

標準物質の値付けの実施について（金属 15 種混合標準液）

1. 背景

カドミウム、鉛、クロム、亜鉛、銅などの金属元素は、化学工業などの産業活動に伴い、公共用水中等に排出されており、人の健康や環境への影響が懸念されている。このため、化学物質管理によって排出抑制対策を推進するという観点から、水質汚濁防止法等で環境基準や排出基準が策定されており、測定方法が、日本工業規格（JIS）等の公定法として規定されている。

JIS においては、カドミウム、鉛、クロム、亜鉛、銅などの金属元素の測定方法として、多元素を同時分析可能な誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法や ICP 質量分析法による手法が規定されている。また、水道法においてもアルミニウム、鉄、マンガン、ほう素、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等について有害性以外にも水道水の品質確保の観点から水質基準等で測定の対象となっており、省令等によって試験方法が規定されている。

これらの物質の量を適切に評価するには、公定法に準拠した適切な測定を行うと同時に、国際単位系にトレーサブルな標準物質の使用が不可欠である。

JCSS においては、これまでにアルミニウム、鉄、マンガン、カドミウム、鉛、クロム、亜鉛、銅など 34 種類の無機標準液を、いずれも単成分の標準液として供給している。

従来、これらは、元素ごとに原子吸光法等の機器分析法で測定されてきたが、近年、JIS 等においても ICP 発光分析法や ICP 質量分析法など、複数元素を同時に分析する手法が主流となりつつあり、分析対象となる各成分を混合した信頼性の高い標準液の供給が強く望まれていた。

2 特定標準物質

金属 15 種混合標準液

3. 特定標準物質の概要

(1) 特定標準物質の成分等

アルミニウム、ほう素、カルシウム、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、カリウム、マグネシウム、マンガン、ナトリウム、ニッケル、鉛、亜鉛を含む標準液
(各元素の濃度は、10 mg/L ~ 100 mg/L)

(2) 特定標準物質の製造方法等

標準液を製造するための標準液製造用精密天びん、超純水製造装置及び分析計測装置であって指定校正機関の保管するものを用いて、質量比混合法によって製造されたものである。

質量比混合法は、ISO6142(質量比混合法による標準ガスの調製)などに規定されている方法であり、最も高い精確さを持つ標準物質を調製しうる一次標準物質の調製法として国際的に認められている手法である。標準液の特性値は、原料物質の純度、希釈物質中の不純物などの濃度、各成分の原子量、各成分の秤量値によって計算された値である。

今回の 15 種類の標準液の製造に際しては、(独)産業技術総合研究所(以下、産総研)において純度の値付けをされた原料物質あるいは産総研において開発された手法を用いて純度の値付けをされた原料物質を用いている。

各標準液成分の不確かさは、以下に示す原料物質、不純物、質量比混合法による調製、保存安定性、特定二次標準液への値付けのそれぞれの不確かさを合成して求めた。

原料純度による不確かさは、現在、JCSS 特定標準液の原料純度の不確かさとして用いている値(ほう素以外)である。ほう素については産総研によって評価された純度の不確かさである。

混合標準液の調製に用いる特定標準液中の不純物による不確かさを評価した。すなわち、混合標準液を調製する場合、15 種類の各単成分の特定標準液をもとに調製するが、その特定標準液に含まれる特定標準液の成分以外の 14 種類の成分の不純物について定量し、不純物量による不確かさを考慮した。

調製の不確かさは、混合標準液を 4 本調製し、そのうちの 3 本(原点と合わせて 2 点検量線として扱う)を用いて、残りの 1 本(試料として扱う)の濃度を測定し(各検量線毎に試料を繰り返し測定 5 回)得られた結果を一元配置の分散分析を行い評価した。検量線間の不偏分散(繰り返し誤差)から検量線内の不偏分散を差し引き、測定回数で除して計算した。ただし、差し引きの結果が負となる場合は、ゼロと評価した。

保存安定性の不確かさは、質量比混合法で調製した試料を、調製直後(0 か月目)、3 か月目、6 か月目に新たに質量比混合法で調製した標準液(検量線)を用いて、保存試料から 3 本を取り出し、誘導結合プラズマ発光分析計で測定した。得られた結果について、回帰分析を行い、単回帰係数及び単回帰係数のばらつきから 6 か月間の保存安定性(20)の不確かさを評価した。今回の申請は、20 の保存条件とした。

特定二次標準液への値付けの不確かさは、20 回繰り返し測定した濃度の試料標準偏差から、3 回測定の平均値に対する不確かさとして計算した。

不確かさは、全て濃度に対する相対不確かさ(%)として求めた。

特定二次標準液への値付けの不確かさのバジェット表

各元素 10 mg/L の場合

元素	原料純度 による標 準不確か さ(%)	原料中の不 純物による 標準不確か さ(%)	溶媒中不純物 による標準不 確かさ(%)	調製の標準 不確かさ (%)	測定の標 準不確か さ(%)	保存安定性に 伴う標準不確 かさ(%)	合成標準 不確かさ (%)	拡張不確 かさ(相 対)($k=2$) (%)
アルミニウム	0.0006	0.1617	0.0100	0	0.3988	0.2528	0.4992	1.0
ほう素	0.030	0.1617	0.0100	0	0.3970	0.3458	0.5517	1.2
カルシウム	0.0029	0.1443	0.0100	0.3089	0.4820	0.2626	0.6462	1.3
カドミウム	0.0006	0.1617	0.0100	0.2990	0.2912	0.6211	0.7656	1.6
コバルト	0.0012	0.1617	0.0100	0	0.3976	0.6787	0.8031	1.7
クロム	0.0058	0.1617	0.0100	0	0.3352	0.3905	0.5442	1.1
銅	0.0017	0.1617	0.0100	0	0.3675	0.3400	0.5262	1.1
鉄	0.0046	0.1617	0.0100	0	0.3863	0.4454	0.6115	1.3
カリウム	0.0578	0.4041	0.0100	0.2329	0.4728	0.2702	0.7194	1.5
マグネシウム	0.0578	0.1617	0.0100	0	0.3641	0.3881	0.5593	1.2
マンガン	0.0006	0.1617	0.0100	0	0.3384	0.4307	0.5712	1.2
ナトリウム	0.0058	0.1617	0.0100	0.2635	0.4557	0.3348	0.6446	1.3
ニッケル	0.0006	0.1617	0.0100	0	0.3129	0.3301	0.4828	1.0
鉛	0.0006	0.1617	0.0100	0	0.3904	0.3448	0.5455	1.1
亜鉛	0.0023	0.1617	0.0100	0	0.3000	0.3319	0.4758	1.0

各元素 100 mg/L の場合

元素	原料純度 による標 準不確か さ(%)	原料中の不 純物による 標準不確か さ(%)	溶媒中不純 物による標 準不確かさ (%)	調製の標準 不確かさ (%)	測定の標 準不確か さ(%)	保存安定性に 伴う標準不確 かさ(%)	合成標準 不確かさ (%)	拡張不確 かさ(相 対)($k=2$) (%)
アルミニウム	0.0006	0.1617	0.0010	0.4938	0.4651	0.1492	0.7131	1.5
ほう素	0.030	0.1617	0.0010	0.4273	0.5981	0.2217	0.7852	1.6
カルシウム	0.0029	0.1443	0.0010	0.1364	0.5202	0.2412	0.6068	1.3
カドミウム	0.0006	0.1617	0.0010	0.1282	0.5187	0.1897	0.5896	1.2
コバルト	0.0012	0.1617	0.0010	0	0.7148	0.3123	0.7966	1.6
クロム	0.0058	0.1617	0.0010	0.0057	0.6403	0.2672	0.7160	1.5
銅	0.0017	0.1617	0.0010	0.2696	0.7185	0.2187	0.8142	1.7
鉄	0.0046	0.1617	0.0010	0	0.6901	0.2077	0.7386	1.5
カリウム	0.0578	0.4041	0.0010	0.4680	0.4735	0.4578	0.9052	1.9
マグネシウム	0.0578	0.1617	0.0010	0.3335	0.5922	0.1795	0.7236	1.5
マンガン	0.0006	0.1617	0.0010	0.0810	0.6207	0.2320	0.6869	1.4
ナトリウム	0.0058	0.1617	0.0010	0.2255	0.4860	0.3259	0.6476	1.3
ニッケル	0.0006	0.1617	0.0010	0.3755	0.4656	0.1680	0.6420	1.3
鉛	0.0006	0.1617	0.0010	0.2232	0.7001	0.1553	0.7683	1.6
亜鉛	0.0023	0.1617	0.0010	0.3943	0.5420	0.1981	0.7174	1.5

不確かさまとめ

元素	濃度範囲 (mg/L)	拡張不確かさ(相 対)($k=2$)(%)
アルミニウム	10 ~ 100	1.5
ほう素	10 ~ 100	1.6
カルシウム	10 ~ 100	1.3
カドミウム	10 ~ 100	1.6
コバルト	10 ~ 100	1.7
クロム	10 ~ 100	1.5
銅	10 ~ 100	1.7
鉄	10 ~ 100	1.5
カリウム	10 ~ 100	1.9
マグネシウム	10 ~ 100	1.5
マンガン	10 ~ 100	1.4
ナトリウム	10 ~ 100	1.3
ニッケル	10 ~ 100	1.3
鉛	10 ~ 100	1.6
亜鉛	10 ~ 100	1.5

4. 計量法第135条1項に基づく校正実施機関

財団法人 化学物質評価研究機構

5. 特定標準器による校正等を行う標準物質の校正周期及び不確かさ

特定標準器による校正等を行う標準物質	校正 周期	拡張不確かさ(相対)($k=2$)(%)	
金属15種混合標準液 (各元素の濃度: 10 mg/L ~ 100 mg/L)	6月	アルミニウム	1.5
		ほう素	1.6
		カルシウム	1.3
		カドミウム	1.6
		コバルト	1.7
		クロム	1.5
		銅	1.7
		鉄	1.5
		カリウム	1.9
		マグネシウム	1.5
		マンガン	1.4
		ナトリウム	1.3
		ニッケル	1.3
		鉛	1.6
		亜鉛	1.5

6. トレーサビリティの体系図

