、分析技術者について考えると、旧来からの湿式法を行える技術者は激減し、機器分析のオペレーター的な技術者が大多数になる。そして、分析方法については、あらゆる分析が自動分析・流れ分析化し、前処理をしていない生の試料を、装置にセットしてボタンを押すと、さまざまな処理を装置が自動で行い、分析結果のみが出力されてくるという方向に進むとともに、試料の中の元素の存在形態分析も増加すると思われる。

結果として、環境分析、形態分析に対応した標準物質の開発が求められることになるが、こうした試料の標準物質開発の最大の問題点として、試料の安定性がある。この論文では、標準物質について重要な要因の一つである安定性については触れてこなかったが、その理由は岩石試料の場合、基本的に安定で、ほぼ永続的に使用可能だからである。

認証書記載内容

- 生産者(発行者)
- 試料名
- 主な使用目的
- 認証値・参考値
- 分析方法(測定方法)
- 試料前処理方法(分解方法)
- 認証値の決定方法
- 試料調製方法(作製方法)
- 使用上・保管上の注意
- 均質性の確認
- 協力機関
- 発行年月日・発行責任者
- 連絡・問い合わせ先 など

GSJ CRM JB-2a 玄武岩(伊豆大島三原山)
GSJ certified geochemical reference material JB-2a Basalt (Oshima volcano)

本標準物質は、玄武岩やそれに類似したマトリックスを持つ試料中の主・微量成分濃度の定量化において、分析の精度管理及び分析方法や分析装置の妥当性の確認に用いることができる。

成分	認証値(%)	分析方法(下記参照)
SiO ₂	53.22 ± 0.31	1
TiO ₂	1.18 ± 0.02	2
Al ₂ O ₃	14.67 ± 0.06	2
全Fe ₂ O ₃	14.18 ± 0.07	2, 3, 4
FeO	9.83 ± 0.12	4
MnO	0.214 ± 0.004	2, 3
MgO	4.56 ± 0.04	2, 3
CaO	9.79 ± 0.05	2, 3
Na ₂ O	2.03 ± 0.02	2, 3
K ₂ O	0.41 ± 0.01	2, 3
P ₂ O ₅	0.025 ± 0.005	2, 3

参考値
認証値成分以外の成分については分析値の一部を参考値として以下に示す:

成分	参考分析値 (mg/kg)	分析方法 (下記参照)	成分	参考分析値 (mg/kg)	分析方法 (下記参照)	成分	参考分析値 (mg/kg)	分析方法 (下記参照)
Fe	218, 225	2, 3	Li	236, 234	3, 5	V	574, 576	1, 2, 3
Co	40, 38.4	2, 3	Na	145, 143	2, 3	Y	25.4	2
Cr	28, 27.7	2, 3	Pb	7.7	6	Zn	109, 107	3, 3
Cu	274, 269	2, 3	Sr	176, 175	2, 3	Bi	81.8	2

分析方法
1) 重量法と蛍光光度法、ICP蛍光光度法、原子吸光度法のいずれかの併用。
2) ICP蛍光分光分析法。
3) フレーム原子吸光分析法。
4) 二酸化硫黄カリウム濃度法。
5) 蛍光光度法。
6) 蛍光法。

図7 認証書の一例
記載項目一覧とJB-2a:伊豆大島玄武岩の認証書の一部。

JG-1、JB-1 試料は現在でも、40 年以上前に分析されたデータを使って標準物質として使用できる。しかし、環境分析、形態分析に対応した試料では、標準物質を開発しても、使用できる期間が極めて短いものもある。例えば汚染土壌試料（一定の有機物、水分を含む）中の 6 価クロムの分析ということで考えると、粉碎してビン詰めして一定期間が経過すると、6 価クロムは、ほとんどが 3 価クロムに変化してしまい、6 価クロム分析用の標準物質を作製できたとしても、使用できる期間は極めて短いものになる。また、環境分析で今後要求される標準物質のマトリックスは多様で、対象成分も多岐にわたることが予想され、前述したような自動分析で、より正確な分析を行うためには、これまで以上に多様なマトリックスに対応した標準物質を、可能な限り短時間で開発する必要がある。現在の GSJ で行っている標準物質開発は、天然の試料を粉碎して作製するため、開発の検討開始から供給まで、最低でも数年という時間が必要であり、こうした短サイクル、短期間での供給は不可能であるため、今後は、工業的に、必要なマトリックスと成分を合成した標準物質の開発が求められる。こうなると GSJ のみで対応することは難しく、また、こうした技術開発は地球化学のみならず、標準物質全体にとって非常に重要であるため、計量標準総合センター (NMIJ) を中心に産総研の各領域の知識と技術を結集して対応すべき課題であると考えられる。

5.3 GSJ 地球化学標準物質の将来構想

現在、作製している形の地球化学標準物質の重要性は将来も変わることはない。前述したとおり、ほぼ永続的に

使用できるため、40 年以上前の分析結果と現在の分析結果の相互評価が可能であり、ベースとなる標準物質として供給を維持していく必要がある。現在は、初期のシリーズで作製した試料がなくなりつつあり、再調製試料を中心に、一定数の標準物質供給を維持すべく整備を行っている。また、最近の研究開発現場では、レーザーヤイオンプローブを用いた局所分析により、岩石を構成する個々の微小鉱物や、鉱物間の境界での元素分析が試みられており、そうした局所分析に対応できる、岩石を溶融してガラス化した標準物質（ガラス化により、均質にした試料）が求められている。現在、岩石を溶融してガラス化した標準物質が供給できているのは USGS のみであり、USGS との協力も含め検討が必要と考えている。

最後に、標準物質の開発で、いかなる状況でも絶対に必要なことは、正確な値（標準値）を付与できる分析技術を保持することである。今後、さまざまな標準物質が作られていくと思われるが、正確な値の付与が必要ということ是不変である。前述したように熟練した技術者が減少し、機器分析のオペレーターの技術者が増加する中で、国を代表する研究開発機関として、GSJ に限らず産総研にとって最も重要なことである。

謝辞

この論文執筆に際し、地質情報研究部門今井登博士には貴重な資料を提供していただくとともに、多くのご助言を賜った。今井博士を初め、地球化学標準物質に携わってこられた先輩方に敬意と感謝を表します。

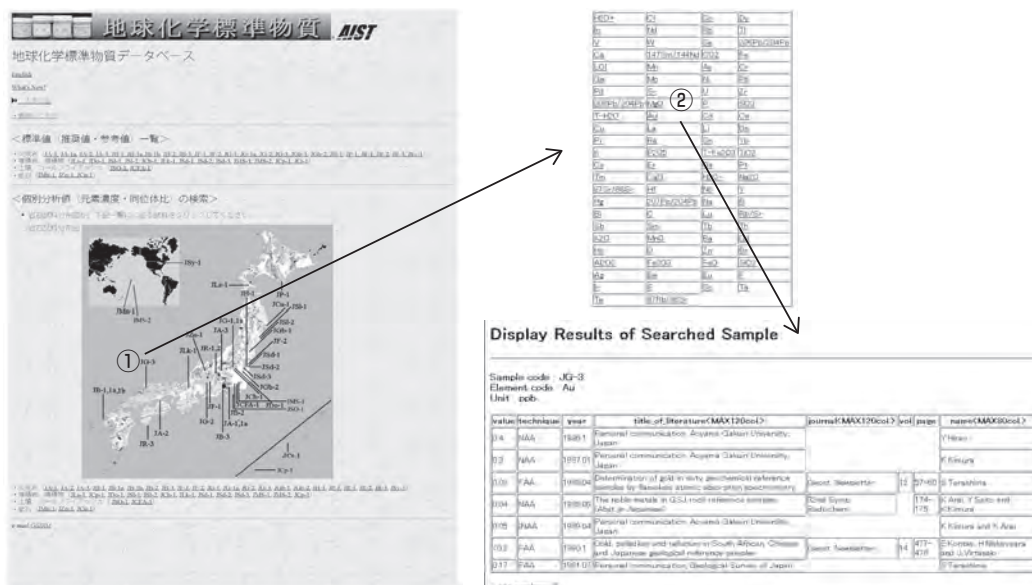


図 8 地球化学標準物質データベースの公開
地球化学標準物質 Web ページ (<https://gbank.gsj.jp/geostandards/>)
①分析データを見たい試料名をクリックすると、分析成分の一覧表が表示される。
②成分名をクリックすると、報告されている分析データの一覧が表示される。

参考文献

- [1] 安藤 厚: 地球化学的標準試料について, *地質ニュース*, 158, 23-27 (1967).
- [2] H. W. Fairbairn and others: A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical, and modal analysis of silicate rocks, *U. S. Geological Survey Bulletin*, 980, 71 (1951).
- [3] R.E. Stevens and others: Second report on a cooperative investigation of the composition of two silicate rocks, *U. S. Geological Survey Bulletin*, 1113, 126 (1960).
- [4] M. Fleischer and R.E. Stevens: Summary of new data on rock samples G-1 and W-1, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26-5, 525-543 (1962).
- [5] C.O. Ingamells and N.H. Suhr: Chemical and spectrochemical analysis of standard silicate samples, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27-8, 897-910 (1963).
- [6] 安藤 厚: 標準岩石試料の調製, *ぶんせき*, 116, 597-602 (1984).
- [7] 飯塚 進, 井波和夫: 地球化学的標準試料JG-1およびJB-1の物理的性質, *地質調査所月報*, 27, 155-165 (1976).
- [8] 地学団体研究会編: *新版地学事典 付図付表*, 71, (株)平凡社, 東京 (1996).
- [9] S. Abbey: Studies in "standard samples" for use in the general analysis of silicate rocks and minerals, *Geological Survey of Canada Paper*, 77-34 (1977).
- [10] P.J. Potts, A.G. Tindle and P.C. Webb: *Geochemical reference material compositions*, Whittles Publishing, London (1992).
- [11] T.Okai, A.Suzuki, H.Kawahata, S.Terashima and N.Imai: Preparation of new GSJ geochemical reference material Coral JCp-1, *Geostandards Newsletter*, 26, 95-99 (2002).
- [12] N. Imai, S. Terashima, S. Itoh and A. Ando: 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series", *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213 (1995).
- [13] S. Terashima, M. Taniguchi, M. Mikoshiba and N. Imai: Preparation of two new GSJ geochemical reference materials: basalt JB-1b and coal fly ash JCFA-1, *Geostandards Newsletter*, 22, 113-117 (1998).
- [14] A. Ando: A new silicate rock standard, JG-1 issued from the Geological Survey of Japan, *Geochemical Journal*, 1, 155 (1967).
- [15] H. Kurasawa: A new silicate rock standard, JB-1 issued from the Geological Survey of Japan, *Geochemical Journal*, 2, 185 (1968).
- [16] A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda: 1971 compilation of data on rock standards JG-1 and JB-1 issued from the Geological Survey of Japan, *Geochemical Journal*, 5, 151-164 (1971).
- [17] A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda: 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt, *Geochemical Journal*, 8, 175-192 (1974).
- [18] A. Ando, H. Kamioka, S. Terashima and S. Itoh: 1988 values for GSJ rock reference samples, "Igneous rock series", *Geochemical Journal*, 23, 143-148 (1989).
- [19] 岡井貴司: 認証地球化学標準物質について, *地質ニュース*, 663, 61-63 (2009).

執筆者略歴

岡井 貴司 (おかい たかし)

1984年東京理科大学理学部化学科卒。同年工業技術院地質調査所入所、技術部化学課に配属。現在、地質情報研究部門地球化学研究グループ、博士(環境学、名古屋大学環境学専攻)。分析化学、地球化学を専門とし、地質試料の化学分析法の研究、炭酸塩の地球化学の研究等を行ってきた。現在は、地球化学標準物質の作製・値付け・品質管理を担当。認証地球化学標準物質の開発で2010年文部科学大臣表彰科学技術賞(開発部門)を受賞。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント (小野 晃: 産業技術総合研究所)

地球化学標準物質に関しては日本の国立研究所(地質調査所)が約50年にわたって研究開発に取り組んできた。この論文では、地質試料の信頼性の高い化学分析を支援することを目的とした地球化学標準物質の開発と提供のシナリオが明快に描出されている。50年間の研究開発の中で標準物質の利用ニーズの変化に応じてシナリオが柔軟に見直され、新たな研究計画に反映されていることは興味深い。日本独自のアイデアを含む地球化学標準物質が現在世界で広く使われていることも注目される。

この論文は他分野の読者からも読みやすい記述と構成になっており、多くの人々の参考になることが期待される。シンセシオロジー誌の論文として優れたものと評価する。

コメント (栗本 史雄: 産業技術総合研究所)

工業技術院地質調査所および産総研地質調査総合センターは50年にわたり、50種類以上の信頼性の高い標準物質を発行している。この論文では、地球化学標準物質に関する世界の動向や標準物質の開発に係るGSJの取り組みについて、研究の意義、プロセス、成果が詳細にまとめられている。また、分析機器の進展に伴う標準物質の変遷と今後の展望についても記述されている。このようにこの論文は地球化学標準物質のこの半世紀の進展を総括し、未来の展開を提示しており、シンセシオロジーに掲載するにふさわしいと判断する。

議論2 湿式法の重要性

質問 (小野 晃)

この論文の記述から、次のように理解してよろしいでしょうか。「機器分析法は分析に手間と熟練を要さないという利点はあるが、分析結果は相対値しか得られない。そこで機器の校正のために元素濃度の絶対値が付与されている標準物質が必要になる。一方湿式法は手間と熟練を要するが、分析結果は元素濃度の絶対値が得られるという利点がある。このため標準物質の元素濃度標準値はもっぱら湿式法によって決められている。」

上記の理解が正しければ、標準物質提供機関は分析値(絶対値)の信頼性を確保するために、絶対値が得られる湿式法の技術開発も合わせて行う必要があるのではないかと考えますがいかがでしょうか。また産総研では現在でも湿式法に関して何らかの努力がなされていますか。

回答 (岡井 貴司)

地球化学標準物質を開発した初期は、ご指摘のとおり、もっぱら湿式法により値付けを行っていたのですが、現在は、図4に示したとおり、二酸化ケイ素(SiO₂)およびII価鉄(FeO)は湿式法(SiO₂は重量法、FeOは滴定法)により値付けを行っており、それ以外の主要成分は、主に原子吸光法やICP発光分光分析法といった汎用

機器分析により値付けを行っています。これは、装置の進歩や、干渉等の他元素からの影響評価について研究が進み、これらの機器分析による定量分析の精度が向上し、JIS等の公定法での採用が進んだことおよび、産総研計量標準総合センター(NMIJ)の尽力により各元素の標準物質が整備され、トレーサビリティの取れる認証標準物質により検量線作製のための標準液を作製できるようになったためです。また、値付けは共同分析で行っていますが、湿式法で十分な精度を出すためには熟練が必要で、そうした分析ができることが少なくなってきたという側面もあります。

現在では、地球化学標準物質のための新たな湿式法の開発は行っておりませんが、地質試料の湿式法による化学分析法は古くから行われ、さまざまな改善がされてきたこともあり、成熟した方法となっています。湿式法では分析方法の手順に表現しにくい、ノウハウ的なものによる差が出てきますが、産総研にはそうしたノウハウの蓄積が多くありますので、湿式法で正確な分析ができる技術を維持するというところに腐心しております。具体的には後進に十分に引き継ぐとともに、前述したとおり湿式法で分析できることが少なくなってきた現状に鑑み、外部に対しても情報発信して、技術を残していくことが重要と考えております。

議論3 精度に関して分析方法と対象物質が競い合う関係

コメント(小野 晃)

2.2節の、地球化学標準物質の開発当初、共通の試料を世界各国の主要な機関で共同分析したところ予想よりも大きなデータのばらつきが出て、結果的にそれが分析方法の高精度化を促したとの記述は面白いと思えました。このことに関して査読者は次のような一般的な命題が成り立つと考えますが、著者の見解はいかがででしょうか。

分析という行為は、分析する手法と分析する対象物の二つからなります。複数の分析方法である対象物を分析して結果がばらついたとき、ばらつきの原因は二つあると考えられます。一つは分析方法間に存在するばらつきで、測定の再現性も含まれます。もう一つは分析対象物自体のばらつきで、試料の不均質性や特性の経時的な変化により生じます。二つのばらつきは絡み合って観測されるので一般に分離できませんが、もし一方のばらつきが他方のそれよりも圧倒的に小さいと推定される場合には、ばらつきの大きい方が明確に特定され、それを改良する明確な動機が生まれます。

2.2節で述べられているのは、分析結果のばらつきの原因が対象物質のばらつきではなく、むしろ分析方法のばらつきであるとの結論が明快に得られ、そこから新たな研究がスタートした事例と思います。

一方対象物質のばらつきを評価するには、それよりもずっと安定な分析方法が存在しなければなりません。機器分析は分解能や安定性に関しては湿式よりも優れている場合が多いのではないかと思います。このように分析方法と分析対象物質は精度という観点から互いに競い合う関係にあり、一方が進歩すれば他方がそれに追随しさらに追い越すという形で、両者がともに進歩していく関係にあるのではないかと考えます。今回の事例はその一つと考えられ興味深く思いました。

また共同分析の結果がどう出るかわからない段階で、結果がばらつくことを恐れずに(さらにいえば、自分のデータだけが皆から外れることを恐れずに)共同分析に参加する人たちの勇気と決断も賞賛に値すると思います。現代につながる普遍的価値だと思います。

回答(岡井 貴司)

ばらつきという点で考えると、改めて当時の技術レベルの高さを感じました。共同分析では、コメントいただいた分析手法と対象物質のばらつきを評価する際に、分析者の技術のばらつきが少ないことが重要になると思います。一つの分析方法で複数の分析者が分析した際に、技術に差がある(ないし全体の技術レベルが低い)場合、その分析方法が持つ基本的なばらつきを超えて、結果がばらつきます。そうすると、複数の分析方法の比較を行う際に、分析方法間によるばらつき以上に、個々の分析方法内でのばらつきが大きくなり、分析方法による違いが隠されてわからなくなることがあります。今回、図2に例示した二酸化ケイ素では、分析方法の違いというよりは、重量法での少しの手順の差でした。この少しの手順の差が、分析方法の違いとして結果に表れるためには、各分析者が非常に高い精度で分析していないと難しいことですので、当時の、共同分析参加機関が非常に高い分析技術を持っていたというのを改めて感じた次第です。

また、分析方法と対象物質が競い合うということは、私も強く感じました。議論2の回答で、現在は主に機器分析により値付けを行っていると言いましたが、まさに、機器分析と標準物質の開発がお互いに影響し合って、競い合うように進歩してきたことによると思います。

共同分析への参加は、真剣勝負の場ですが、熟練した分析者としてのプライドもあったのではと思っています(自分のデータだけが外れるのでは?というのは本当に大きなプレッシャーですから)。こうした分析者としてのプライドを持てるレベルにまで、後進を育成することも大事なことで考えております。

議論4 要素技術とGSJの強み

コメント(栗本 史雄)

要素技術とGSJの強みを記述した3.1.3項とそれらの関係を示した図3は重要です。内容はそのとおりですが、図3において両者の関係や効果を関連付けて表現できると、両者の関係がより明解になり、この論文と併せて要素技術とGSJの強みを明示できると考えます。

回答(岡井 貴司)

ご指摘のとおり、要素技術とGSJの強みが単に羅列になっておりましたので、3.1.3項の記述内容に合わせる形で、GSJの強みが要素技術の検討に与えた影響を両者の間に入れて、関係を矢印でつないでみました。これにより要素技術とGSJの強みの相互関係とこの論文との整合をとりました。

議論5 GSJ地球化学標準物質

コメント(栗本 史雄)

5.3節「GSJ地球化学標準物質の将来構想」はたいへん興味深い内容です。今回の論文は、長年の地球化学標準物質の進展を総括し、今後の展開を提示する貴重なものなので、これを踏まえてGSJの基本方針や将来構想にも言及できると良かったと思いますが、今後、この論文を契機にGSJ内での議論が進むことを期待します。

回答(岡井 貴司)

現時点であくまで著者が抱いている考えですので、将来構想としましたが、今後の議論に役立てたいと考えます。