

令和2年度環境測定分析

統一精度管理調査

模擬大気試料(PM2.5の模擬分解液)

1. ニッケル(詳細項目)
2. 亜鉛(詳細項目)
3. 鉄(詳細項目)
4. 鉛(詳細項目)
5. アルミニウム(詳細項目)
6. その他(マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム)(参照項目)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

目次

- 1. 調査結果の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
- 2. 個別の結果について
- 2.1 ニッケル・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12
- 2.2 亜鉛・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16
- 2.3 鉄・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25
- 2.4 鉛・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28
- 2.5 アルミニウム・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 33
- 2.6 その他・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36

1. 調査結果の概要

1.1 調査対象（本編3-4、8頁）

- ・共通試料3：模擬大気試料（本編4頁）

ニッケル標準液、亜鉛標準液、鉄標準液、鉛標準液、アルミニウム標準液、マンガン標準液、銅標準液、カルシウム標準液、ナトリウム標準液、カリウム標準液、ストロンチウム標準液、硝酸の所定量を超純水で希釈した。

- ・高等精度管理調査（本編8頁）：測定回数は1回以上5回以内

- ・分析対象項目（本編3頁）

- (1) ニッケル

- (2) 亜鉛

- (3) 鉄

- (4) 鉛

- (5) アルミニウム

- (6) その他（マンガン、銅、カルシウム、ナトリウム、カリウム）

1.2 試料(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通試料3	模擬大気試料	ニッケル	5.00 ng/mL	(分析対象) 詳細項目
		亜鉛	12.0 ng/mL	
		鉄	48.0 ng/mL	
		鉛	1.00 ng/mL	
		アルミニウム	55.00 ng/mL	
		マンガン	1.00 ng/mL	参照項目
		銅	7.00 ng/mL	
		カルシウム	90.0 ng/mL	
		ナトリウム	110 ng/mL	
		カリウム	100 ng/mL	
		ストロンチウム	10.0 ng/mL	(共存物質)
		硝酸	0.303 mol/L	

1.3 分析方法(本編5頁)

「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)により分析する。ただし、他の方法(ICP-AES等)も可とする。

1.4 回答数等(本編15頁)

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 (%)
		ND	Grubbs	平均値の 0.113倍以下	計	
ニッケル	118	1	5	0	6	5.08
亜鉛	115	0	3	0	3	2.61
鉄	113	0	10	0	10	8.85
鉛	120	1	15	0	16	13.3
アルミニウム	108	0	7	0	7	6.48
マンガン	101	1	6	0	7	6.93
銅	99	0	5	0	5	5.05
カルシウム	82	1	1	2	4	4.88
ナトリウム	78	2	6	0	8	10.3
カリウム	77	1	4	0	5	6.49

1.5 棄却限界値と平均値(本編15頁)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (ng/mL)	上限値 (ng/mL)	外れ値等棄却後の 平均値(ng/mL)
ニッケル	4.26	5.60	4.93
亜鉛	5.56	20.0	12.8
鉄	41.8	53.4	47.6
鉛	0.854	1.14	0.996
アルミニウム	46.2	61.9	54.0
マンガン	0.833	1.15	0.990
銅	5.99	7.79	6.89
カルシウム*	-24.2	230	106
ナトリウム	89.6	128	109
カリウム	78.2	122	100

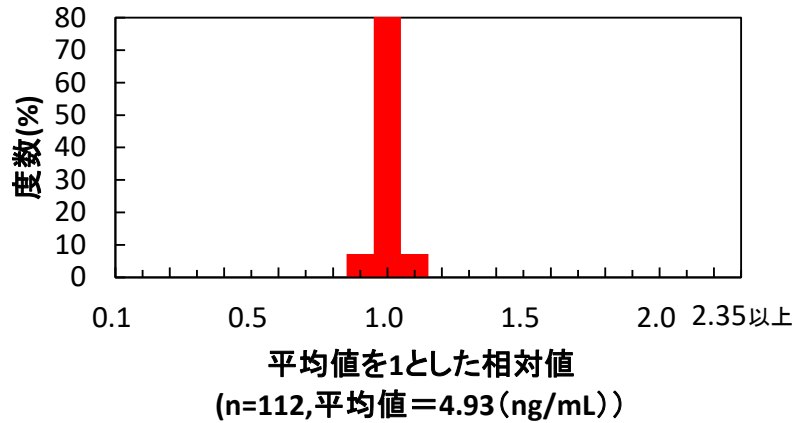
1.6 空間精度等 (本編17頁)

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (ng/mL)	空間精度		最小値 (ng/mL)	最大値 (ng/mL)	中央値 (ng/mL)	設定濃度 (ng/mL)
				SD (ng/mL)	CV%				
ニッケル	前	117	4.84	0.827	17.1	0.00479	7.95	4.91	5.00
	後	112	4.93	0.196	3.99	4.39	5.54	4.91	
亜鉛	前	115	12.8	3.31	25.9	0.0141	34.0	12.3	12.0
	後	112	12.8	2.12	16.6	5.74	19.7	12.3	
鉄	前	113	47.7	8.29	17.4	0.0526	93.4	47.8	48.0
	後	103	47.6	1.71	3.60	44.1	53.2	47.6	
鉛	前	119	1.01	0.223	22.1	0.00153	2.42	1.00	1.00
	後	104	0.996	0.0421	4.22	0.872	1.11	1.00	
アルミニウム	前	108	54.2	6.56	12.1	5.50	75.0	54.3	55.0
	後	101	54.0	2.31	4.28	46.4	59.0	54.2	
マンガン	前	100	0.974	0.187	19.2	0.00115	1.67	0.989	1.00
	後	94	0.990	0.0466	4.71	0.864	1.14	0.989	
銅	前	99	6.94	2.00	28.8	0.00895	23.5	6.88	7.00
	後	94	6.89	0.269	3.90	6.41	7.53	6.88	
カルシウム	前	81	105	41.8	39.8	0.190	254	91.8	90.0
	後	78	106	35.4	33.6	18.5	215	91.9	
ナトリウム	前	76	108	19.8	18.3	0.105	162	108	110
	後	70	109	5.83	5.37	96.6	127	108	
カリウム	前	76	97.9	17.7	18.1	0.0996	142	99.7	100
	後	72	100	6.75	6.73	79.9	122	99.9	

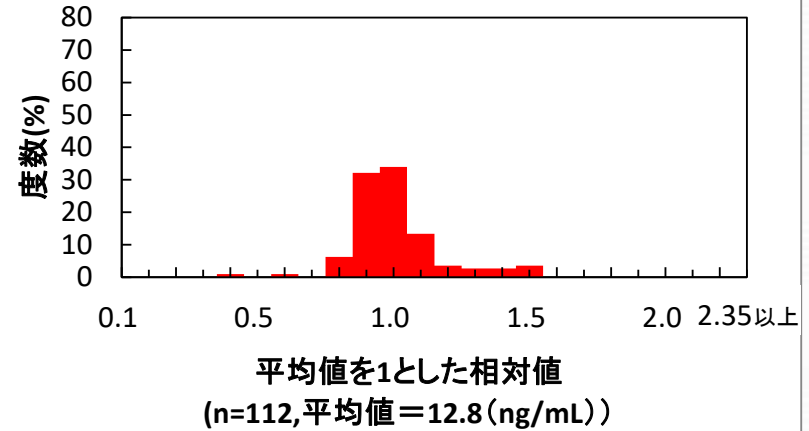
* :Grubbsの検定の棄却によるもの。ただし、「棄却前」、「棄却後」とともに、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

1.7 ヒストグラム(1)(本編20頁)

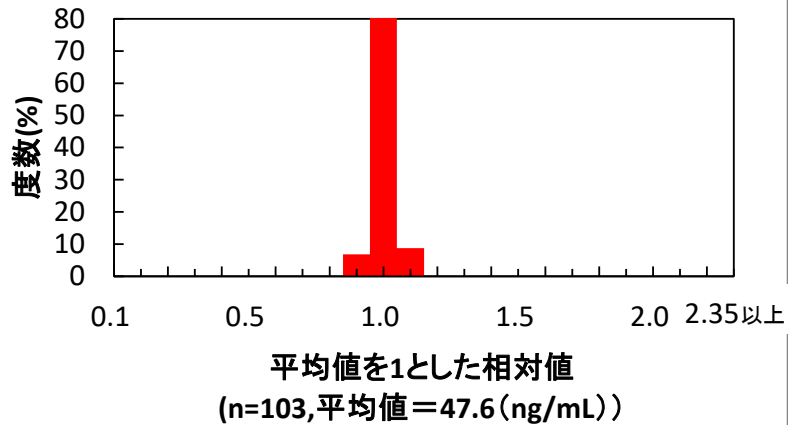
ニッケル



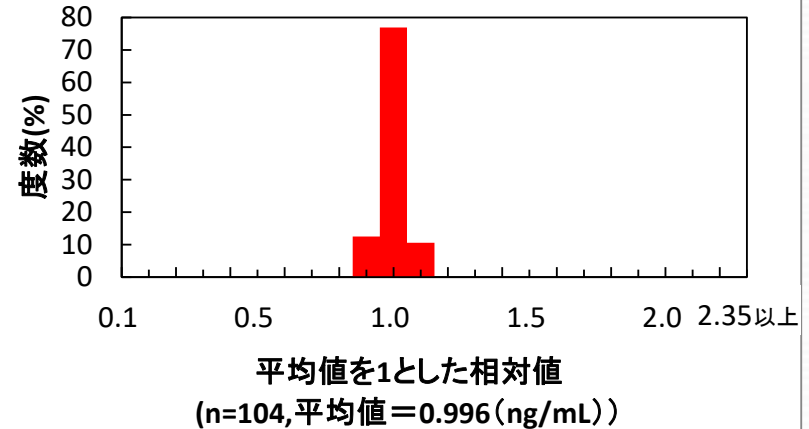
亜鉛



鉄

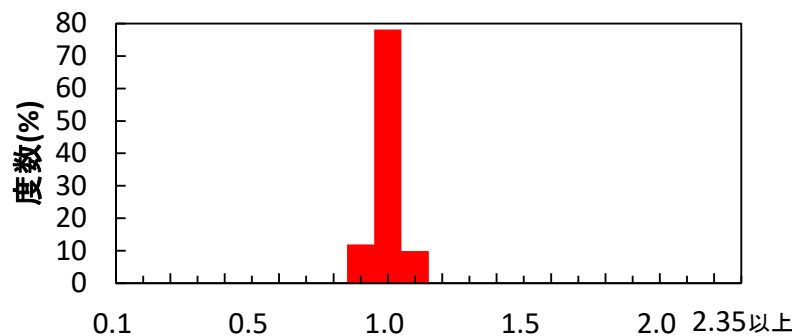


鉛



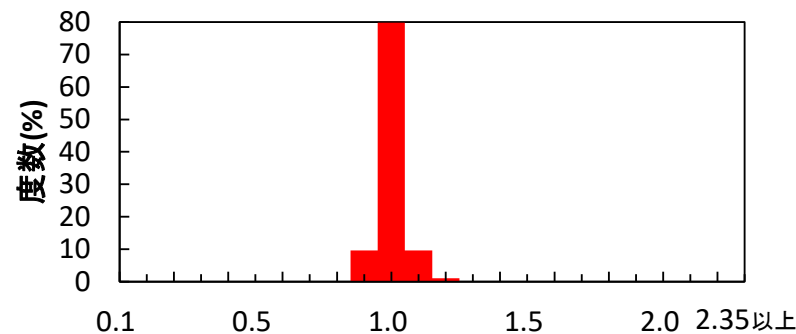
1.8 ヒストグラム(2)(本編20頁)

アルミニウム



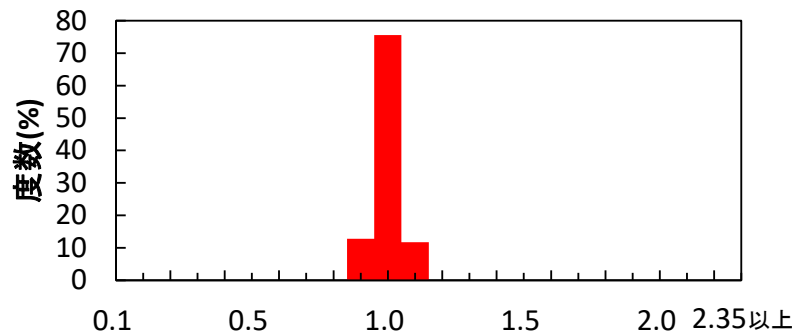
平均値を1とした相対値
(n=101, 平均値=54.0 (ng/mL))

マンガン



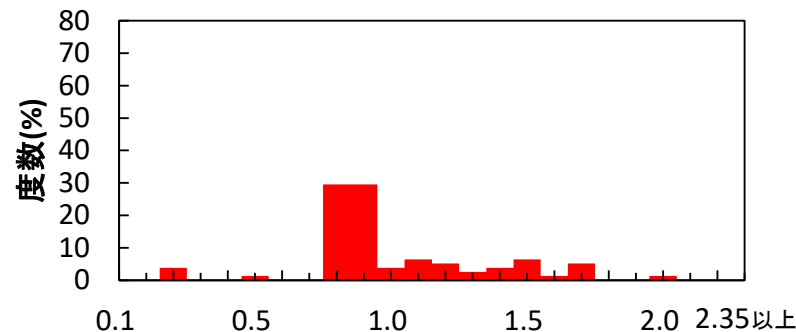
平均値を1とした相対値
(n=94, 平均値=0.990 (ng/mL))

銅



平均値を1とした相対値
(n=94, 平均値=6.89 (ng/mL))

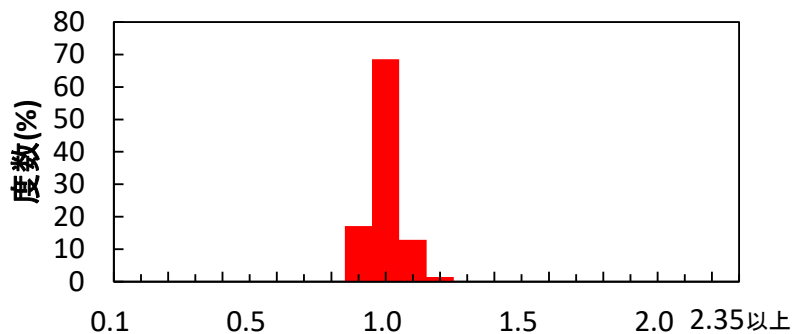
カルシウム



平均値を1とした相対値
(n=78, 平均値=106 (ng/mL))

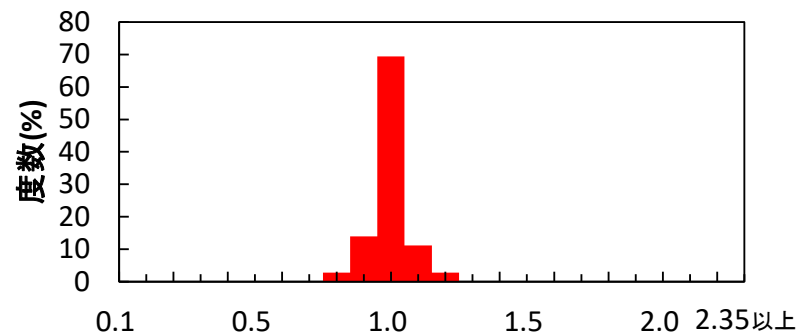
1.9 ヒストグラム(3)(本編21頁)

ナトリウム



平均値を1とした相対値
(n=70, 平均値=109(ng/mL))

カリウム



平均値を1とした相対値
(n=72, 平均値=100(ng/mL))

2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 その他

2.1.1 ニッケルの分析方法

○「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)

ICP質量分析法が115回答とほとんどであったが、ICP発光分光分析法が3回答でそのうち1回答が「ND」であった。

2.1.2 外れ値の原因(ニッケル)

○ ND 1回答

・ICP発光分光分析法の感度不足 1回答

○ Grubbsで小さい値 3回答

・計算ミスや報告書の記入ミス 3回答

○ Grubbsで大きい値 2回答

・計算ミスや報告書の記入ミス 1回答

・原因不明 1回答

2.1.3 要因別の解析1(ニッケル)

○使用した水

・「蒸留水」の水準(4回答): 平均値が4.79 ng/mLと若干低く室間精度CVが5.60%と若干悪い結果となった。

○試料希釈率

・ 試料希釈率について、「2以上5未満」の水準の室間精度CVが「1(無希釈)」の水準と比較して有意に悪い⇒低倍率の希釈操作が室間精度CV悪化の原因となっていると考えられる。

○内標準の添加方法

・「オンラインで添加」と「試験液で事前に添加」では一般的には、両者が同等あるいは「試験液に事前に添加」の水準で室間精度CVが良好になることが予想され、ほかの項目(亜鉛、鉛、鉄、アルミニウム)ではそのような結果になったが、ニッケルにおいては逆の結果となった。

内標準の添加方法	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度 SD(ng/mL)	室間精度 CV%
1. オンラインで添加	87	4.91	0.180	3.67
2. 試験液に事前に添加	16	4.99	0.256	5.14

2.1.4 要因別の解析2(ニッケル)

○検量線の作成等

・空試験の指示値/試料の指示値は、「0.01以上0.02未満」及び「0.02以上0.04未満」の水
準において、室間精度CVが大きい⇒ニッケルの空試験値が高濃度に検出された場合、鉄
やクロムが同時に検出された場合にはステンレスからの汚染が考えられるので、実験室環
境の改善や使用器具類の変更が必要である。

空試験の指示値/試料の指示値	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度 SD(ng/mL)	室間精度 CV%
1. 0.005未満	38	4.92	0.184	3.75
2. 0.005以上0.01未満	18	4.93	0.122	2.48
3. 0.01以上0.02未満	18	4.93	0.110	2.24
4. 0.02以上0.04未満	22	4.89	0.277	5.66
5. 0.04以上	13	5.04	0.243	4.82

○モニターイオン

・m/z 58を測定に使用している回答があったが、試料溶液に鉄が共存する場合には
58Fe⁺による同重体干渉が問題となる。環境分析においては、ニッケルを含む試料には一
定程度の鉄が共存すると考えられるので、ニッケルの測定にm/z 58を使用するのは不適
切である。

2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 その他

2.2.1 亜鉛の分析方法

○「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)

ICP質量分析法が112回答とほとんどであったが、ICP発光分光分析法が3回答であった。

2.2.2 外れ値の原因(亜鉛)

○Grubbsで小さい値 1回答

・計算ミスや報告書の記入ミス 1回答

○Grubbsで大きい値 2回答

・計算ミスや報告書の記入ミス 1回答

・原因不明 1回答

2.2.3 要因別の解析1(亜鉛)

○使用した水

・「蒸留水」及び「イオン交換水」で分析に影響は見られなかったが、亜鉛は水の不純物として最も問題となる元素の一つであり、ng/mLレベルの分析には「超純水」を使用すべきである。

○セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比

- ・「0.5%未満」の水準において室間精度CVが有意に小さい値となった。
⇒酸化物イオン生成比は、プラズマ温度の指標であり、
その値が小さいほど高温なプラズマである。

亜鉛はイオン化エネルギーが比較的大きいことから、低温のプラズマ条件では試料の液性(酸濃度)や主要成分の組成変化により感度が大きく変動することが知られており、とくに環境試料の分析においては**高温のプラズマ条件を使用することが望ましい**。

セリウムまたはバリウムによる酸化物イオン生成比(%)	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度 SD(ng/mL)	室間精度 CV%
1. 0.5未満	28	12.5	1.12	8.96
2. 0.5以上1.0未満	38	12.9	2.32	18.0
3. 1.0以上1.5未満	12	13.2	2.52	19.0
4. 1.5以上2未満	7	13.0	2.56	19.8
5. 2以上	9	12.1	0.898	7.45

2.2.4 要因別の解析2(亜鉛)

○検量線標準液調製からの経過日

・「30日以上」の水準において「1日未満」の水準と室間精度CVIに有意差が認められた(31.1%及び13.5%)

⇒亜鉛は溶液保管中における保管容器からの溶出や雰囲気からの汚染の影響を特に受けやすく、バックグラウンド上昇が避けられない元素である。バックグラウンドの統一の観点からも、標準液は用時調製が望ましい。

○MDL

・MDLが0.1ng/mL以上の場合は室間精度が大きい

⇒MDLが0.1 ng/mLを超える(平均値の100分の1を超える)場合に、測定値のばらつきが大きくなる傾向を示している。亜鉛のように、比較的操作用ブランクの大きい元素については、MDLの大きさは操作用ブランクの大きさを反映していると考えられる

分析方法検出下限値(MDL) (ng/mL)	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度 SD(ng/mL)	室間精度 CV%
1. 0.04未満	24	12.3	1.14	9.26
2. 0.04以上0.1未満	10	12.4	0.681	5.49
3. 0.1以上0.4未満	17	13.6	2.99	22.0
4. 0.4以上1未満	25	12.7	2.92	23.0
5. 1以上	16	12.6	1.56	12.3

2.2.5 要因別の解析3(亜鉛)

○ICP質量分析法による亜鉛分析の課題 ①ブランクコントロール

- ・亜鉛は環境中に普遍的に存在する元素であり、
- ・微量元素分析で汎用的に使用される樹脂・ゴム製品
(実験用手袋やポンプチューブなど)に不純物として含まれる
⇒操作ブランクの低減(ブランクコントロール)が困難
- ・空試験値を下げるためには
⇒実験室環境を清浄に保つ
使用器具類の洗浄を十分に実施
使用する試薬や超純水を統一
できるだけ希釈や前処理の手順を簡素化

2.2.6 要因別の解析4(亜鉛)

○ICP質量分析法による亜鉛分析の課題 ②分析装置の測定条件

- ・亜鉛は比較的イオン化エネルギーが高く、試料溶液の組成の変化(酸濃度を含む)や、プラズマ条件の変化により信号強度が大きく影響を受ける
 - ⇒検量線作成用標準液と試料溶液について酸濃度や主成分組成を厳密に統一する
 - できるだけ高温のプラズマ条件を使用する
 - 一般的には環境分析においては高温のプラズマ条件(ロバスト条件と呼ばれる)を使用することが推奨される。
 - ただし、ロバスト条件と測定感度はトレードオフの関係がある

2.2.7 プラズマ条件による亜鉛の測定値の違い (亜鉛)

検量線作成用標準液の硝酸濃度を 0.3 mol L^{-1} または 1.0 mol L^{-1} として2種類の異なるプラズマ条件で共通試料③を測定

プラズマ条件及び標準液の硝酸濃度の違いによる亜鉛及びニッケルの測定値の比較(単位 ng mL^{-1})

元素	プラズマ条件A		プラズマ条件B	
	0.3 mol L^{-1}	1.0 mol L^{-1}	0.3 mol L^{-1}	1.0 mol L^{-1}
Zn	11.2 ± 0.7	11.8 ± 0.8	11.3 ± 0.8	15.1 ± 1.1
Ni	4.59 ± 0.16	4.93 ± 0.17	4.82 ± 0.16	4.57 ± 0.15

$n=5$, 平均値 \pm 標準偏差

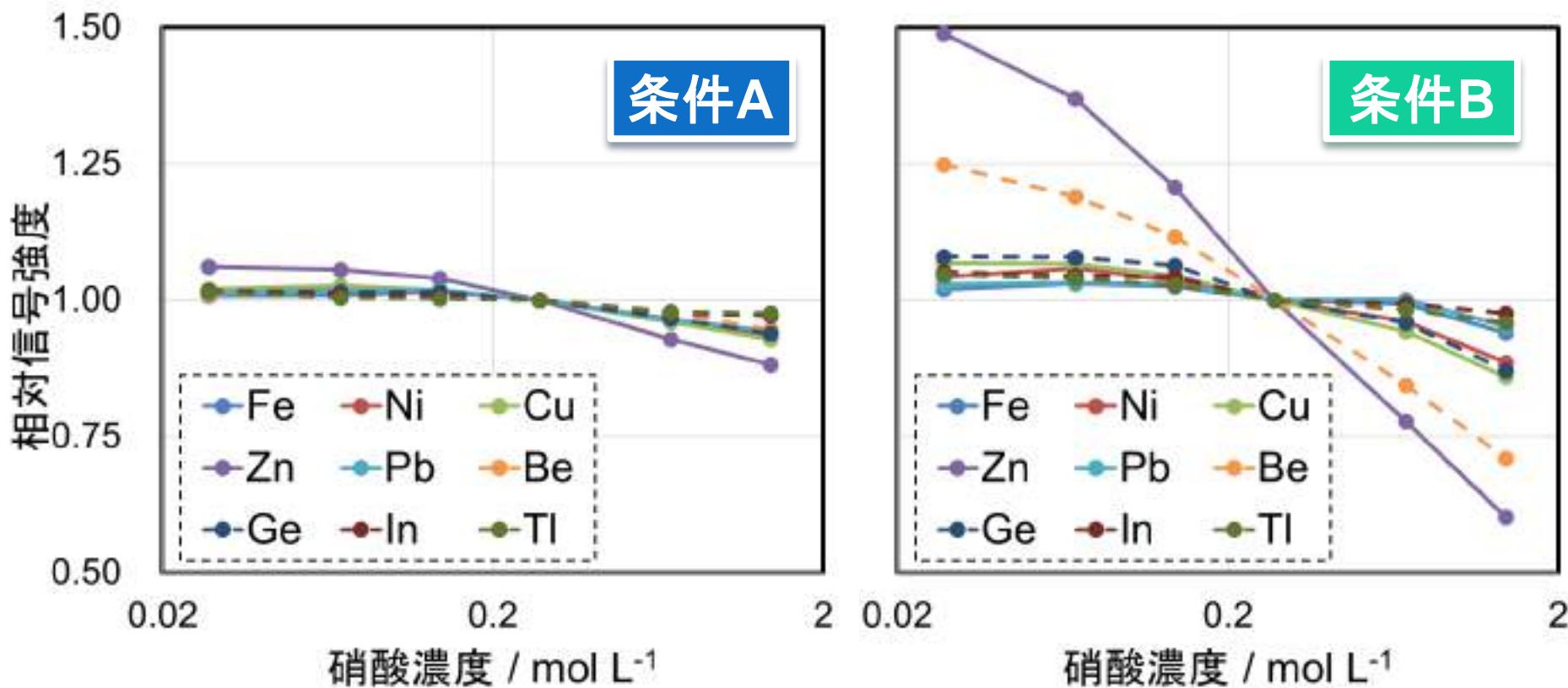
プラズマ条件A: 高周波出力 1.55 kW , CeO^+/Ce^+ 0.55% (1.5%)

プラズマ条件B: 高周波出力 1.20 kW , CeO^+/Ce^+ 1.05% (3.7%)

○低温のプラズマ条件(条件B)では測定試料と標準液の硝酸濃度が異なると亜鉛の測定値に顕著な影響が認められる

2.2.8 硝酸濃度による信号強度の変動(亜鉛)

多元素混合液を硝酸濃度 $0.03 \sim 1.5 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲で調製し
プラズマ条件A及びBで測定



○低温のプラズマ条件(条件B)において硝酸濃度の変化に伴う信号強度の変動が元素により異なる(亜鉛で顕著)

2.2.9 過去の結果との比較(亜鉛)

過去の模擬水質試料には共存物質が添加されていた一方で今年度の模擬大気試料には共存物質が添加されていないことに加え、模擬水質試料の分析において実施される酸処理等の前処理を施さないにも関わらず、同濃度レベルの調査で室間精度の悪化が認められる。さらに、同様の比較を行ったニッケルや鉛では室間精度の改善が見られることから、亜鉛に関してはより一層の技能の向上が求められる。

過去の結果との比較(ICP質量分析法のみを抜粋)

年度	試料	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度		設定濃度 (ng/mL)
				SD (ng/mL)	CV%	
H17年度	模擬水質試料	106 (353中)	26.1	2.45	9.4	26
H25年度	模擬水質試料	168 (351中)	14.6	2.01	13.8	15
R02年度	模擬大気試料	109	12.9	2.03	15.8	12.0

2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 その他

2.3.1 鉄の分析方法

○「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)

ICP質量分析法が108回答で、ICP発光分光分析法が5回答であった。

2.3.2 外れ値の原因(鉄)

○Grubbsで小さい値 3回答

・計算ミスや報告書の記入ミス 3回答

○Grubbsで大きい値 7回答

・不適切な検量線 1回答

・器具や水の汚染 4回答

・計算ミスや報告書の記入ミス 1回答

・不適切な内標準の濃度、測定条件 1回答

2.3.3 要因別の解析(鉄)

○分析値に悪影響を及ぼす要因

- ・検量線の直線性が悪い(上に凸である場合など)
⇒検量線が直線となる範囲内で定量する
- ・空試験値のばらつきが大きい場合に外れ値となることが多い。
- ・試料の直前の高濃度標準溶液の影響(クロスコンタミネーション)
⇒シーケンス(測定した順に、検体名と生カウントを記録した表)を保存し、必要に応じて確認すると、そのようなトラブルに気づくことができる。

外れ値棄却後の回答についての解析では、鉄濃度の平均値に明確な違いが見られた要因がほとんどなかった。ICP質量分析法でもICP発光分光分析法でも、どの内標準元素(Co、Y、In、Ga、Ge、Rh、Sc)やコリジョンガス(He、H₂)を使用しても、器具や装置を清浄に保ち、装置を安定した状態に調整し、検量線の直線性や内標準元素の測定条件を最適化していれば、良い値が得られたといえる。

2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 その他

2.4.1 鉛の分析方法

- 「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)
ICP質量分析法が118回答であった。他の方法としては、ICP発光分光分析法、原子吸光法が各1回答と少なかった
- ICP発光分光分析法の分析結果はND「検出下限値(3 ng/mL)未満」⇒設定濃度は1.00 ng/mLであり、定量は難しい
- 原子吸光法は原子吸光法の中でも感度のよい電気加熱原子吸光法であった

2.4.2 外れ値の原因(鉛)

○ ND 1回答

○ Grubbsで小さい値 3回答

- ・計算ミスや報告書の記入ミス 2回答
- ・高希釈倍率による測定精度の低下 1回答

○ Grubbsで大きい値 11回答

- ・高希釈倍率による測定精度の低下 4回答
- ・器具や水の汚染 2回答
- ・原因不明 5回答

2.4.3 要因別の解析-1(鉛)

○試料の希釈

希釈倍率が高くなると外れ値の割合が高くなる傾向がある。

⇒測定においては定量下限等を考慮し、必要以上の希釈は避けるべき

希釈率	回答数	棄却数	棄却した割合(%)
1	88	6	6.8
2~5	11	3	27
5	6	1	16
10	10	4	40
20	2	1	50

○空試験値

試料の指示値との比「4%以上」の回答は室間精度CVが大きい

空試験の指示値/試料の指示値	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度 SD(ng/mL)	室間精 度CV%
1. 0.005未満	32	0.999	0.0314	3.15
2. 0.005以上0.01未満	20	0.997	0.0440	4.42
3. 0.01以上0.02未満	18	0.993	0.0304	3.06
4. 0.02以上0.04未満	14	1.02	0.0422	4.15
5. 0.04以上	14	0.981	0.0670	6.84

2.4.4 要因別の解析-2(鉛)

○検量線

試料の指示値/検量線最高濃度指示値が「0.1未満」の平均値が低い
⇒検量線の中央付近での定量が望ましい

試料の指示値/検量線最高濃度 指示値	回答数	平均値 (ng/mL)	室間精度 SD(ng/mL)	室間精 度CV%
1. 0.1未満	53	0.988	0.0457	4.63
2. 0.1以上0.2未満	29	1.01	0.0340	3.35
3. 0.2以上0.5未満	18	0.993	0.0409	4.12
4. 0.5以上1未満	1	1.02	-	-
5. 1以上	2	0.997	-	-

2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

2.6 その他

2.5.1 アルミニウムの分析方法

○「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「無機元素測定法 第2版(2019年5月)」に定める方法(ICP-MS法)

ICP質量分析法が103回答で、ICP発光分光分析法が5回答であった。

2.5.2 外れ値の原因(アルミニウム)

○Grubbsで小さい値 2回答

- ・試料が空試験値の変動範囲内で定量不可 1回答
- ・計算ミスや報告書の記入ミス 1回答

○Grubbsで大きい値 5回答

- ・不適切な検量線 2回答
- ・器具や水の汚染 2回答
- ・不適切な内標準の濃度、測定条件 1回答

2.5.3 要因別の解析(アルミニウム)

○分析値に悪影響を及ぼす要因

- ・検量線の直線性が悪い(上に凸である場合など)
⇒検量線が直線となる範囲内で定量する
- ・空試験値のばらつきが大きい場合に外れ値となることが多い。
- ・試料の直前の高濃度標準溶液の影響(クロスコンタミネーション)
⇒シーケンス(測定した順に、検体名と生カウントを記録した表)を保存し、必要に応じて確認すると、そのようなトラブルに気づくことができる。

外れ値棄却後の回答についての解析では、アルミニウム濃度の平均値に明確な違いが見られた要因がほとんどなかった。ICP質量分析法でもICP発光分光分析法でも、コリジョン・リアクションセルを使用してもしなくても、どの内標準元素(Be、Co、Y、In、Ga、Ge、Li、Rh、Sc)やコリジョンガス(He、H₂)を使用しても、器具や装置を清浄に保ち、装置を安定した状態に調整し、検量線の直線性や内標準元素の測定条件を最適化していれば、良い値が得られたといえる。

2. 個別の結果について

2.1 ニッケル

2.2 亜鉛

2.3 鉄

2.4 鉛

2.5 アルミニウム

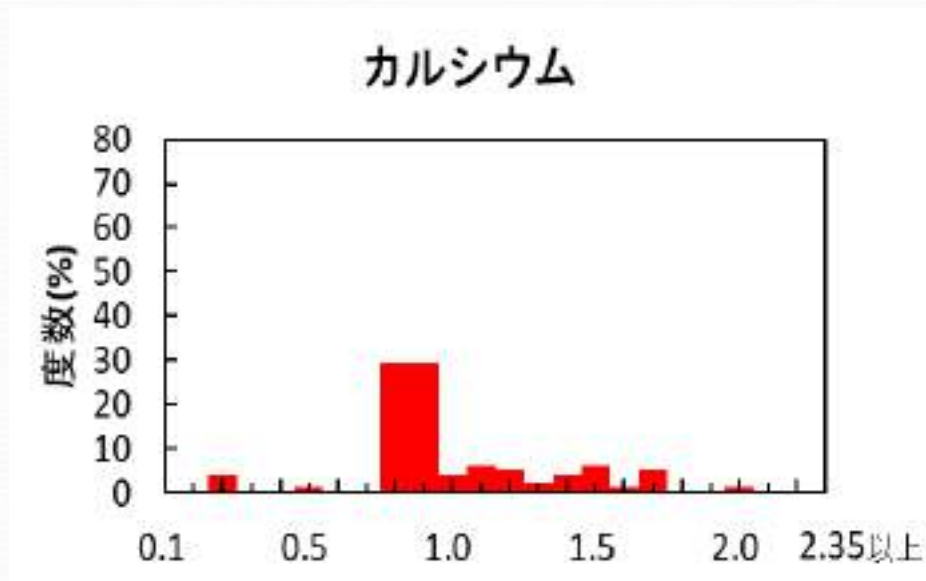
2.6 その他(マンガン、銅、カルシウム
ナトリウム、カリウム)(参照項目)

2.6.1 参照項目の概要

平均値:カルシウムでやや大きい値となった以外は、設定濃度にほぼ一致

室間精度CV:カルシウムが33.6%と著しく大きい値となった以外は、概ね良好

カルシウムのヒストグラムは一部の非常に大きい値のために分布の中心が低濃度側にシフトし、さらに中心付近でもブロードな分布となった。共通試料3の参照項目については、カルシウムの結果を中心に解析した。



共通試料3のカルシウムのヒストグラム

2.6.2 要因別の解析-1(カルシウム)

ICP質量分析法によるカルシウムの分析においてもっとも大きな問題となるのは、共存成分に起因するスペクトル干渉である。

○コリジョン・リアクションガスとして水素を使用できる場合

m/z	平均値 (ng/mL)	室間精度CV (%)	回答数	同位体存在度 (%)	干渉イオン
40	91.0	7.77	32	96.9	$^{40}\text{Ar}^+$
43	101	41.8	12	0.135	$^{86}\text{Sr}^{2+}$
44	125	38.7	27	2.09	$^{88}\text{Sr}^{2+}$

① m/z 40における $^{40}\text{Ar}^+$ の干渉を大幅に低減

② カルシウムの同位体存在度が高い(感度が高い) m/z 40が使用可能

⇒ 干渉低減と高感度分析の相乗効果により、精確な分析が可能

m/z 40を使用した結果

平均値は91.0 ng/mLと設定濃度(90.0 ng/mL)とほぼ一致

室間精度CVも7.77%とまずまずの結果であった

2.6.3 要因別の解析-2(カルシウム)

○コリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用する場合-1

m/z	平均値 (ng/mL)	室間精度CV (%)	回答数	同位体存在度 (%)	干渉イオン
40	91.0	7.77	32	96.9	$^{40}\text{Ar}^+$
43	101	41.8	12	0.135	$^{86}\text{Sr}^{2+}$
44	125	38.7	27	2.09	$^{88}\text{Sr}^{2+}$

$^{40}\text{Ar}^+$ の低減効果が小さく **m/z 40が使用不可**

⇒ m/z 43又は44を使用する必要がある。

① m/z 43又は44はカルシウムの同位体存在度が低い(感度が低く)

② ストロンチウムの二価イオン干渉はヘリウムでは低減できない

⇒**二価イオン干渉の影響が大きい。**

m/z 43,44を使用した結果

平均値はそれぞれ101 ng/mL及び125 ng/mLで設定濃度より高い
室間精度CVはそれぞれ42.8%及び38.7%で非常に大きい

ストロンチウムの同位体存在度は、質量数86が9.86%、質量数88が82.6%

⇒二価イオン干渉の影響は m/z 44の方が顕著に受ける。

m/z 43の使用が比較的望ましい

2.6.4 要因別の解析-3(カルシウム)

○コリジョン・リアクションガスとしてヘリウムを使用する場合-2

$$I_{Ca} = I_{43} - (I_{43}(Sr^{2+})/I_{86}(Sr))_{std} \times I_{86}(Sr)$$

$$I_{Ca} = I_{44} - (I_{44}(Sr^{2+})/I_{88}(Sr))_{std} \times I_{88}(Sr)$$

I_{Ca} は補正後のカルシウムの信号強度

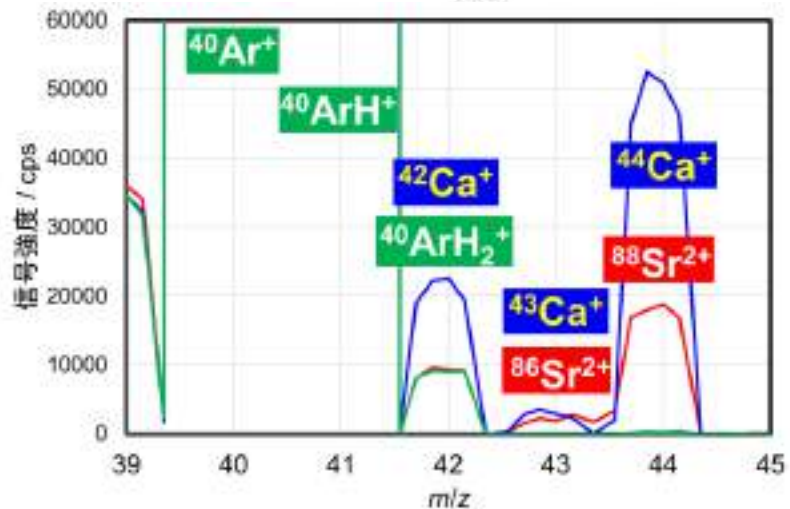
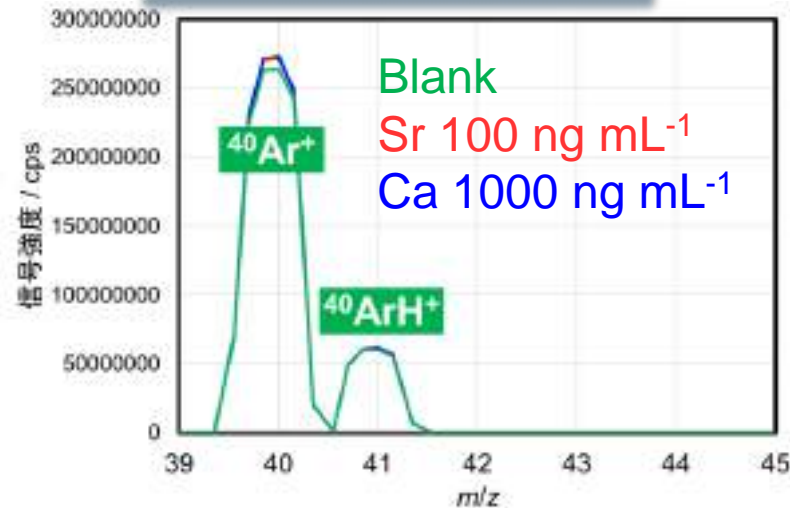
測定で得られた m/z 43又は44の信号強度 (I_{43} 又は I_{44}) からストロンチウムの二価イオンの信号強度を差し引く

二価イオンの信号強度については、ストロンチウムの単元素標準液をそれぞれ m/z 86又は88で測定して m/z 43又は44における補正係数 ($(I_{43}(Sr^{2+})/I_{86}(Sr))_{std}$ 又は $(I_{44}(Sr^{2+})/I_{88}(Sr))_{std}$) を算出し、試料中ストロンチウムの信号強度をそれぞれ乗じることで試料中における二価イオンの干渉分を見積もることができる。

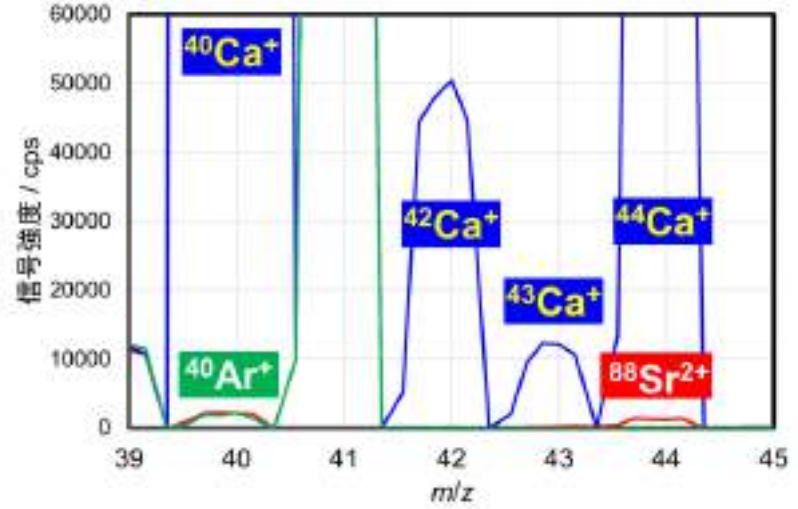
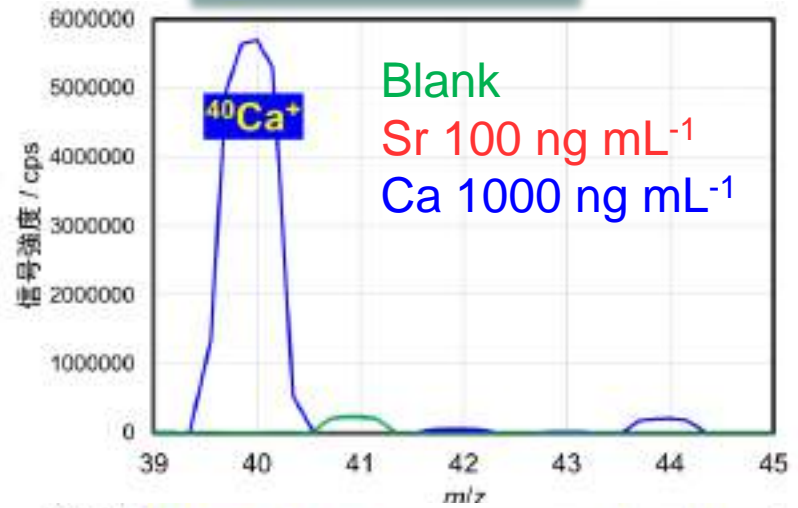
m/z 43又は44を使用した回答のうち、ストロンチウムの二価イオン干渉を補正した機関の測定値はそれぞれ93 ng/mL又は89.0 ng/mLと設定濃度とほぼ一致していることから、補正は有効

2.6.5. カルシウムの測定におけるスペクトル干渉

ヘリウムモード



水素モード



2.6.6 測定条件によるカルシウムの測定値の違い

ICP-MSによる共通試料③のCaの測定値(単位:ng mL⁻¹)

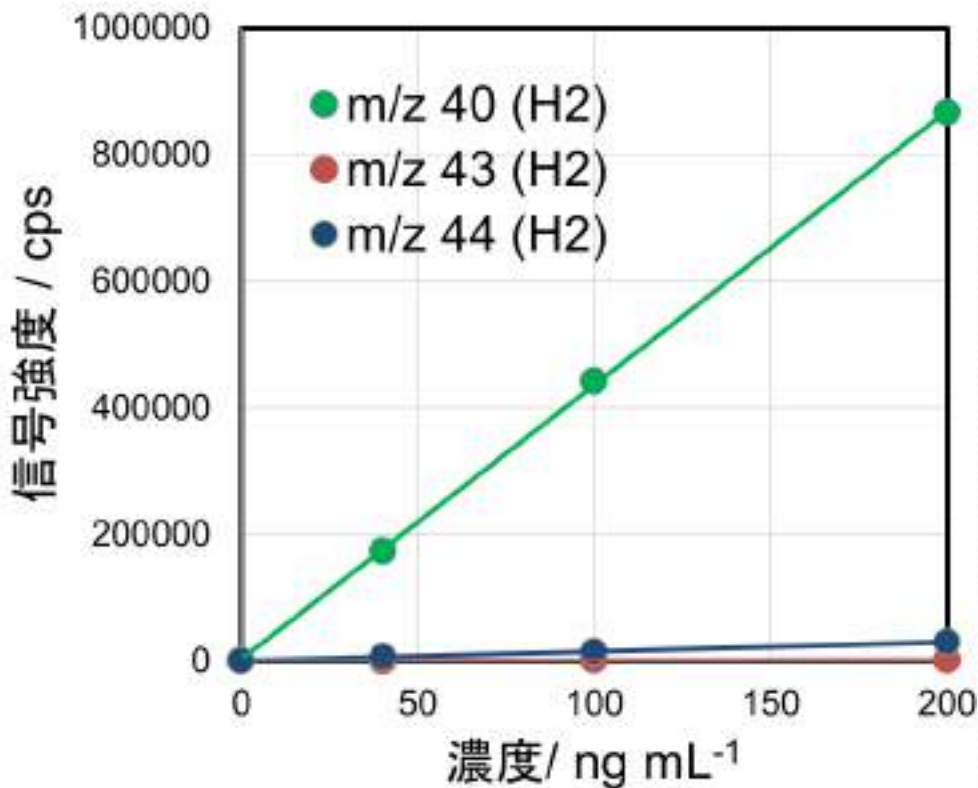
<i>m/z</i>	H ₂ モード		Heモード		
	干渉補正なし	装置検出下限	干渉補正なし	干渉補正あり	装置検出下限
40	90.5 ± 3.5	0.09	—	—	—
43	92.0 ± 5.0	0.9	144 ± 7	86 ± 7	6
44	90.7 ± 3.5	0.06	124 ± 4	89 ± 4	2

n=5, 平均値 ± 標準偏差

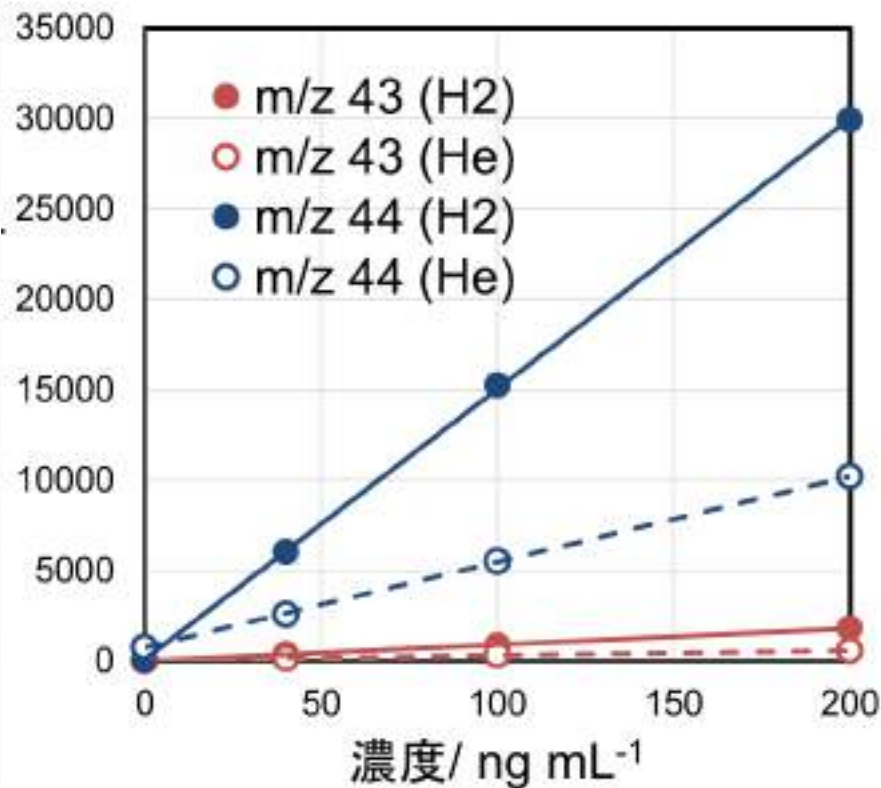
- HeモードではSrの二価イオン干渉により測定値が高値となる
- 前スライドで示した数学的補正によりSrの二価イオン干渉はほぼ完全に補正可能

2.6.7 測定条件によるカルシウムの検量線の比較

m/z による違い(H₂モード)



測定モードによる違い



- 測定 m/z により感度が大きく異なる
- 同じ m/z であればH₂モードの方が高感度

2.6.8 要因別の解析-4 (ナトリウムとカリウム)

○ICP質量分析装置のインターフェイス部)へのメモリー

ナトリウムとカリウムは、他の項目よりも室間精度CVが若干大きい

アルカリ金属は一旦高濃度試料を噴霧すると、バックグラウンド信号がなかなか低下しない

通常の洗浄液の噴霧による洗浄や一般的なサンプリングコーンのメンテナンスではバックグラウンド信号を低下させることは困難

⇒バックグラウンド信号を低く保つためには高濃度試料の導入を極力控える以外の対処法はない

可能であれば試料導入系やサンプリングコーン等をPM2.5試料専用とし、他の試料の分析時と使い分けると良い。