

## 標準物質の値付けの実施について（陰イオン 7 種混合標準液）

## 1. 背景

塩化水素、窒素酸化物、硫黄酸化物等は、化学工業などの産業活動に伴って、大気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、大気汚染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、塩化水素、窒素酸化物、硫黄酸化物等の測定方法として、多成分を同時分析可能なイオンクロマトグラフ法による手法が規定されている。また、水道法の水質基準でも、ふっ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンなどがイオンクロマトグラフ法による一斉分析法として規定されており、最も一般的な測定方法となっている。これらのイオンクロマトグラフ法の測定においては、ふっ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、りん酸イオン、硫酸イオンを含む陰イオン混合標準液が多く用いられており、窒素酸化物等の有害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、これまでにふっ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、りん酸イオン、硫酸イオンの 7 種類の陰イオン標準液を、いずれも単成分の標準液として供給している。

しかしながら、近年、JIS 等において複数成分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標準液の供給が強く望まれていた。

## 2 特定標準物質

陰イオン 7 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

ふっ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、りん酸イオン、硫酸イオンを含む標準液

(各成分の濃度は、ふっ化物イオン：5 mg/L ~ 20 mg/L、塩化物イオン：10 mg/L ~ 20 mg/L、亜硝酸イオン：15 mg/L ~ 100 mg/L、臭化物イオン：10 mg/L ~ 100 mg/L、硝酸イオン：30 mg/L ~ 100 mg/L、りん酸イオン：30 mg/L ~ 200 mg/L、硫酸イオン：40 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7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、7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6種類の成分の不純物について定量し、陰イオン7種混合標準液の混合の割合を加味した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組(多少濃度の異なる2つの標準液の組)調製し、そのうちの3組(検量線として扱う)を用いて、残りの1組(多少濃度の異なる2つの試料として扱う)の濃度をイオンクロマトグラフ法によって測定し(各組の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の組(検量線)を用いて、保存試料から3本を取り出し、イオンクロマトグラフ法で測定した。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の不確かさを評価した。今回の申請は、褐色ガラス製容器で5 の条件とした。

特定二次標準液への値付けの不確かさは、イオンクロマトグラフ法によって20回繰り返し測定した濃度の実験標準偏差から、3回測定の平均値に対する標準偏差として計算した。

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

ふっ化物イオン：5 mg/L、塩化物イオン：10 mg/L、亜硝酸イオン：15 mg/L、臭化物イオン：10 mg/L、硝酸イオン：30 mg/L、りん酸イオン：30 mg/L、硫酸イオン：40 mg/L  
の場合

| 成分      | 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 (k=2) (%) |
|---------|-------------------|----------------------|---------------------|---------------|---------------|--------------------|--------------|------------------|
| ふっ化物イオン | 0.1300            | 0.1559               | 0.0200              | 0             | 0.2948        | 0.2331             | 0.4276       | 0.9              |
| 塩化物イオン  | 0.0006            | 0.0808               | 0.0100              | 0             | 0.2561        | 0.6861             | 0.7369       | 1.5              |
| 亜硝酸イオン  | 0.0450            | 0.0481               | 0.0067              | 0             | 0.2273        | 0.2040             | 0.3125       | 0.7              |
| 臭化物イオン  | 0.0200            | 0.0982               | 0.0100              | 0             | 0.3841        | 0.9636             | 1.0422       | 2.1              |
| 硝酸イオン   | 0.0250            | 0.0221               | 0.0033              | 0             | 0.3244        | 0.3754             | 0.4973       | 1.0              |
| りん酸イオン  | 0.0500            | 0.0241               | 0.0167              | 0.3495        | 0.4756        | 0.5062             | 0.7797       | 1.6              |
| 硫酸イオン   | 0.0578            | 0.0152               | 0.0025              | 0.0976        | 0.4125        | 0.5980             | 0.7354       | 1.5              |

原料中の不純物による標準不確かさ：例えば、ふっ化物イオンの濃度に影響する他の6成分中に不純物として含まれるふっ化イオンによる標準不確かさ

ふっ化物イオン：20 mg/L、塩化物イオン：20 mg/L、亜硝酸イオン：100 mg/L、臭化物イオン：100 mg/L、硝酸イオン：100 mg/L、りん酸イオン：200 mg/L、硫酸イオン：100 mg/L  
の場合

| 成分      | 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 (k=2) (%) |
|---------|-------------------|----------------------|---------------------|---------------|---------------|--------------------|--------------|------------------|
| ふっ化物イオン | 0.1300            | 0.1790               | 0.0050              | 0             | 0.2904        | 0.5135             | 0.6301       | 1.3              |
| 塩化物イオン  | 0.0006            | 0.1905               | 0.0050              | 0.1359        | 0.2245        | 0.2784             | 0.4274       | 0.9              |
| 亜硝酸イオン  | 0.0450            | 0.0311               | 0.0010              | 0.0969        | 0.1902        | 0.2040             | 0.3003       | 0.7              |
| 臭化物イオン  | 0.0200            | 0.0358               | 0.0010              | 0             | 0.2109        | 0.1979             | 0.2921       | 0.6              |
| 硝酸イオン   | 0.0250            | 0.0323               | 0.0010              | 0             | 0.2184        | 0.3754             | 0.4362       | 0.9              |
| りん酸イオン  | 0.0500            | 0.0156               | 0.0025              | 0             | 0.2789        | 0.2595             | 0.3845       | 0.8              |
| 硫酸イオン   | 0.0578            | 0.0323               | 0.0010              | 0.0942        | 0.4448        | 0.1705             | 0.4901       | 1.0              |

不確かさまとめ

| 成分      | 濃度範囲<br>(mg/L) | 拡張不確かさ( 相対 )<br>( $k=2$ ) (%) |
|---------|----------------|-------------------------------|
| ふっ化物イオン | 5 ~ 20         | 1.3                           |
| 塩化物イオン  | 10 ~ 20        | 1.5                           |
| 亜硝酸イオン  | 15 ~ 100       | 0.7                           |
| 臭化物イオン  | 10 ~ 100       | 2.1                           |
| 硝酸イオン   | 30 ~ 100       | 1.0                           |
| りん酸イオン  | 30 ~ 200       | 1.6                           |
| 硫酸イオン   | 40 ~ 100       | 1.5                           |

4 . 計量法第 1 3 5 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<br>周期 | 拡張不確かさ ( 相対 ) ( $k=2$ ) (%)  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |
|--|----------|--|---------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|-------|-----|--------|-----|-------|-----|
| 陰イオン7種混合標準液<br>( 各成分の濃度は、<br>ふっ化物イオン : 5 mg/L ~ 20 mg/L、<br>塩化物イオン : 10 mg/L ~ 20 mg/L、<br>亜硝酸イオン : 15 mg/L ~ 100 mg/L、<br>臭化物イオン : 10 mg/L ~ 100 mg/L、<br>硝酸イオン : 30 mg/L ~ 100 mg/L、<br>りん酸イオン : 30 mg/L ~ 200 mg/L、<br>硫酸イオン : 40 mg/L ~ 100 mg/L ) | 6月       | <table border="0"> <tr> <td>ふっ化物イオン</td> <td>1.3</td> </tr> <tr> <td>塩化物イオン</td> <td>1.5</td> </tr> <tr> <td>亜硝酸イオン</td> <td>0.7</td> </tr> <tr> <td>臭化物イオン</td> <td>2.1</td> </tr> <tr> <td>硝酸イオン</td> <td>1.0</td> </tr> <tr> <td>りん酸イオン</td> <td>1.6</td> </tr> <tr> <td>硫酸イオン</td> <td>1.5</td> </tr> </table> | ふっ化物イオン | 1.3 | 塩化物イオン | 1.5 | 亜硝酸イオン | 0.7 | 臭化物イオン | 2.1 | 硝酸イオン | 1.0 | りん酸イオン | 1.6 | 硫酸イオン | 1.5 |
| ふっ化物イオン  | 1.3      |  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |
| 塩化物イオン   | 1.5      |  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |
| 亜硝酸イオン   | 0.7      |  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |
| 臭化物イオン   | 2.1      |  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |
| 硝酸イオン  | 1.0      |  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |
| りん酸イオン   | 1.6      |  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |
| 硫酸イオン  | 1.5      |  |         |     |        |     |        |     |        |     |       |     |        |     |       |     |

6. トレーサビリティの体系図

