

統一精度管理調査から学ぶ 微量元素分析の注意点 — 定量分析のおさえどころ —

東京薬科大学 客員教授
ユーロフィン日本総研株式会社

藤森 英治

概 要

- 汚染に対する対策
- ICP-AES及びICP-MSの装置と主な干渉
- 統一精度管理調査における実際の課題
- 定量分析における一般的注意
- おわりに

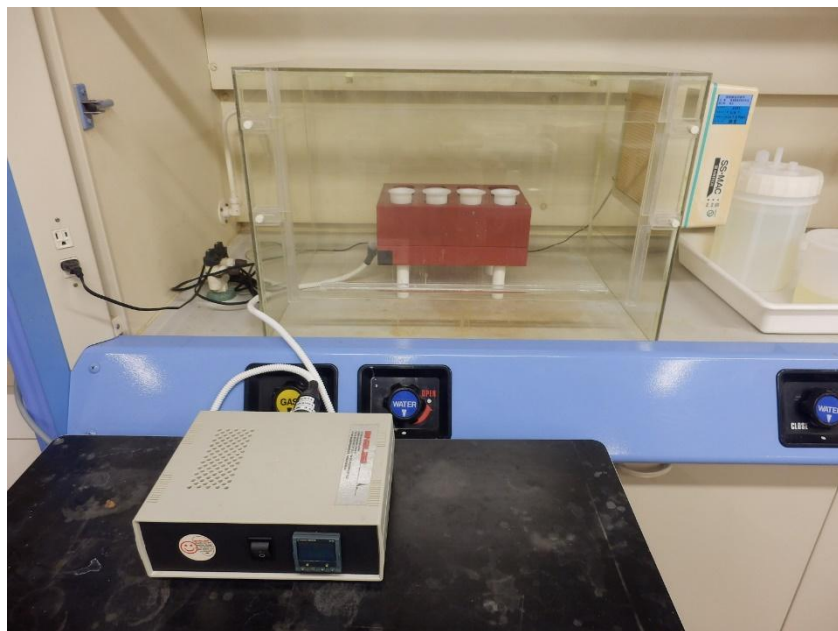
汚染に対する対策

- 分析目的に応じた適切な清浄度を設定する
- 局所的にクリーンな環境を整える
- 分解・希釈器具などの使用履歴を把握する
- ブランクレベルを一定にする



突発的な高濃度汚染を防止する
(ブランクを0にすることは非現実的)

一般実験室における汚染対策



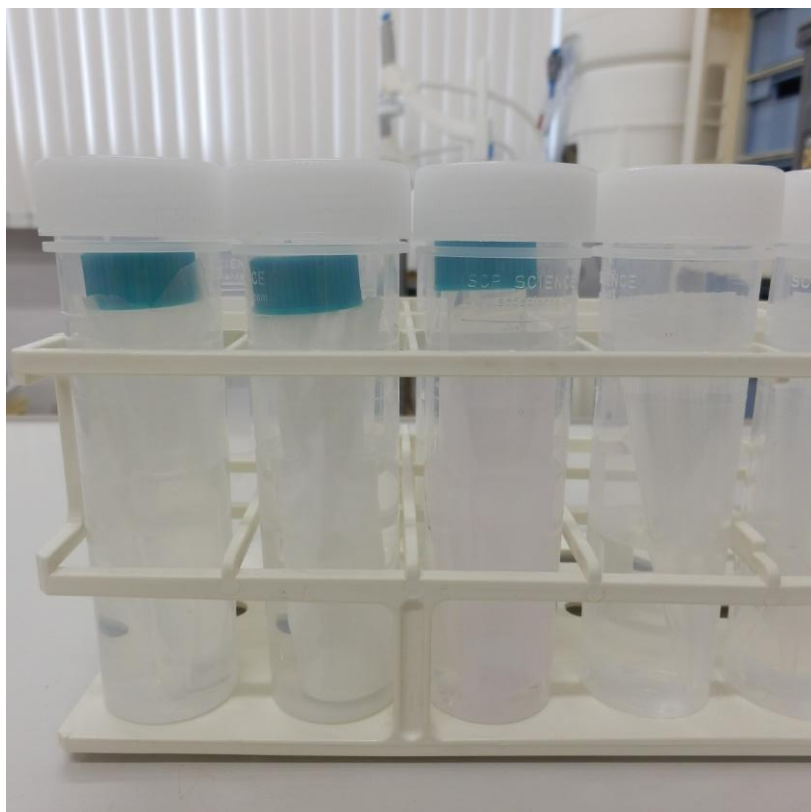
ULPAフィルター付カバー内部で
メタルフリーヒートブロックを使用
(汎用ドラフトチャンバー)



ULPAフィルター付
オートサンプラーカバーの使用

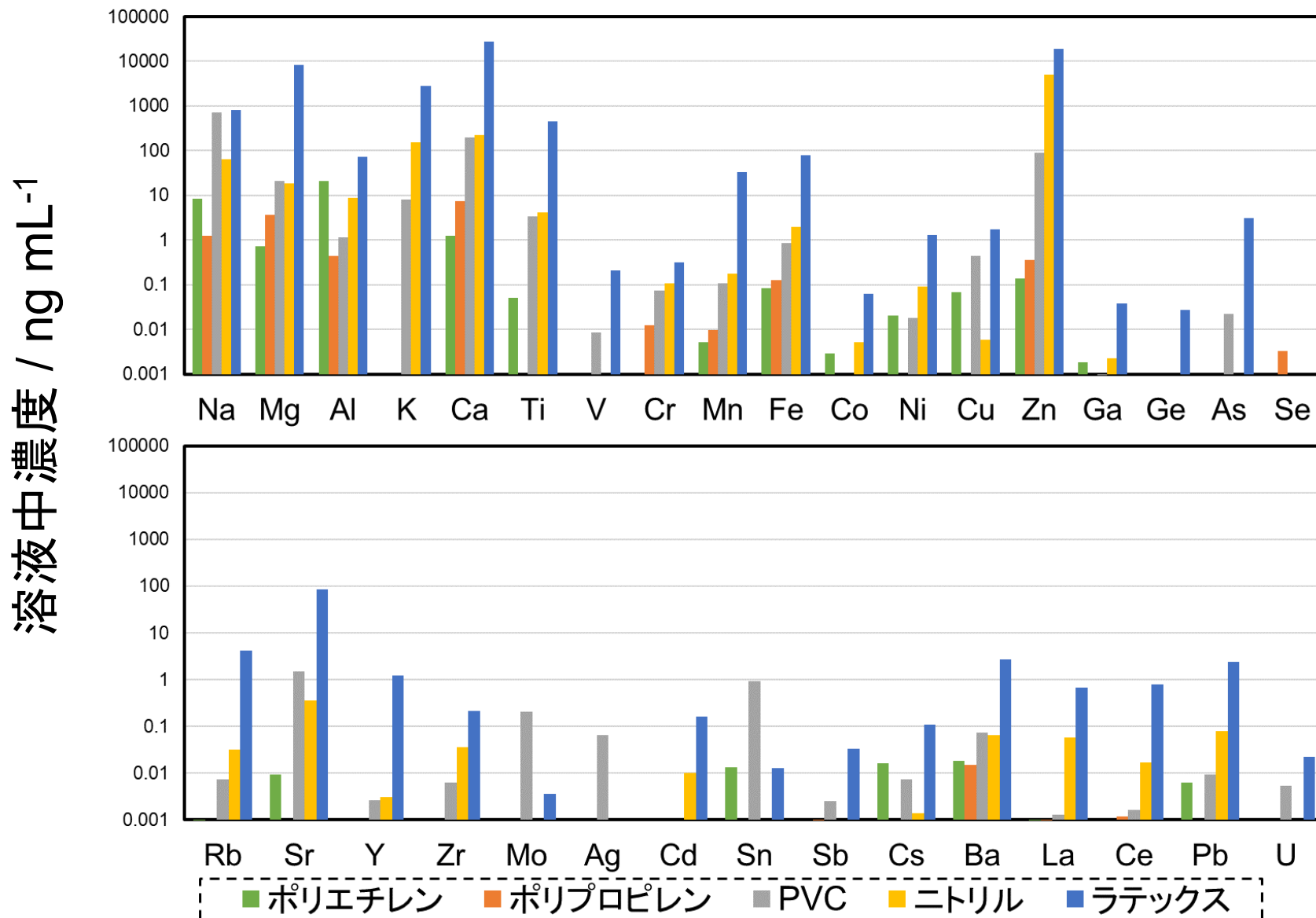
手袋からの金属類の溶出について

手袋の人差し指部分を5 % 硝酸 20 mLに3時間浸漬し
得られた溶液をICP-MSにより定量分析



- サニメント: ポリエチレン
- シルキーPP: ポリプロピレン
- PVC: ポリ塩化ビニル
- クリーンノールニトリル: ニトリルゴム
- ナビロール: ラテックス

手袋からの金属類の溶出濃度



ポリプロピレン容器の洗浄効果の確認

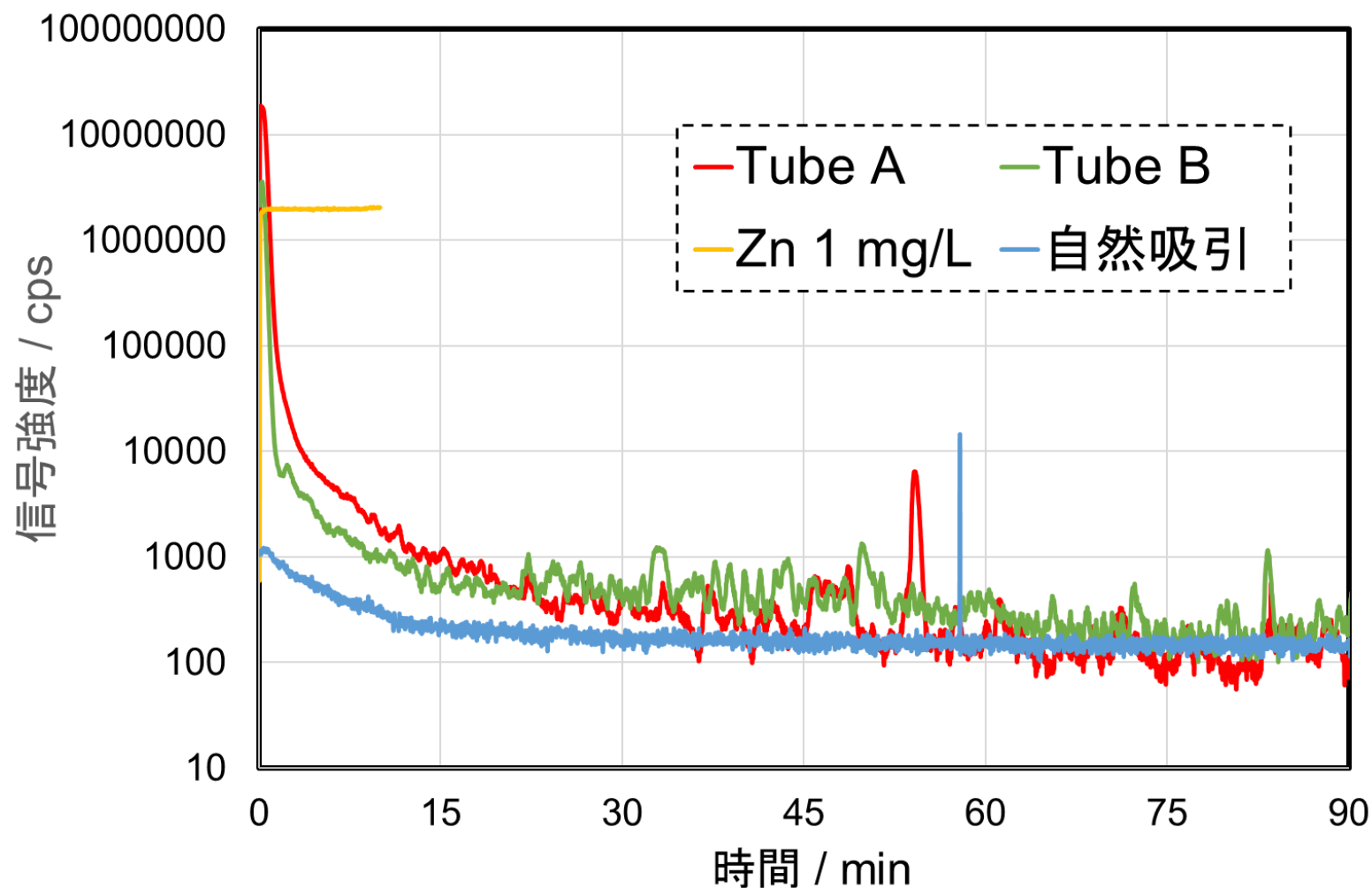
そのまま、純水すすぎ、洗剤洗い、酸洗浄の50 mL *Digi*TUBEsに
0.1 M 硝酸を充填・密栓し2週間放置して分析(単位: ng mL⁻¹)

測定した元素: Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd,
Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Pb, U

	Al	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Pb
そのまま_1	0.56	0.11	n.d.	0.89	n.d.	0.02	n.d.
そのまま_2	0.78	0.24	0.02	0.70	n.d.	0.02	n.d.
そのまま_3	0.78	0.19	0.02	0.83	n.d.	0.02	n.d.
水すすぎ_1	0.57	n.d.	n.d.	0.61	n.d.	0.03	n.d.
水すすぎ_2	0.56	n.d.	n.d.	3.28	n.d.	0.02	n.d.
水すすぎ_3	0.54	n.d.	n.d.	0.74	n.d.	0.02	n.d.
洗剤洗い_1	0.33	0.32	0.18	0.82	0.08	0.03	0.02
洗剤洗い_2	0.41	0.17	0.04	0.60	n.d.	0.03	0.01
洗剤洗い_3	0.39	0.39	0.29	0.85	0.17	0.03	0.03
酸洗浄_1	n.d.	n.d.	n.d.	0.20	n.d.	0.05	n.d.
酸洗浄_2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	n.d.
酸洗浄_3	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.04	n.d.
検出限界	0.07	0.07	0.007	0.01	0.001	0.001	0.002

ペリチューブからの亜鉛の溶出

新品のサンプル用ペリチューブに1 M 硝酸を通液しZnをモニター



概 要

- 汚染に対する対策
- **ICP-AES及びICP-MSの装置と主な干渉**
- 統一精度管理調査における実際の課題
- 定量分析における一般的注意
- おわりに

プラズマ分光分析法

誘導結合プラズマ発光分光分析法

ICP-AES; Inductively **C**oupled **P**lasma **A**tomic **E**mission **S**pectrometry

ICP-OES; Inductively **C**oupled **P**lasma **O**ptical **E**mission **S**pectrometry

誘導結合プラズマ質量分析法

ICP-MS; Inductively **C**oupled **P**lasma **M**ass **S**pectrometry

マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析法

MIP-AES; Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry

マイクロ波誘導プラズマ質量分析法

MIP-MS; Microwave Induced Plasma Mass Spectrometry

直流プラズマ発光分光分析法

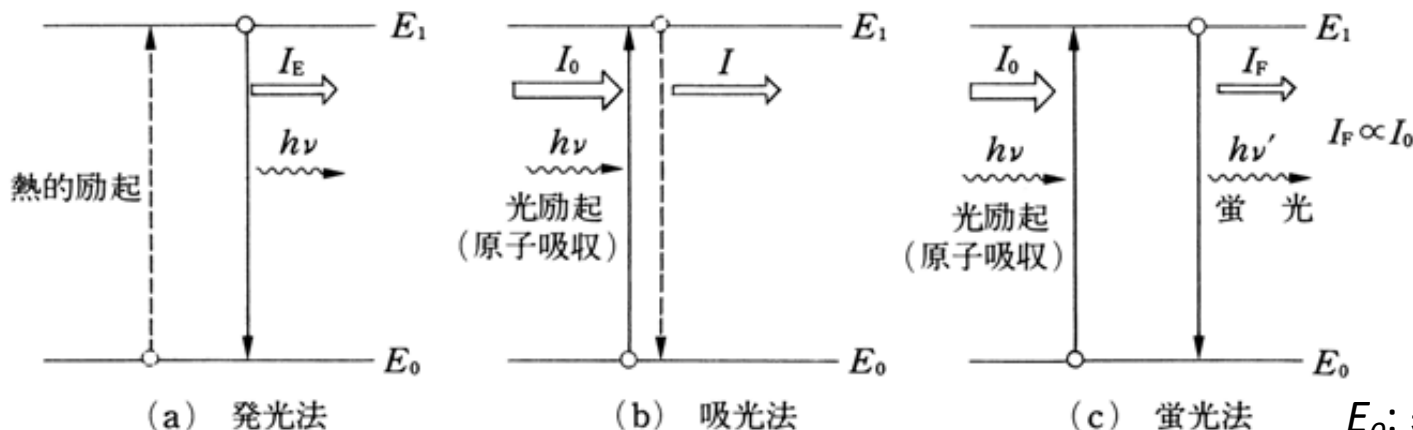
DCP-AES; Direct Current Plasma Atomic Emission Spectrometry

原子スペクトル分析法の分類

原子**発光**分析(**A**tom**E**mission **S**pectrometry)

原子**吸光**分析(**A**tom**A**bsorption **S**pectrometry)

原子**蛍光**分析(**A**tom**F**luorescence **S**pectrometry)



E_0 : 基底状態, E_1 : 励起状態, I_0 : 光源光の入射光強度,
 I : 透過光強度, I_E : 発光強度, I_F : 蛍光強度

図 8・4 原子発光, 原子吸光, 原子蛍光法の測定原理

$$\frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

$$= E_1 - E_0$$

E_0 : 基底状態のエネルギー

E_1 : 励起状態のエネルギー

h : プランク定数

c : 真空中の光速

λ : 波長

ν : 振動数

赤岩英夫ら,「分析化学」, p. 132, 丸善(1991).

アルゴンプラズマ(アルゴンICP)

プラズマ：ほぼ同数の陽イオンと電子及び任意の数の中性分子または原子からなる、空間電荷がほぼ0の電離気体。



温度：6000～8000 K

電子密度： 10^{15} cm^{-3}

原子密度： 10^{18} cm^{-3}

(Ar 0.1%電離)

大気の組成(容積比)

N₂ 78.11 %

O₂ 20.96

Ar 0.9343

CO₂ 0.03

CO 1×10^{-3}

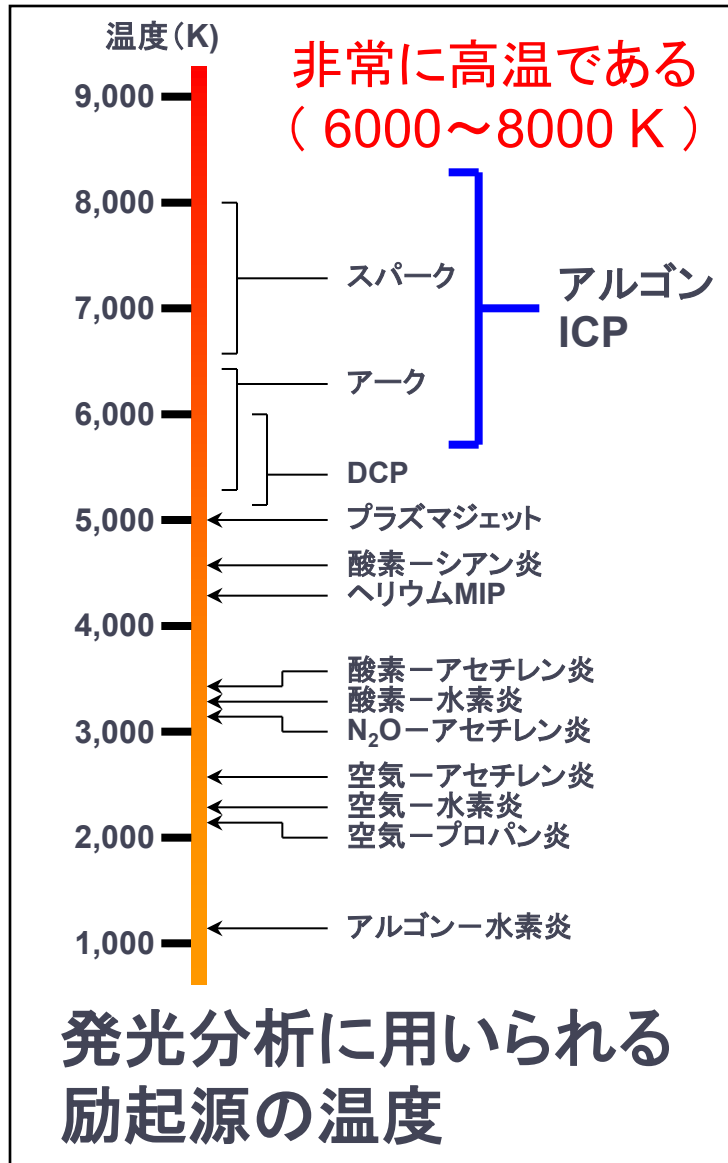
Ne 1.8×10^{-3}

He 5.3×10^{-4}

CH₄ 1.52×10^{-4}

アルゴンICP

励起源としてのアルゴンICP

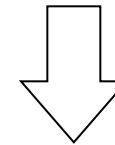


多くの元素が90%以上イオン化

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**															

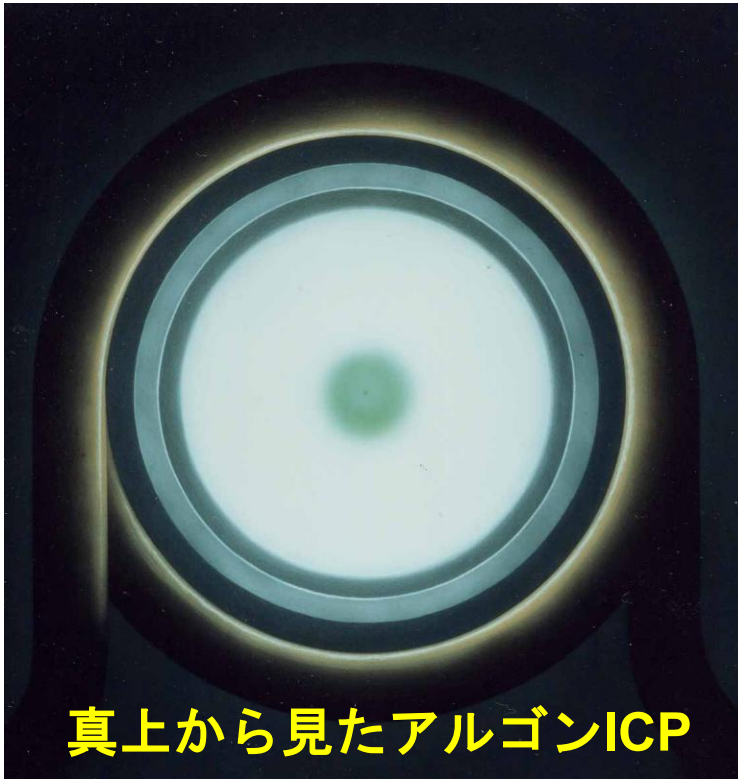
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

M 90%以上イオン化している元素 M それ以下の元素
M 50%以上イオン化している元素 M データのない元素
M 10%以上イオン化している元素

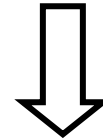


原子発光分析用の優れた励起源

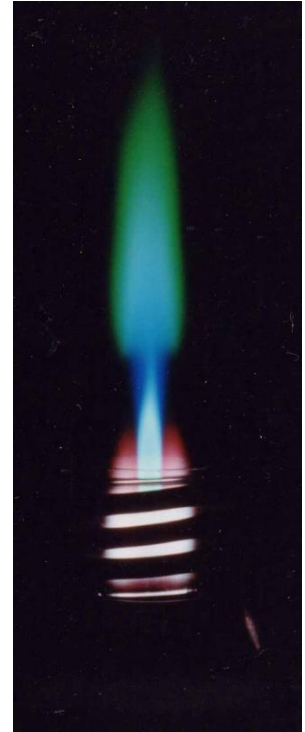
アルゴンICPのドーナツ構造



温度や電子密度が
中心部で低く
周辺部で高い



試料エアロゾルを
プラズマ中心部へ
効率よく導入可能



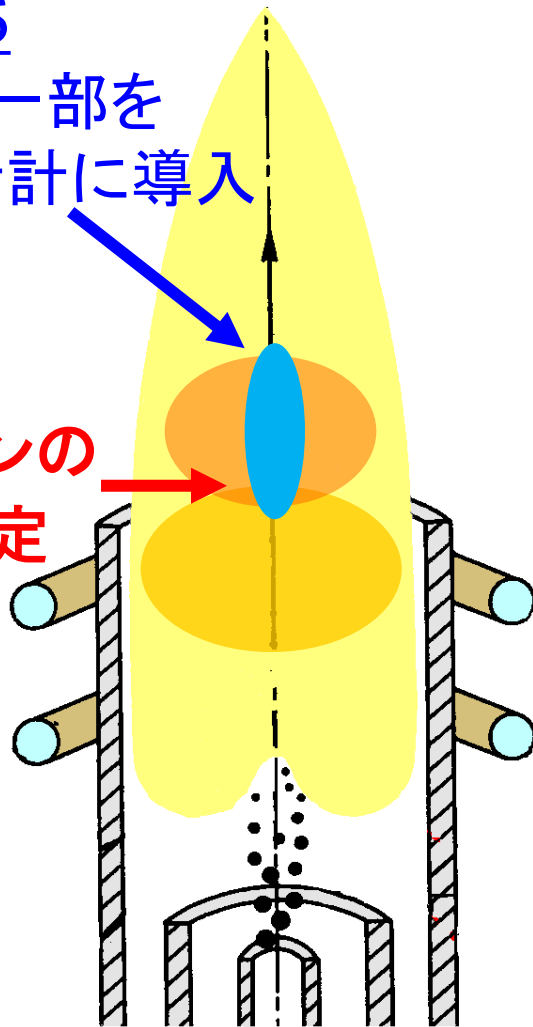
アルゴンICP内での原子化・イオン化

ICP-MS

イオンの一部を
質量分析計に導入

ICP-AES

原子やイオンの
発光線を測定



↑
再結合、大気との反応

↓
イオン化

↓
原子化

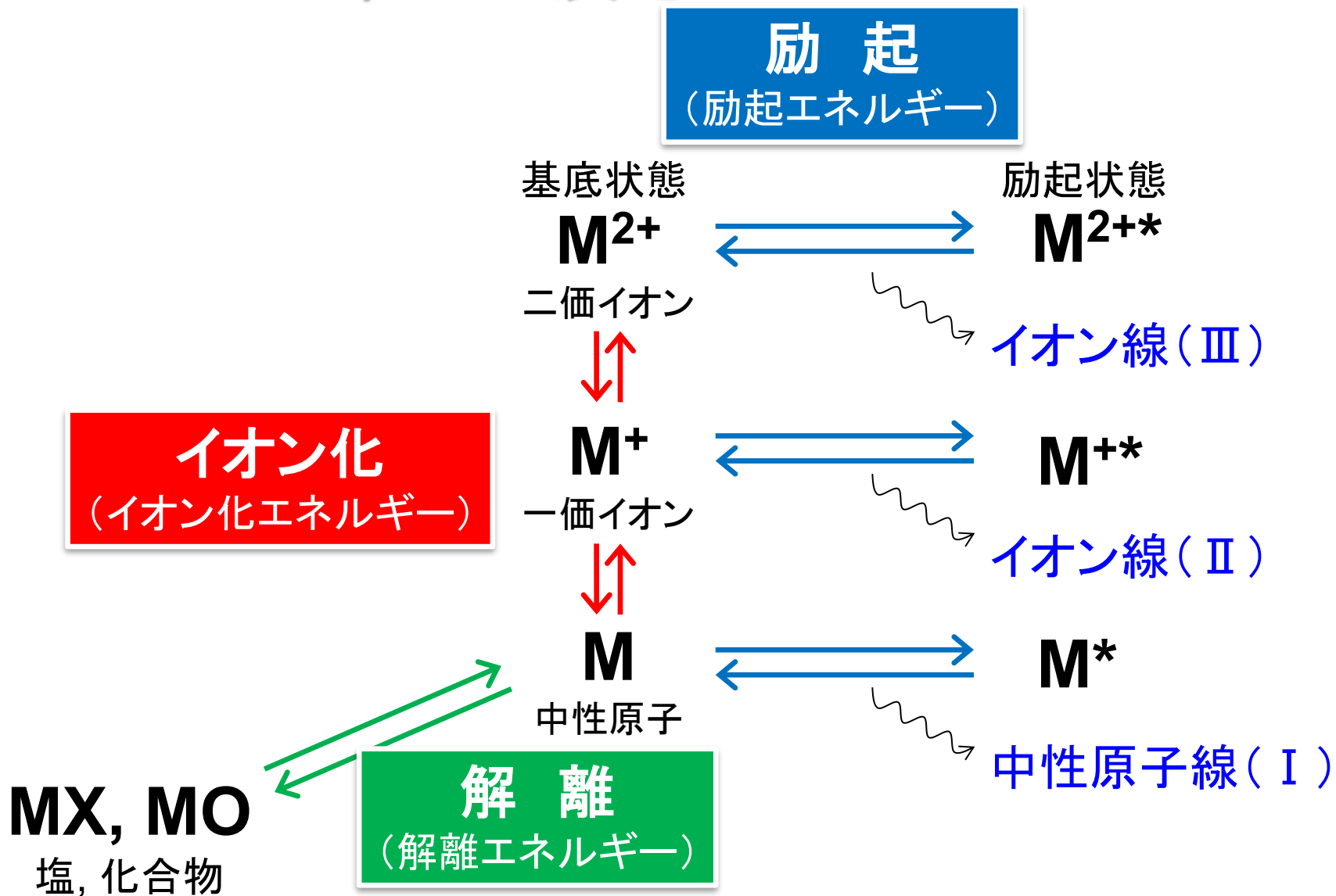
↓
蒸発・解離

↓
塩類、酸化物の生成

↓
脱溶媒

プラズマ中での
滞留時間は
約 2~3 ms

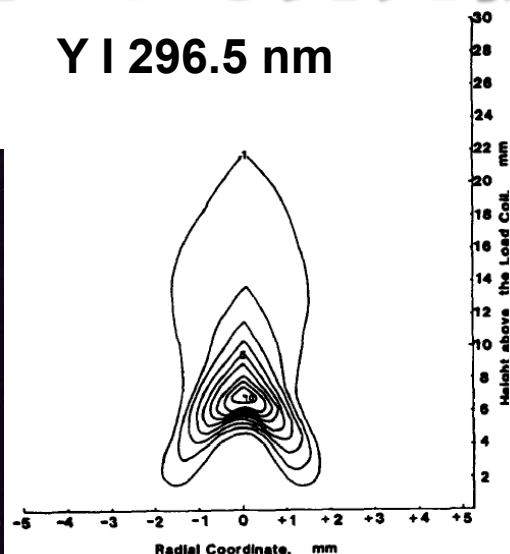
アルゴンICP中での反応



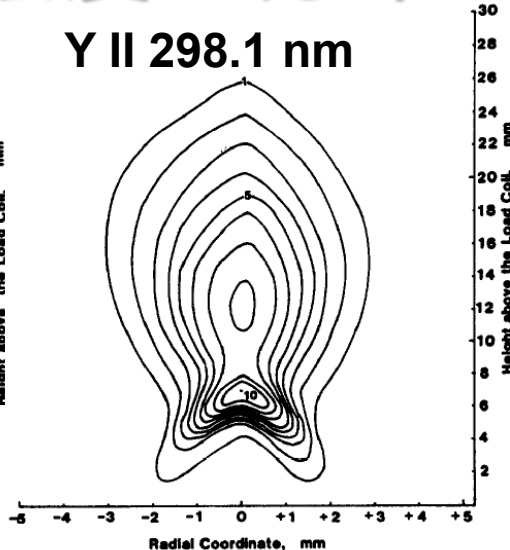
分析種による発光強度の分布の違い



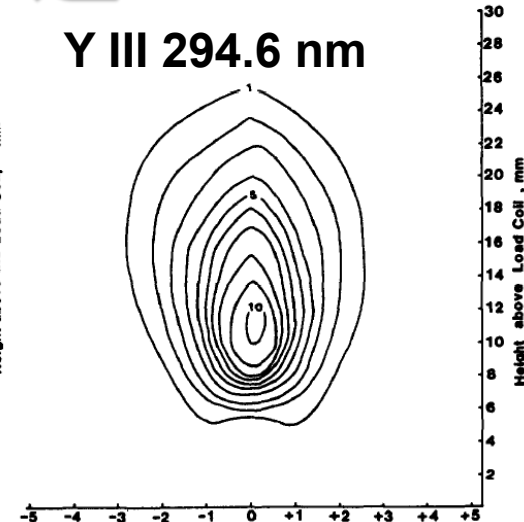
Y I 296.5 nm



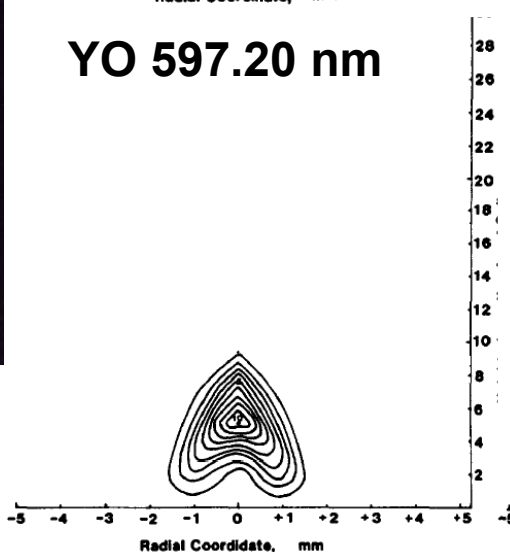
Y II 298.1 nm



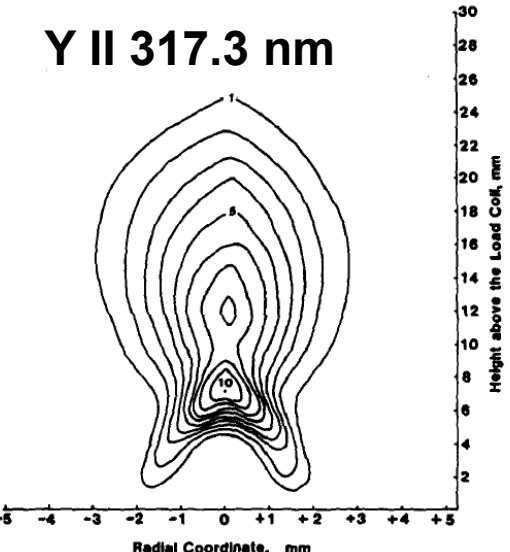
Y III 294.6 nm



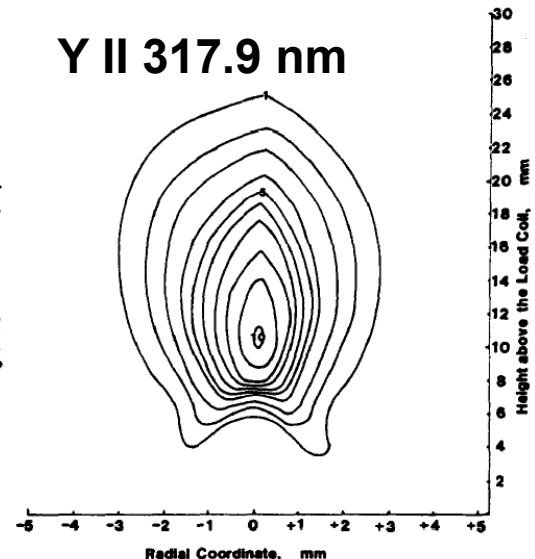
YO 597.20 nm



Y II 317.3 nm



Y II 317.9 nm



アルゴンICP中でのイオン化平衡



$$n_e \frac{n_i}{n_a} = 2 \frac{Z(T)_i}{Z(T)_a} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{IP}}{kT}\right)$$

*Saha*の電離式

n_e, n_i, n_a : 電子、イオン、原子の密度

Z_i, Z_a : イオン、原子の分配関数

m_e : 電子の質量

k : ボルツマン定数

T : イオン化温度

h : プランク定数

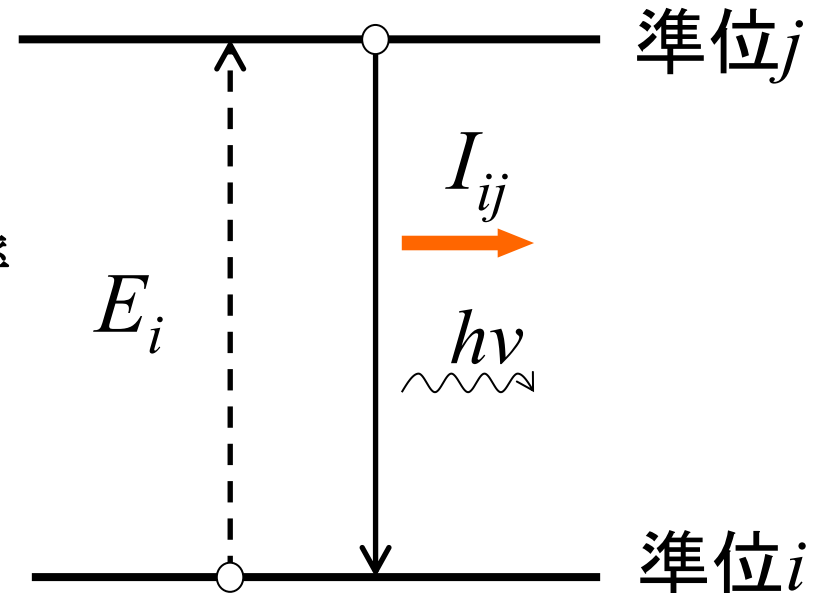
E_{IP} : イオン化ポテンシャル

アルゴンICP中での励起に伴う原子発光

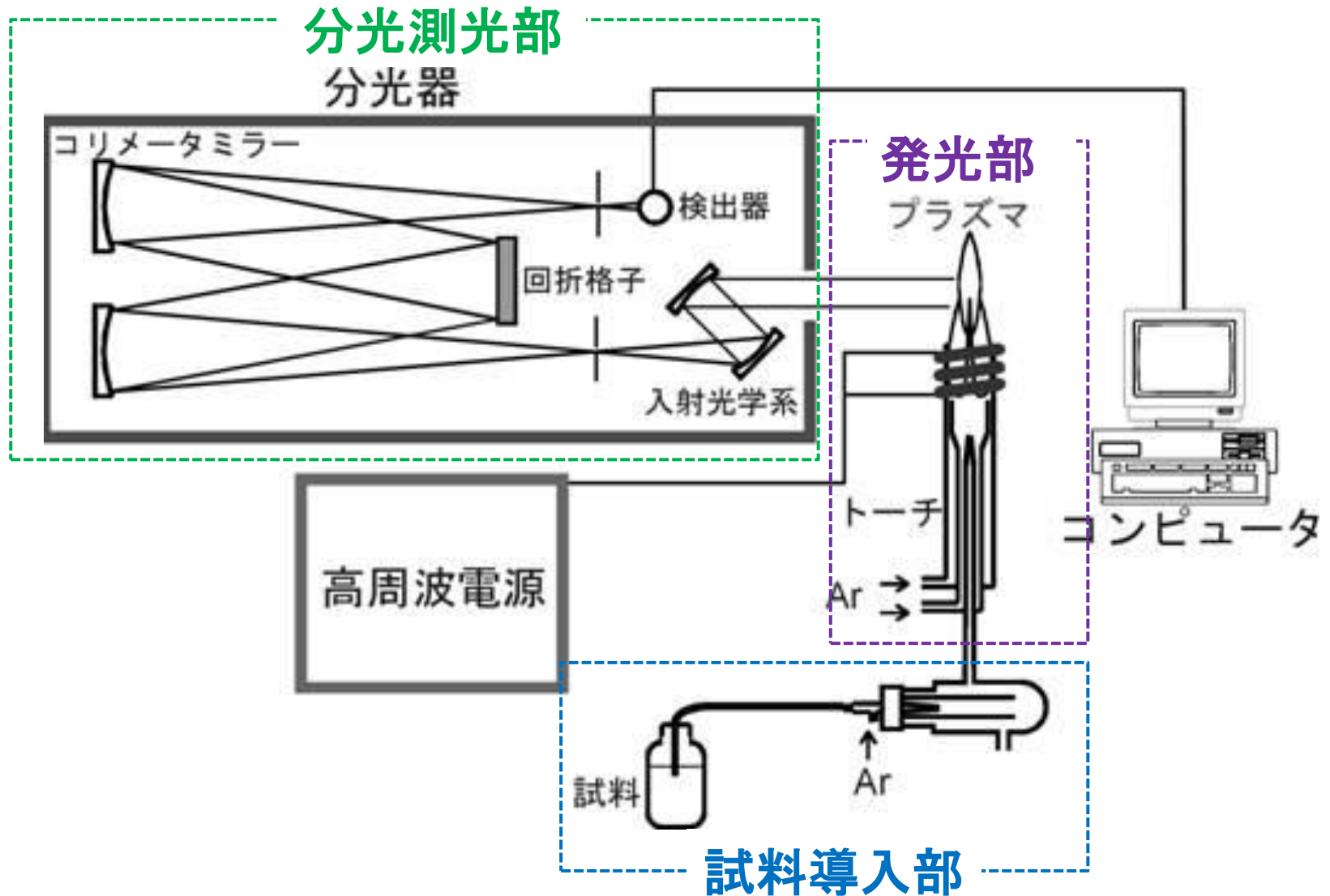
準位*i*から準位*j*への遷移によって放射される
発光強度*I_{ij}*は以下の式により表される

$$I_{ij} = n \frac{g_i}{Z(T)} A_{ij} h \nu \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

n: 全粒子の密度
g_i: 準位*i*の統計的重率
Z(T): 分配関数
A_{ij}: 準位*i*から準位*j*への遷移確率
h: プランク定数
ν: 放射される光の振動数
E_i: 準位*i*の励起エネルギー
k: ボルツマン定数
T: 励起温度



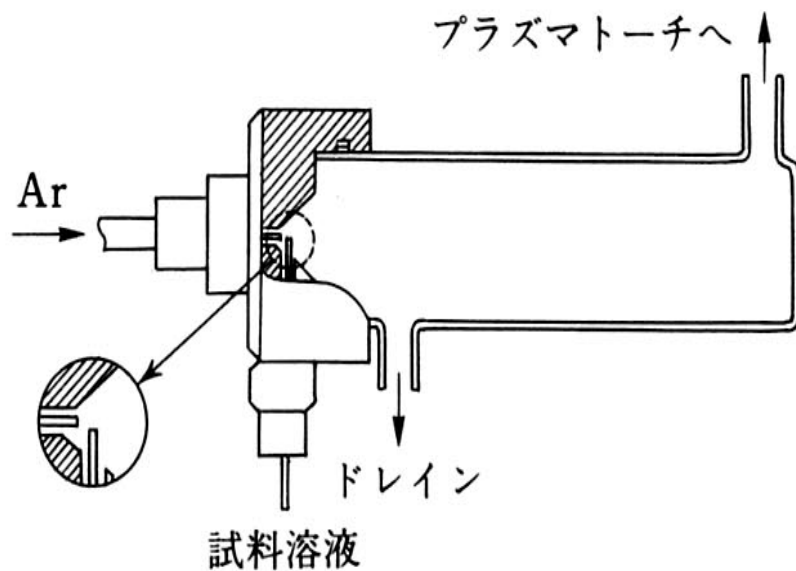
ICP-AES装置の概略



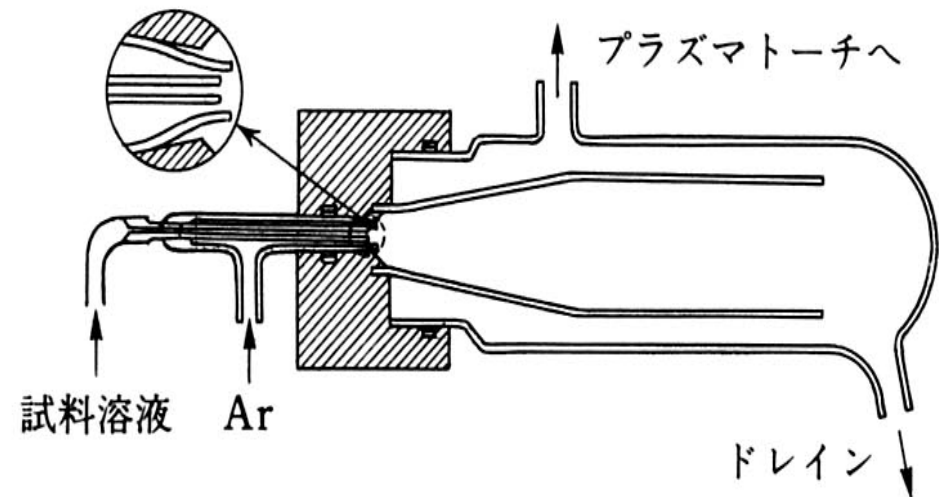
試料導入部

ネブライザー：試料溶液を霧化（霧吹きのように原理で試料溶液を液滴として噴霧）

スプレーチャンバー：プラズマに導入される液滴を選別（微細で均一な液滴に）

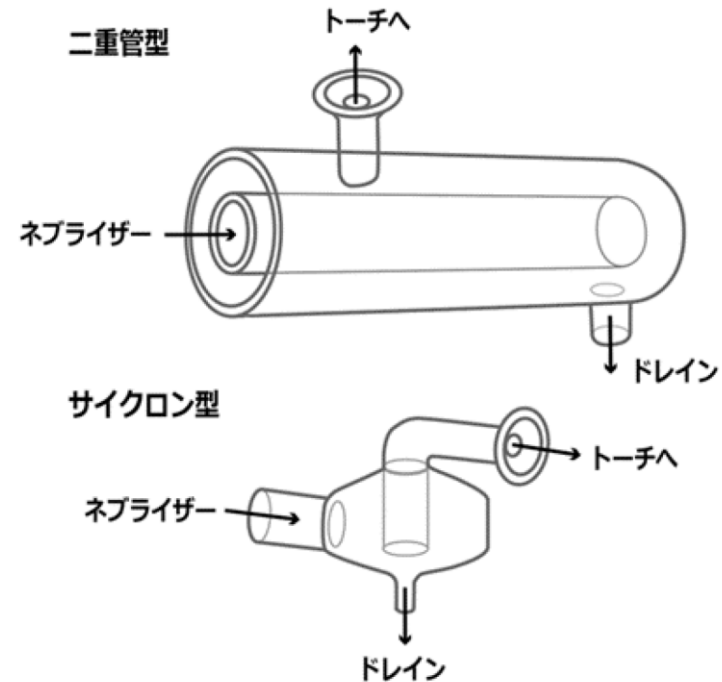
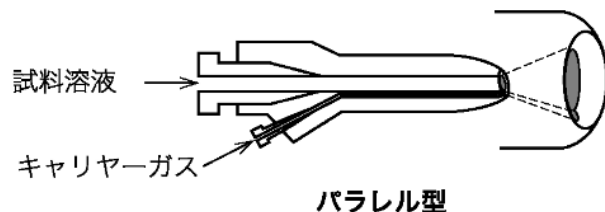
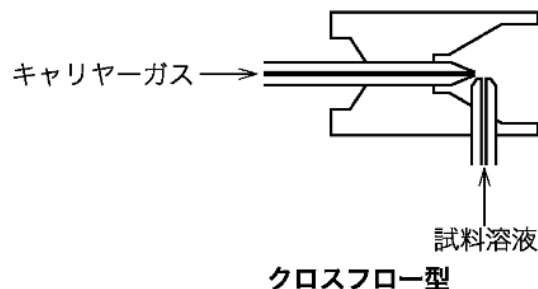
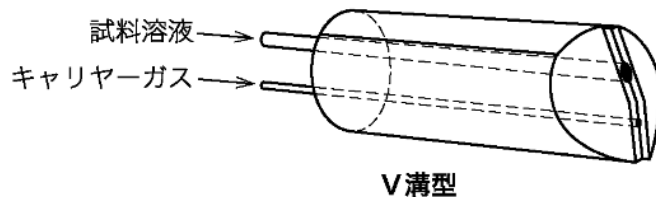
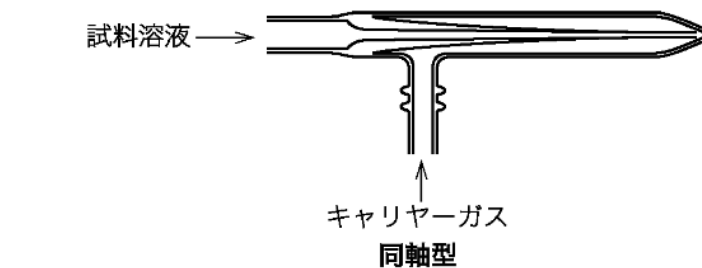


(a) クロスフローネブライザー



(b) 同軸型ネブライザー

ネブライザー及びスプレーチャンバー (JIS K 0133 図3及び図4)



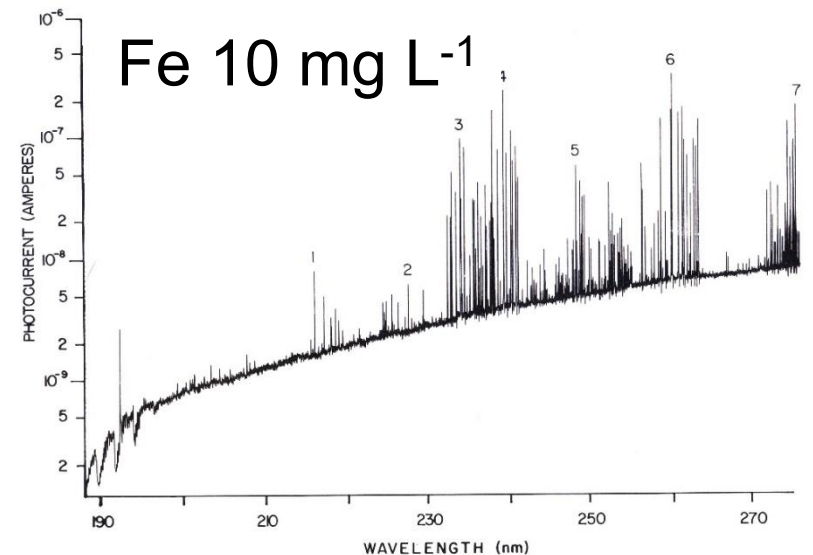
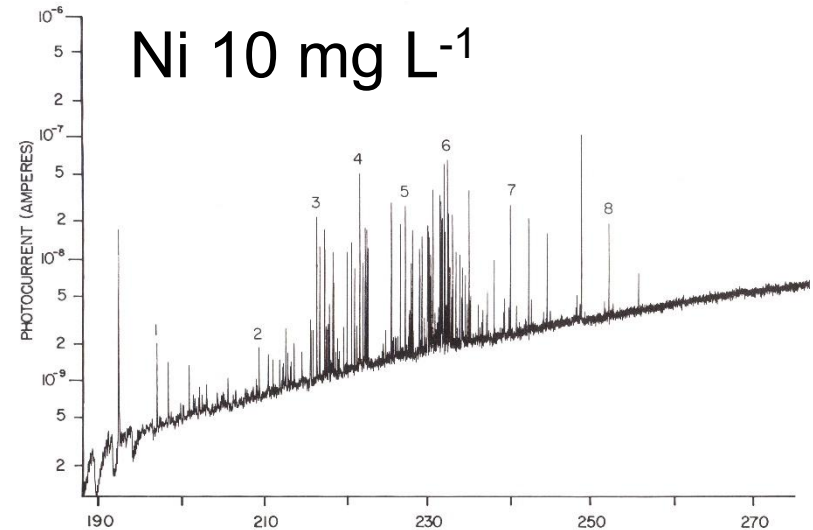
- 試料成分や分析目的に応じてユーザーが簡単に選択可能
- フッ化水素酸を導入する際には樹脂製やセラミックス製を利用

分光測光部

発光部で放射された光を効率よく分光部に導く集光系、スペクトル線を分離する分光部、及び検出器で構成される

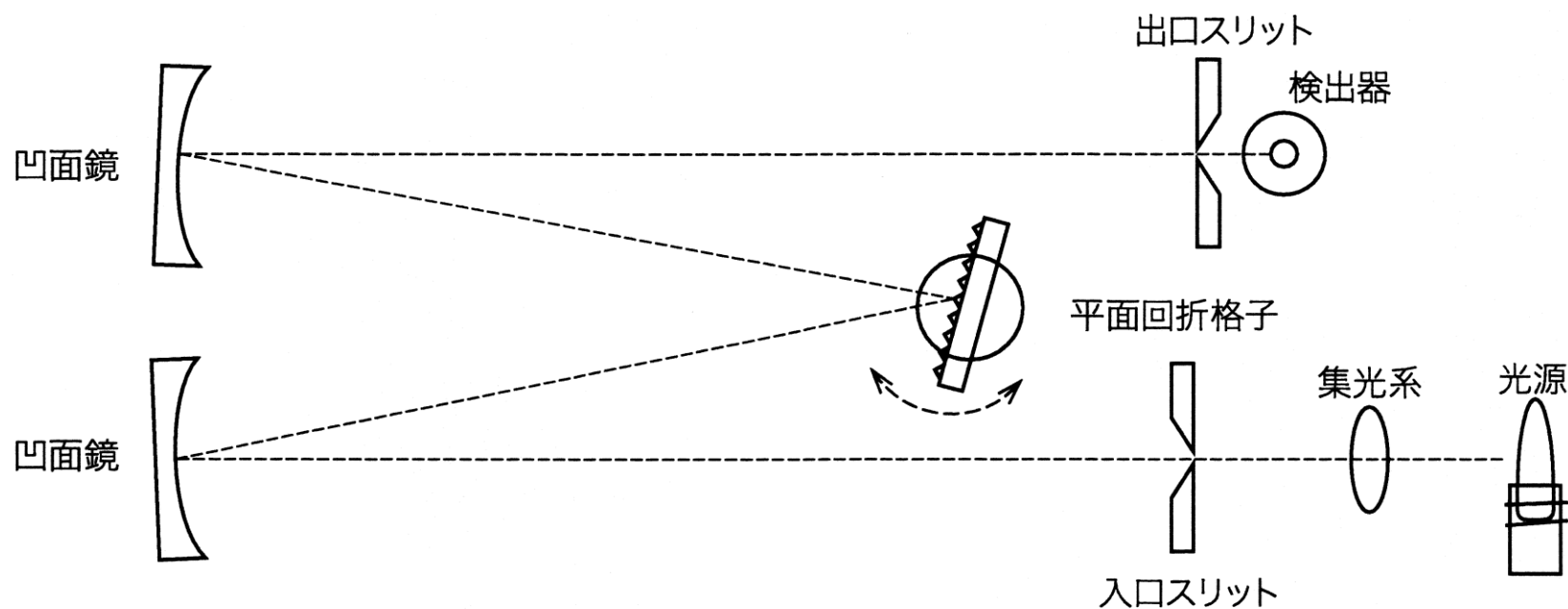
分光部選択のポイント

- 感度(信号強度の大きさ)
- 波長分解能(逆線分散)
- 波長選別の迅速性

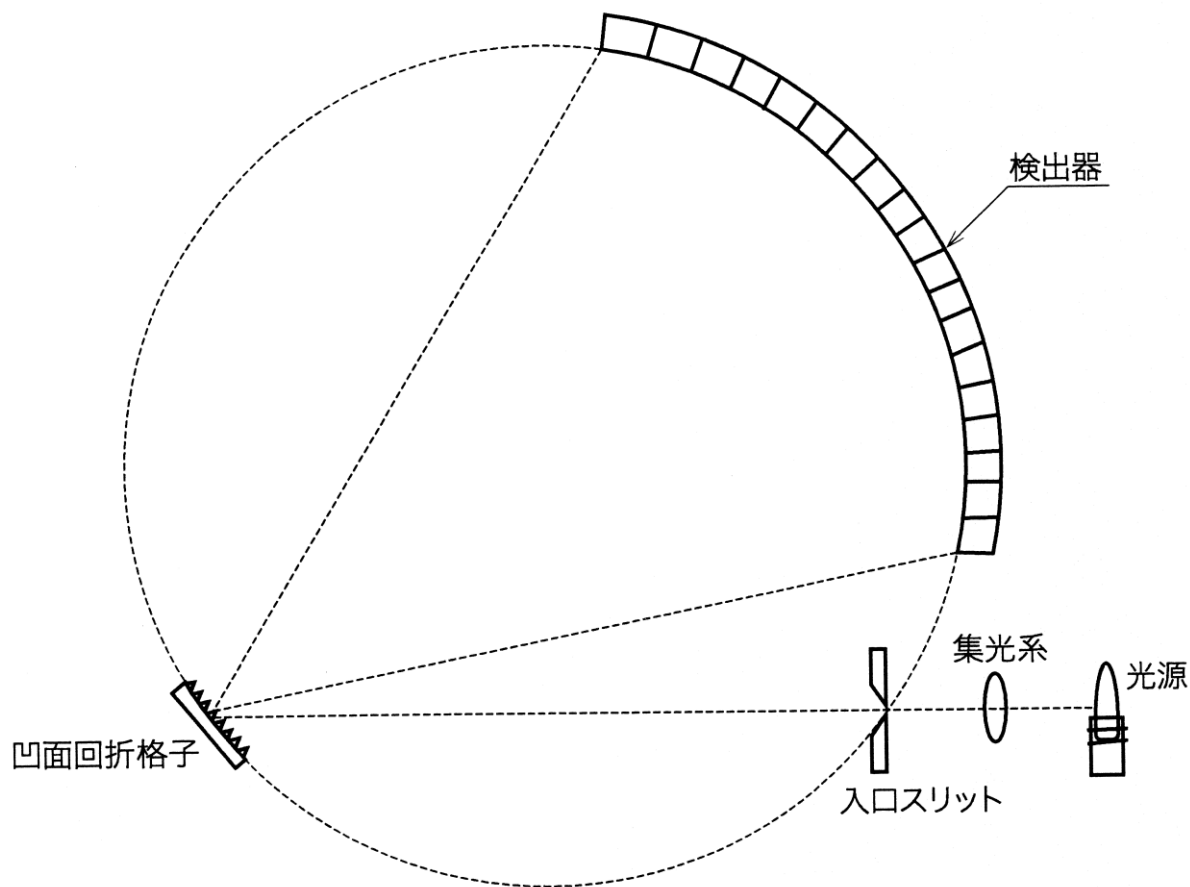


R. K. Winge *et al.*, "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy An Atlas of Spectral Information", Elsevier, Amsterdam (1985).

ツェルニ・ターナー形分光器の概略図

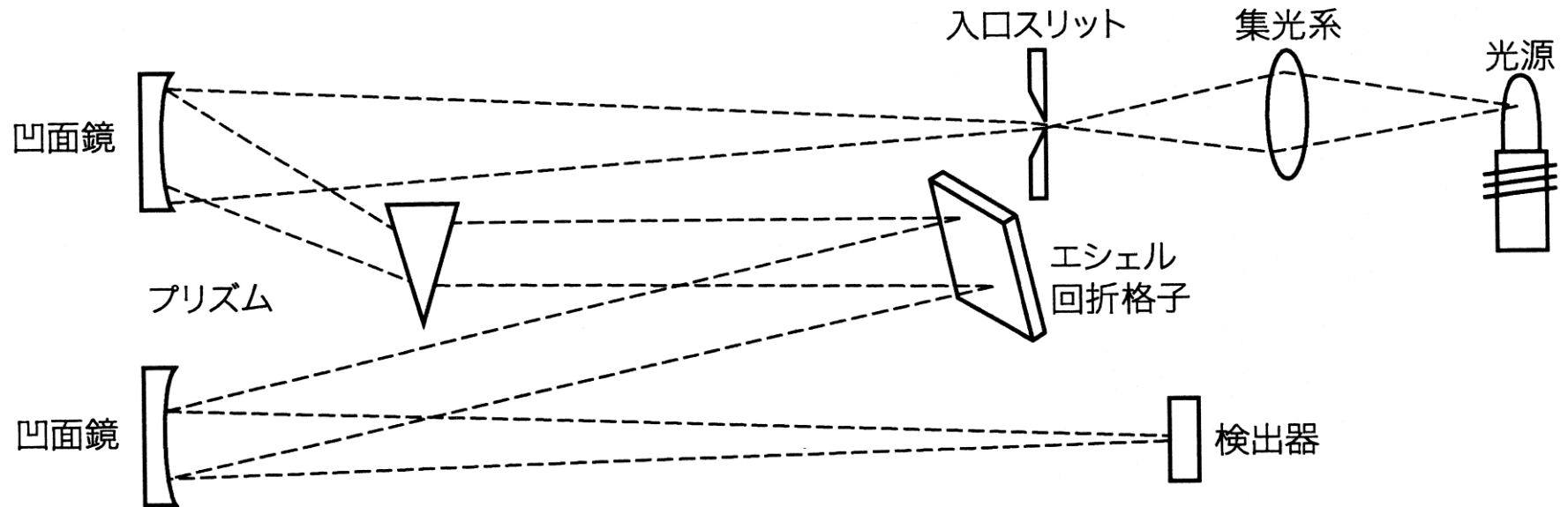


パッシェン・ルンゲ形分光器の概略図

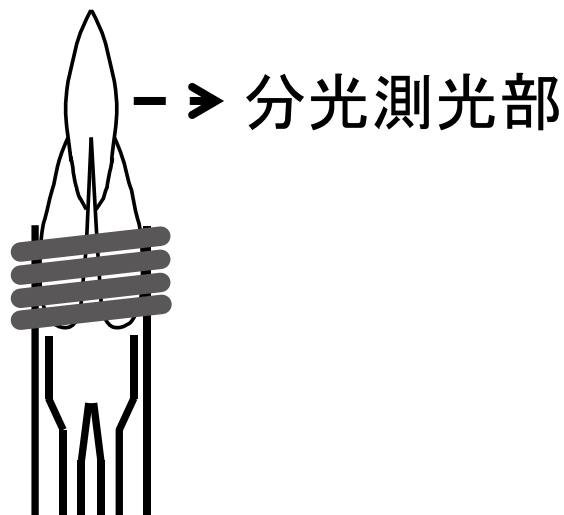


JIS K 0116:2014「発光分光分析通則」図6

エシェル形分光器の概略図



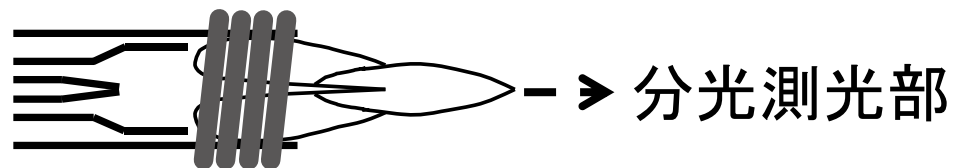
ICP-AES装置における観測方式の違い



横方向観測方式

☺マトリックス干渉が
小さい位置を選択して
観測可能

☹(軸方向測光と比較
して)感度が悪い



軸方向観測方式

☺観測エリアが大きい
ため感度が良い

☹マトリックス干渉が
不可避

ICP-AESの特徴

1. 微量元素の高感度分析が可能

(10^{-6} g mL $^{-1}$ ~ 10^{-9} g mL $^{-1}$; μ g mL $^{-1}$ ~ ng mL $^{-1}$)

2. 4~5桁の広い検量線の直線範囲（ダイナミックレンジ）を持つ

3. 分析するうえで問題となる干渉が少ない (原子吸光分析法よりも高温の励起源を利用可能なため)

4. 多元素同時分析が可能（最大72元素）

ICP-AESにおける主な干渉

- スペクトル干渉

発光線の重なりにより分析対象元素の発光強度が変化する妨害

- 非スペクトル干渉（イオン化干渉を含む）

試料中に多量に共存する成分により、イオン化や励起の平衡がずれて発光強度が変化する妨害

- 物理干渉

物理的な因子の変化によって生じる分析上の妨害

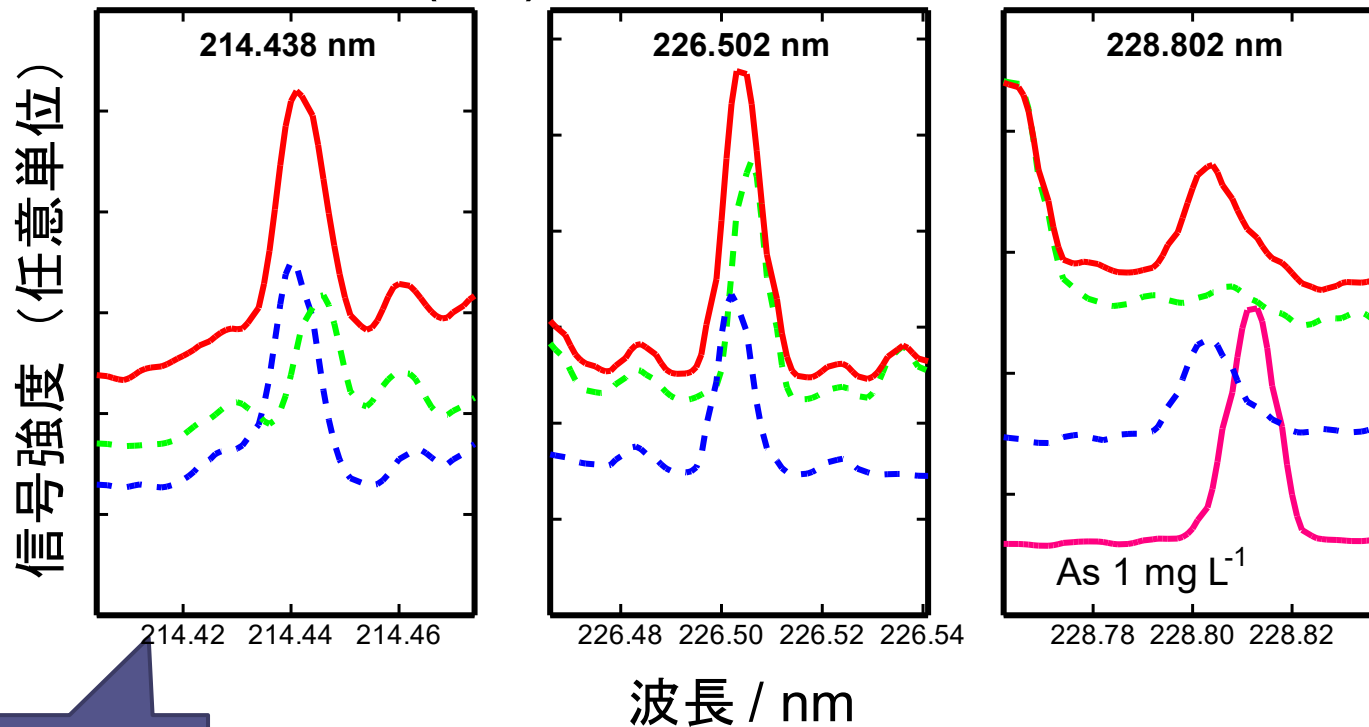
- 化学干渉

脱溶媒から原子化までの過程で生成した難解離性化合物の分解が不完全となり、原子化効率が低下することによる干渉

スペクトル干渉の一例

マルチ型ICP-AES装置を使用

カドミウム(Cd)

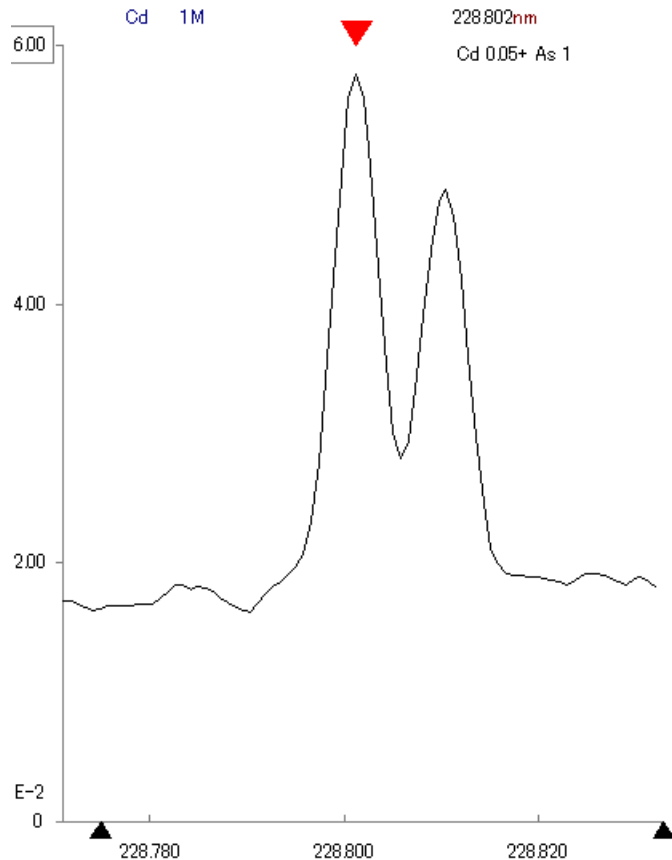


JIS K 0102

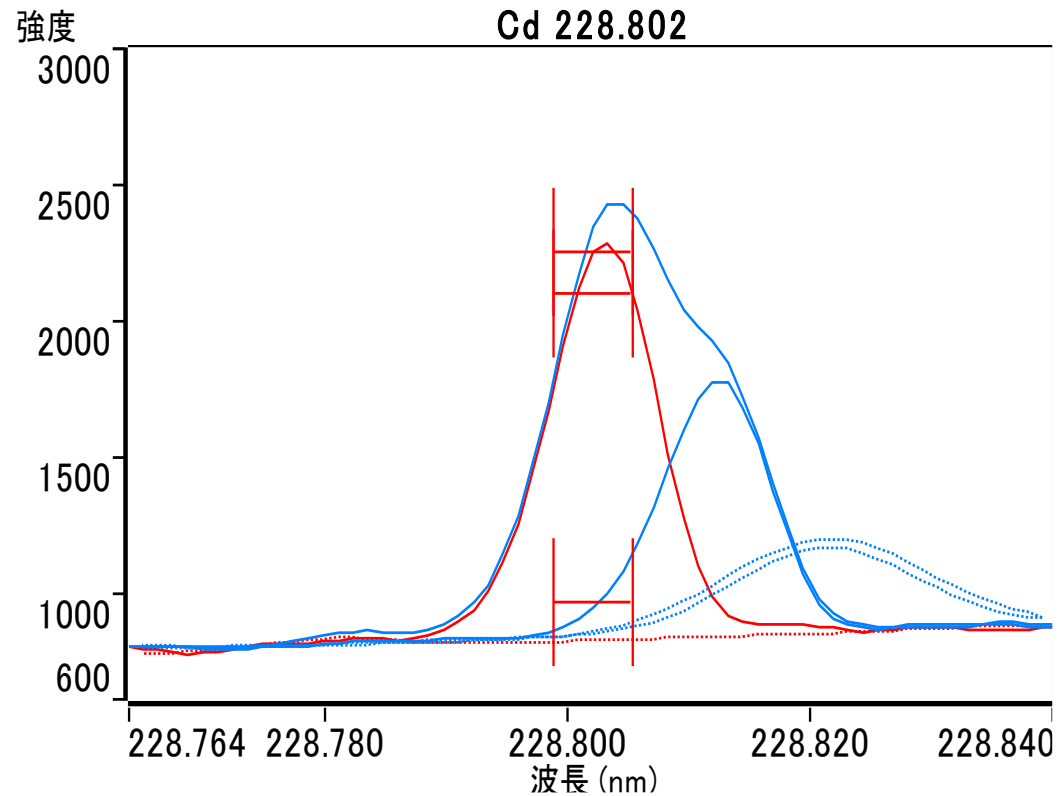
- : 土壌1 mol/L塩酸溶出液2倍希釈溶液
- - : カドミウム 0.01 mg/L
- - : 鉄100 mg/L

分光器によるスペクトルの違い(Cd 228 nm)

As 1 mg/L + Cd 0.05 mg/L の混合液の測定結果

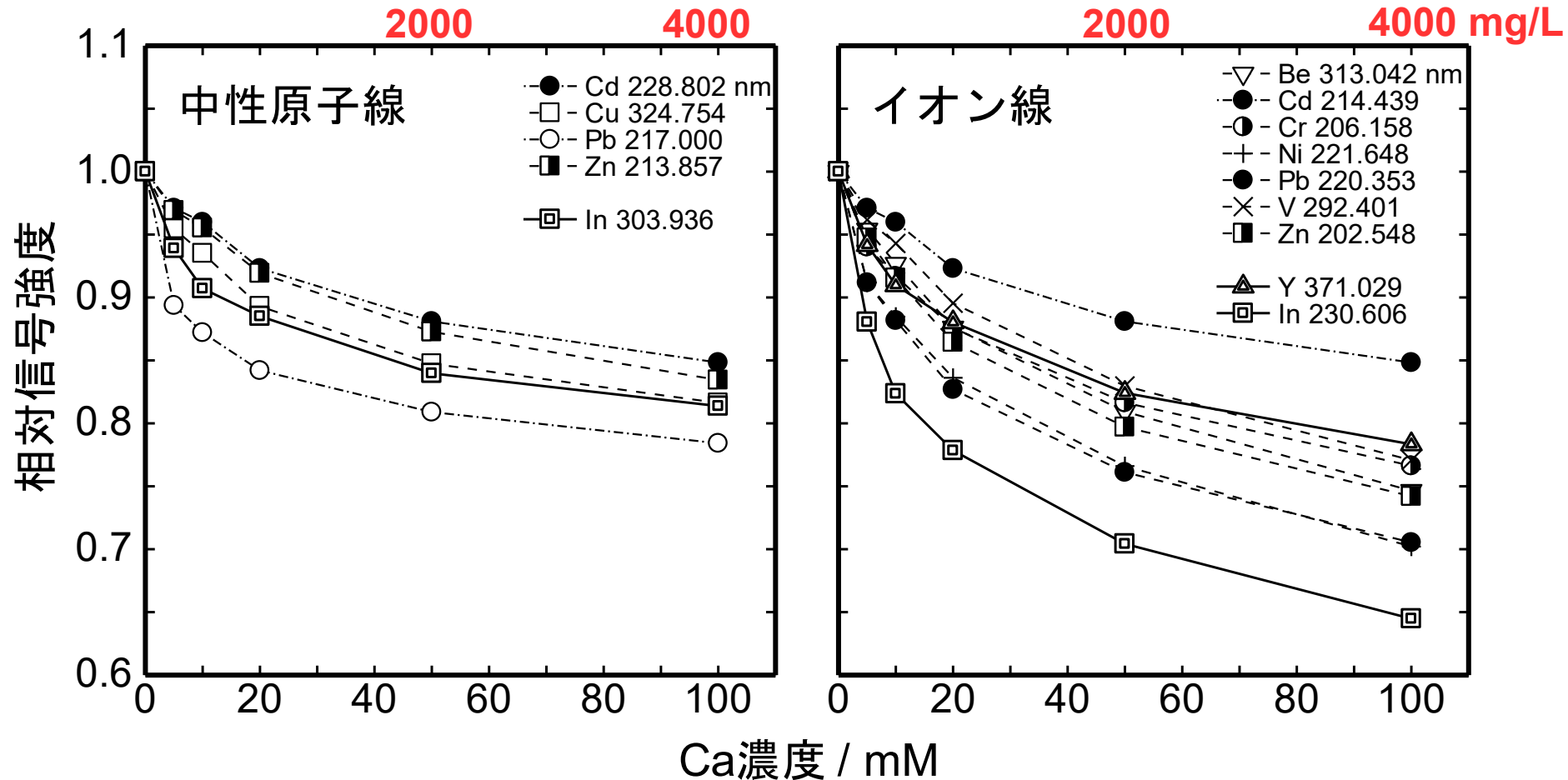


ツェルニ・ターナー形分光器
(シーケンシャル型)



エシェル形分光器
(マルチ型)

Ca共存による分析目的元素と内標準元素の 相対強度変化の違い(非スペクトル干渉)



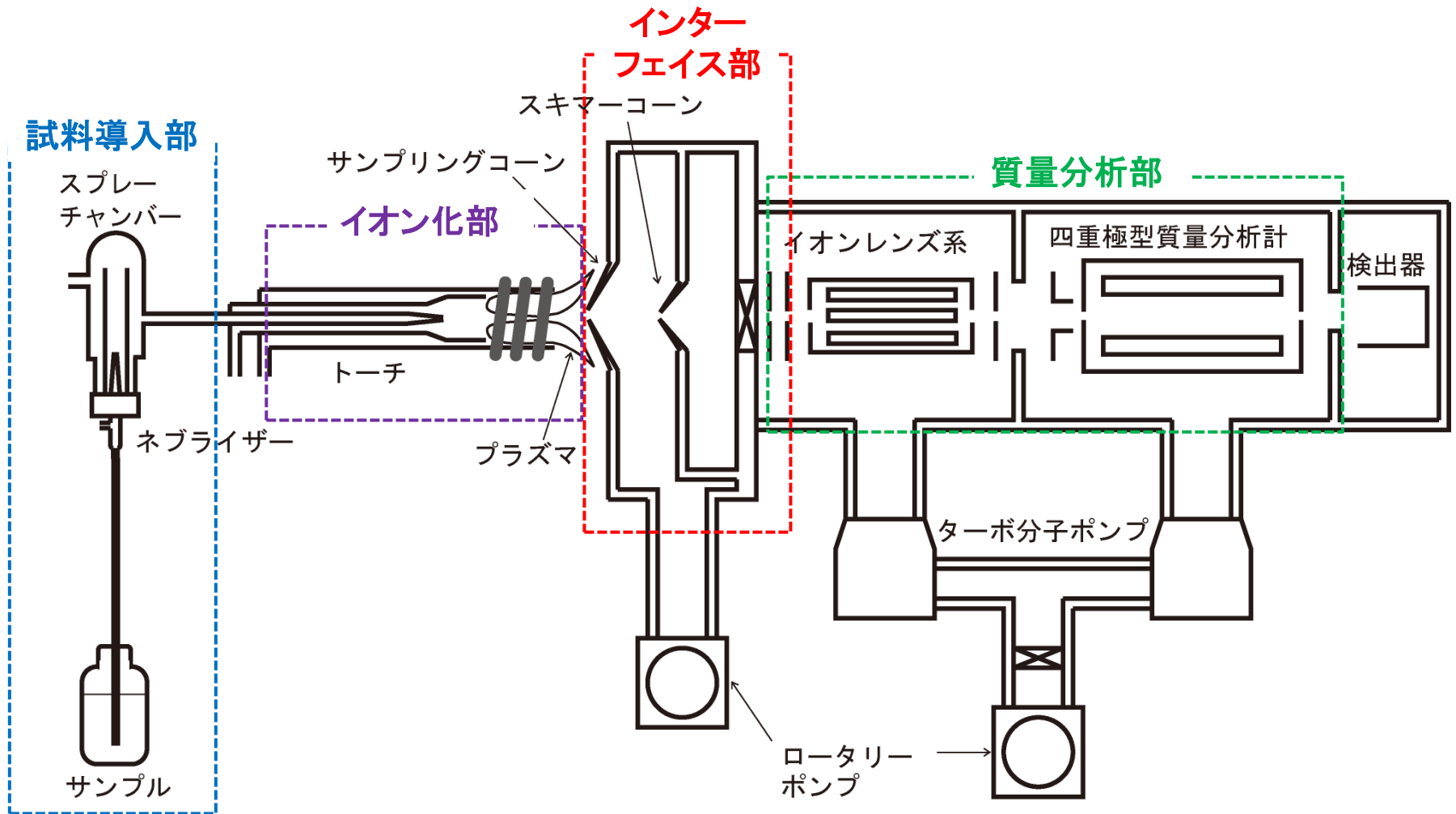
エシェル形分光器を装備した装置(軸方向観測)で測定

ICP-AESで高塩濃度試料を分析する際の 注意点

- 分光干渉が問題とならない波長の選択が必須
- マトリックスが高濃度の場合には内標準補正による補正が困難であるため、標準添加法またはマトリックスマッチング法の適用や、マトリックスの分離除去が必要

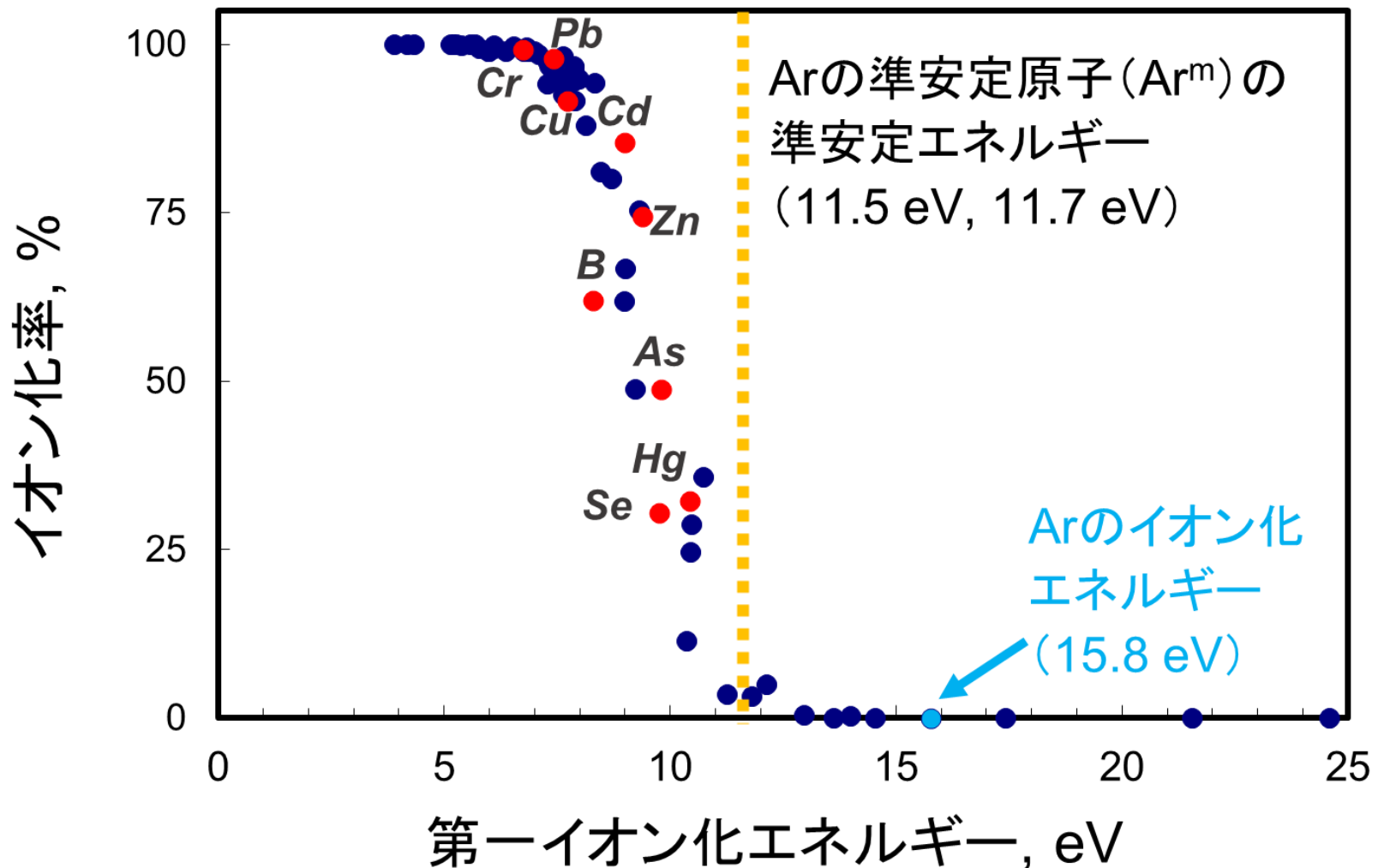
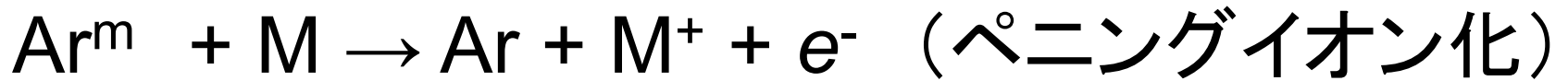
エッセル形分光器と軸方向観測で特に注意が必要!!

ICP-MS装置の概略図

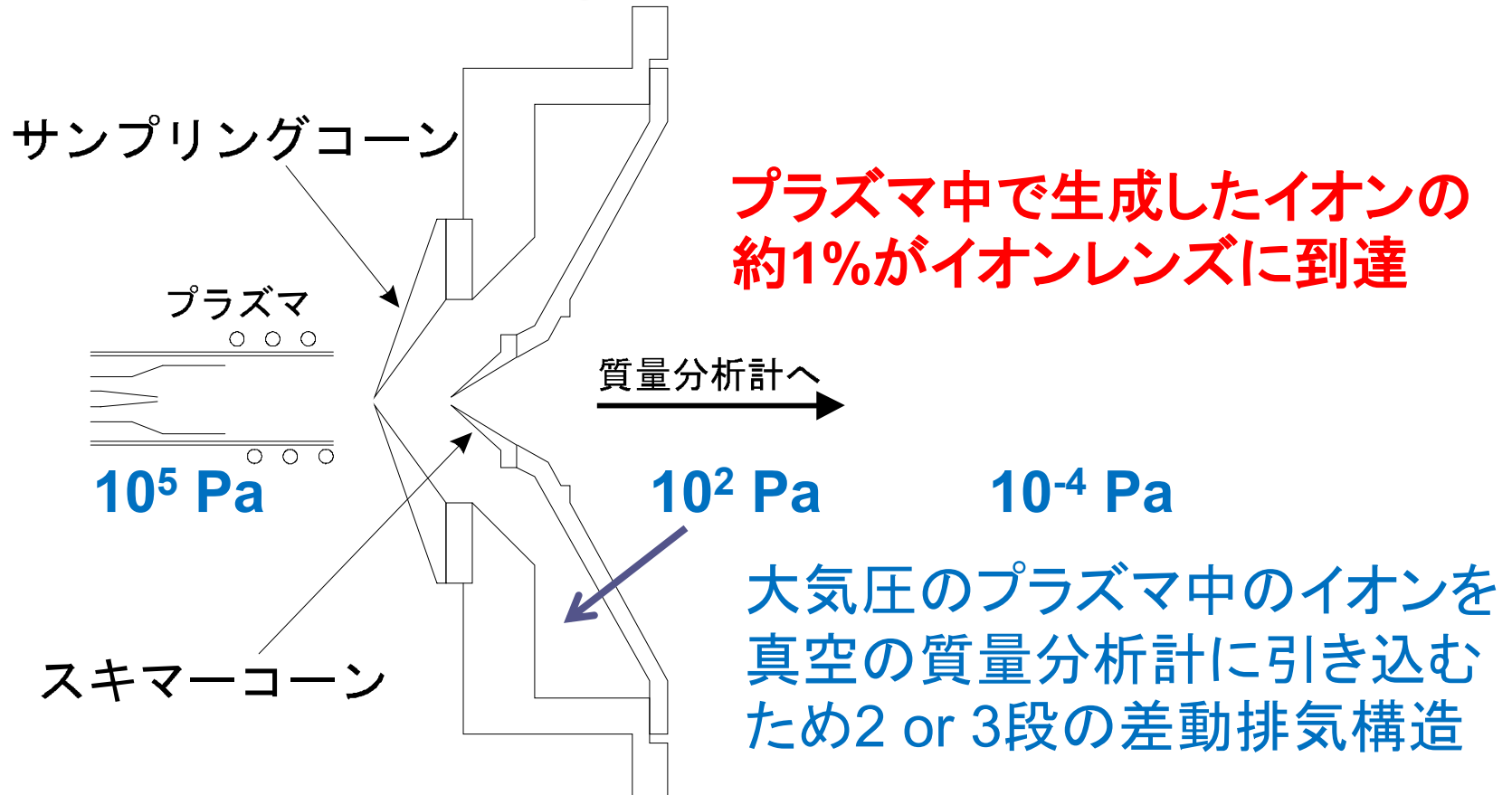


大気圧のプラズマ中のイオンを真空の質量分析計に導入して検出

アルゴンICPにおけるイオン化率



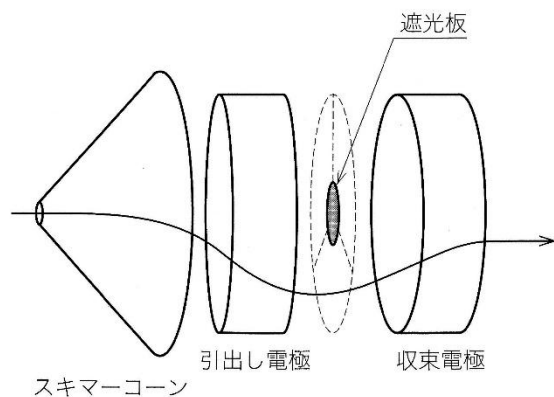
インターフェイス部



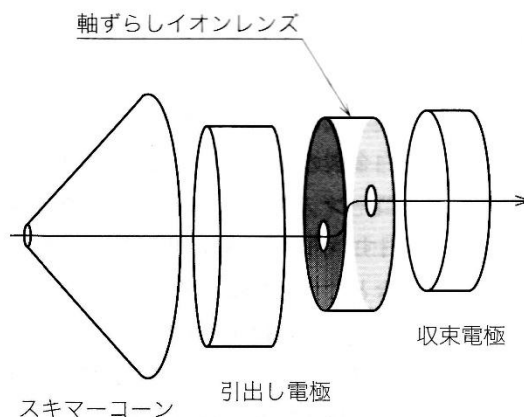
熱伝導のよい素材製(Ni, CuもしくはPt製)

高濃度サンプルを測定すると必ず汚れる場所

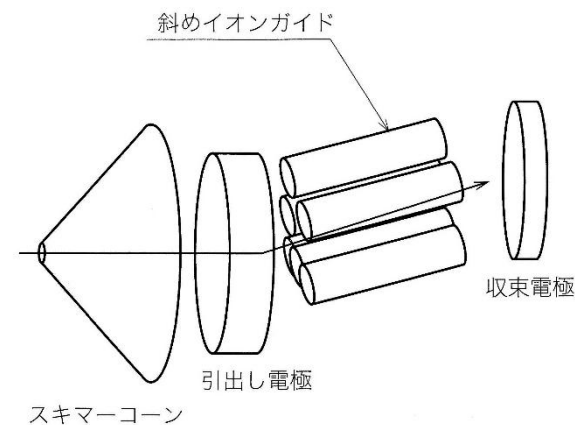
イオンレンズ (JIS K0133 図7)



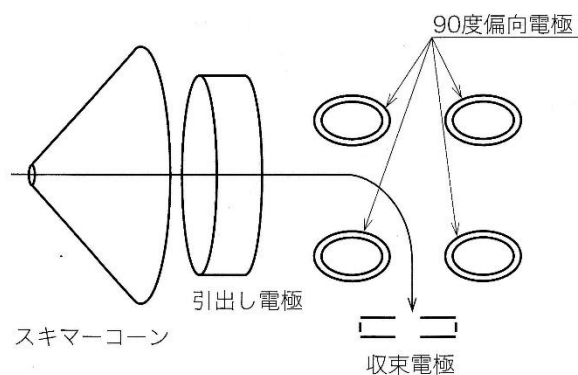
a) 遮光板遮へい装置



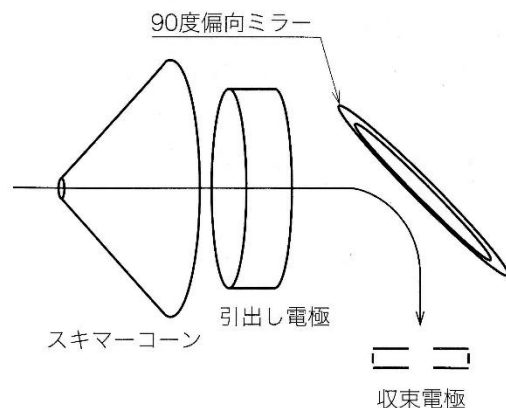
b) 軸ずらしイオンレンズ遮へい装置



e) 斜めイオンガイド装置



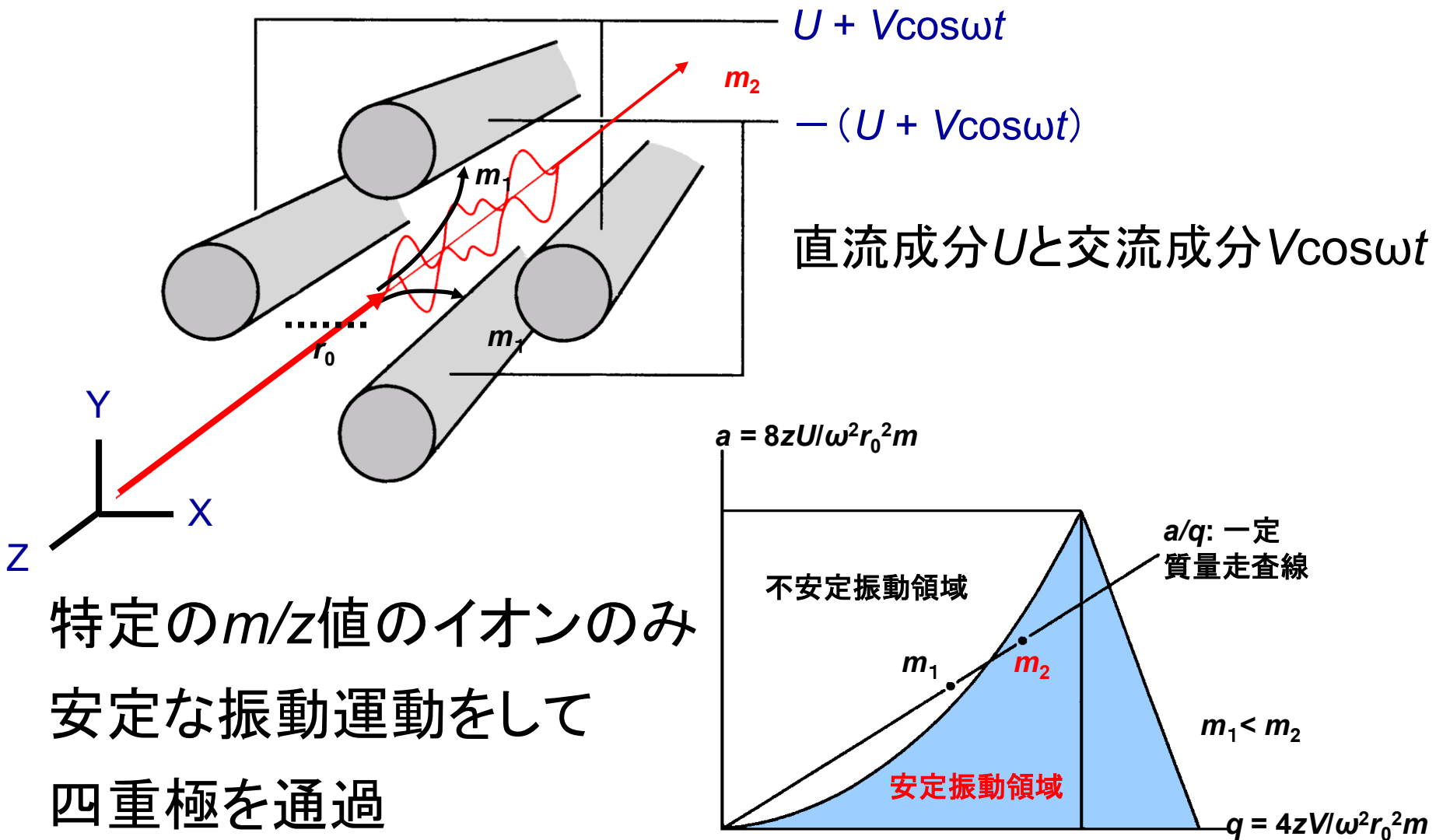
c) 90度偏向電極装置



d) 90度偏向ミラー装置

イオンビームの収束と
光や中性粒子による
バックグラウンド低減を
目的としたデザイン

四重極形質量分析計

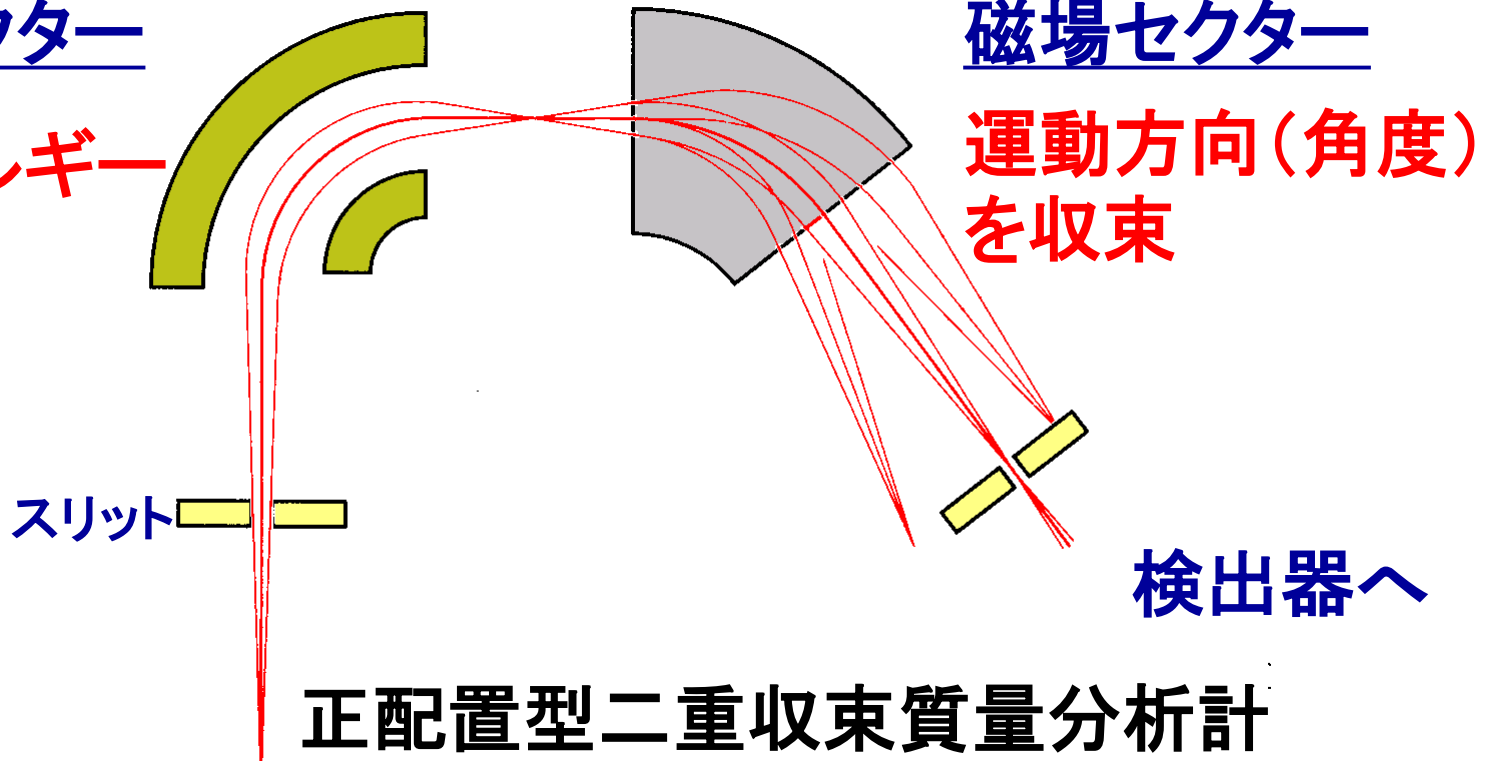


磁場形二重収束質量分析計

- ・ 高分解能 ($m/\Delta m = 10000$) 測定が可能
- ・ イオンビームの絞込みができるため同一分解能では四重極形よりもイオン透過率が1～2桁良い

静電場セクター

運動エネルギー
を収束



磁場セクター

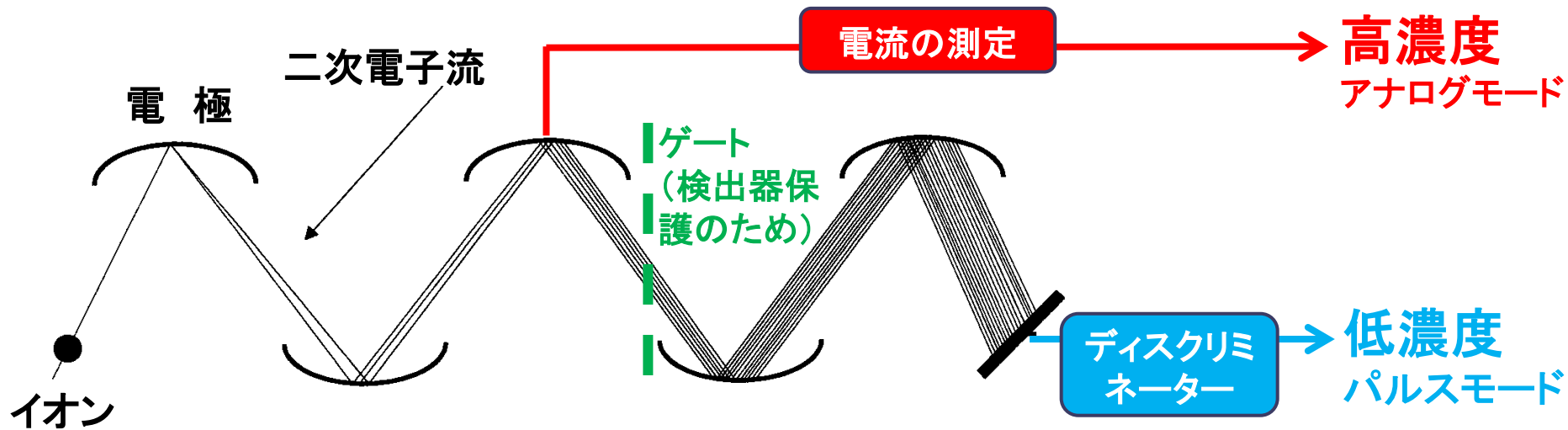
運動方向(角度)
を収束

スリット

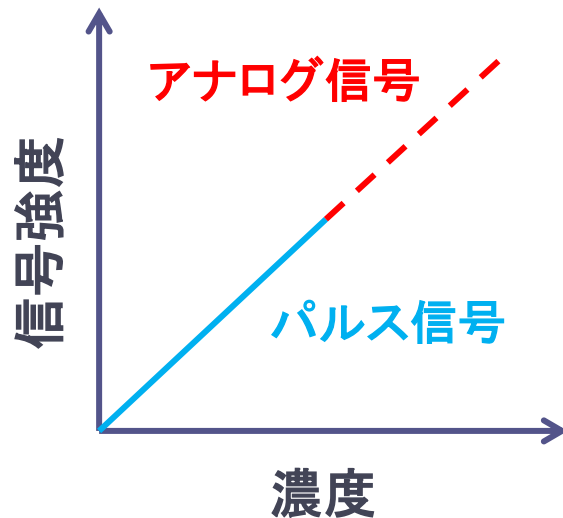
検出器へ

正配置型二重収束質量分析計

検出部(二次電子増倍管)



デュアル型検出器の検出原理



- 低濃度と高濃度で検出モードを切り替えて検出
- アナログ信号がパルス信号の延長上になるように調整が必要

ICP-MSの特徴

1. 微量元素の超高感度分析が可能。

(ppb~ppt; $10^{-9} \sim 10^{-12}$ g mL⁻¹; ng mL⁻¹ ~ pg mL⁻¹)

2. 6~9桁の広い検量線の直線範囲（ダイナミックレンジ）を持つ。

3. 分析するうえで問題となる干渉が少ない。

4. 多元素同時（迅速）分析が可能（最大72元素）

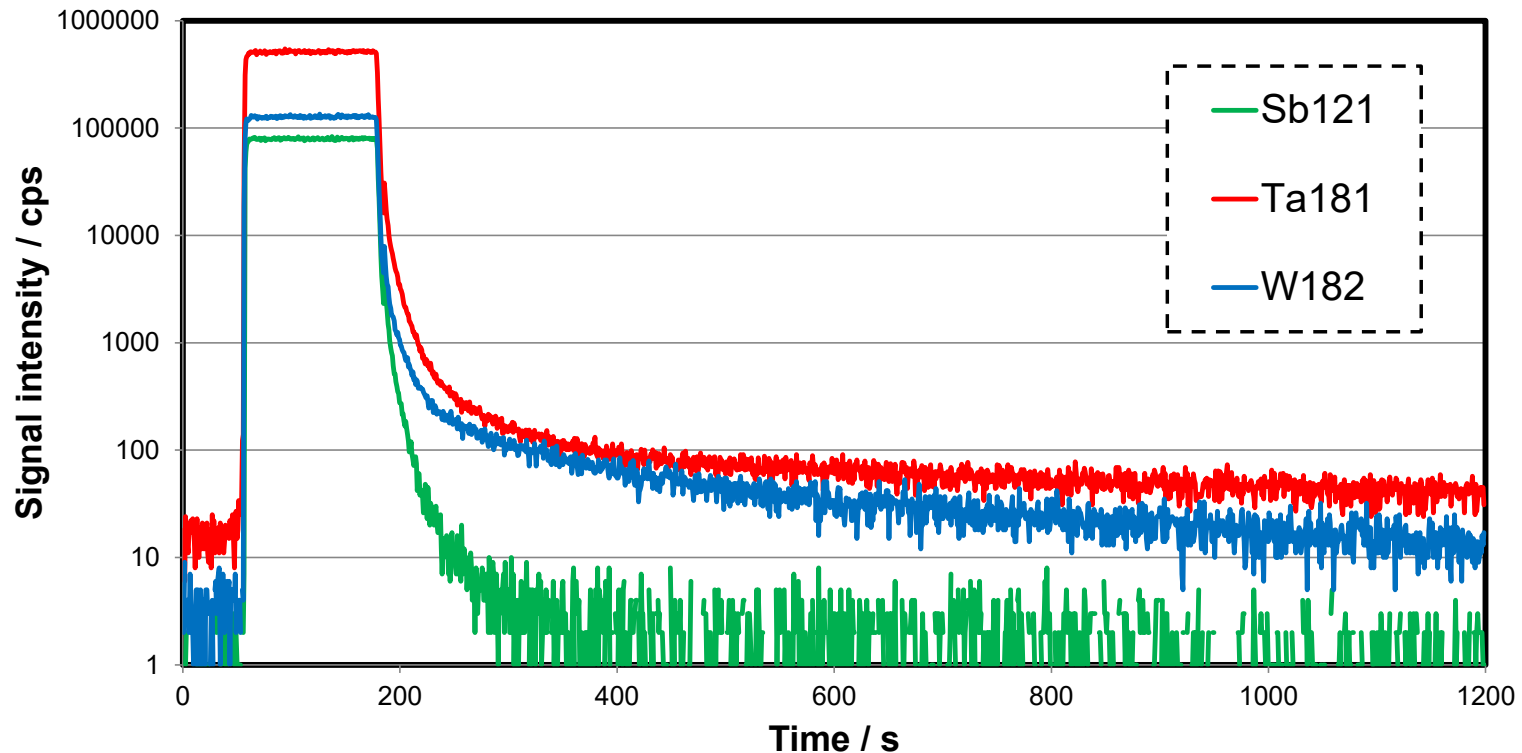
5. 同位体比の測定が可能

ICP-MSにおける主な干渉

- マトリックス効果による信号強度の変動（減感）
（感度の変動、分析精度の悪化）
- 共存成分に起因するスペクトル干渉
（スペクトルの重なりによる正の誤差）
- メモリー効果
（ブランクレベルの上昇、経時変動による分析精度の悪化）
- ネブライザ、トーチ、コーン等の目詰まり
（感度の低下）

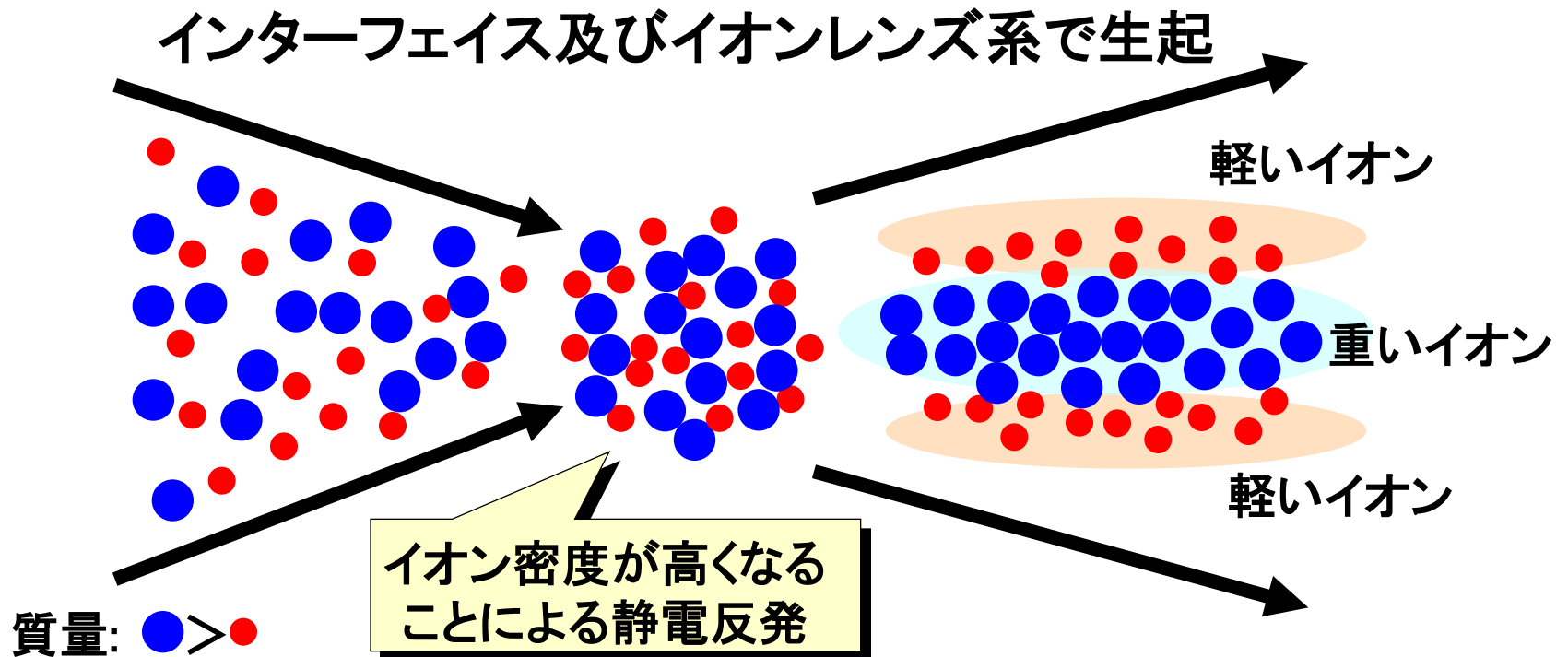
ICP-MSにおけるメモリー効果の一例

XTSC-1667 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 溶液を2分間導入後洗浄用硝酸を導入



試料導入系(ペリチューブ、チューブ接続部): 希硝酸で不安定な元素
スプレーチャンバー: 揮発性元素(ハロゲンなど)、希硝酸で不安定な元素
サンプリングコーン、スキマーコーン: 難分解性酸化物を生成する元素
メモリーの起こる箇所や元素によって対処法は異なる

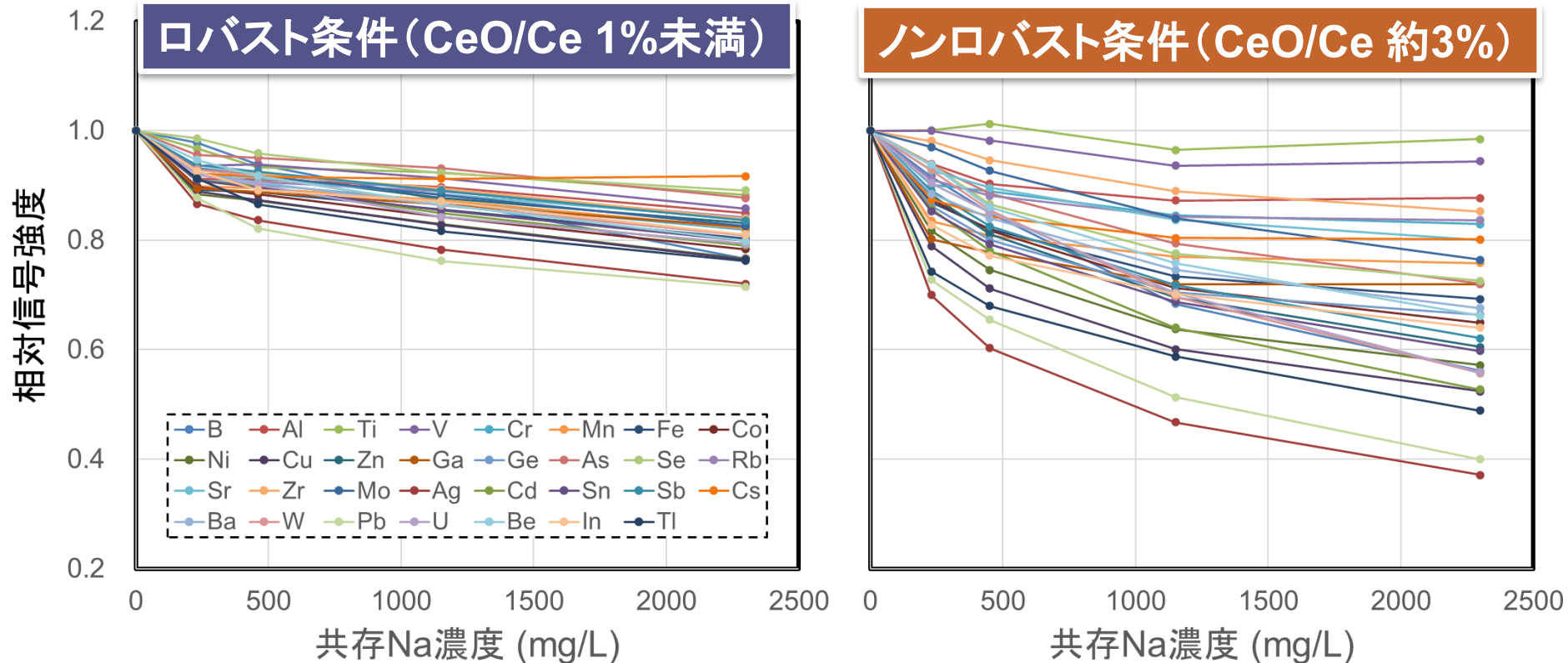
マトリックス効果(空間電荷効果)による 信号強度の減感のイメージ



- 質量数の大きいイオンほどより影響を与える
- 質量数の小さいイオンほどより影響を受ける

マトリックス効果による信号強度の変動

多元素混合液にNaを0～2300 mg/Lの範囲で共存

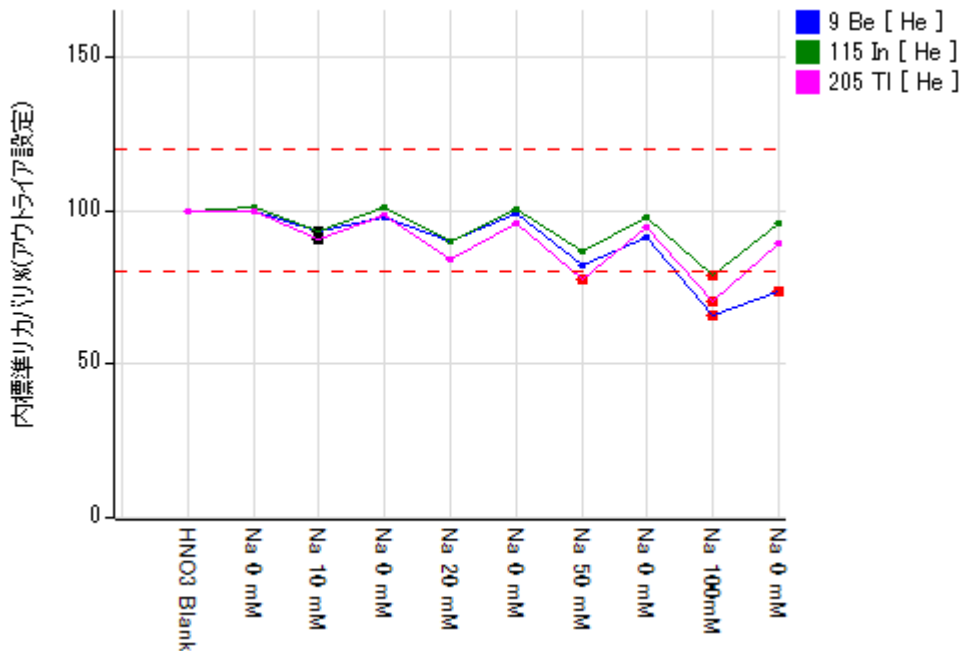


共存成分による信号強度の変動が元素により異なる

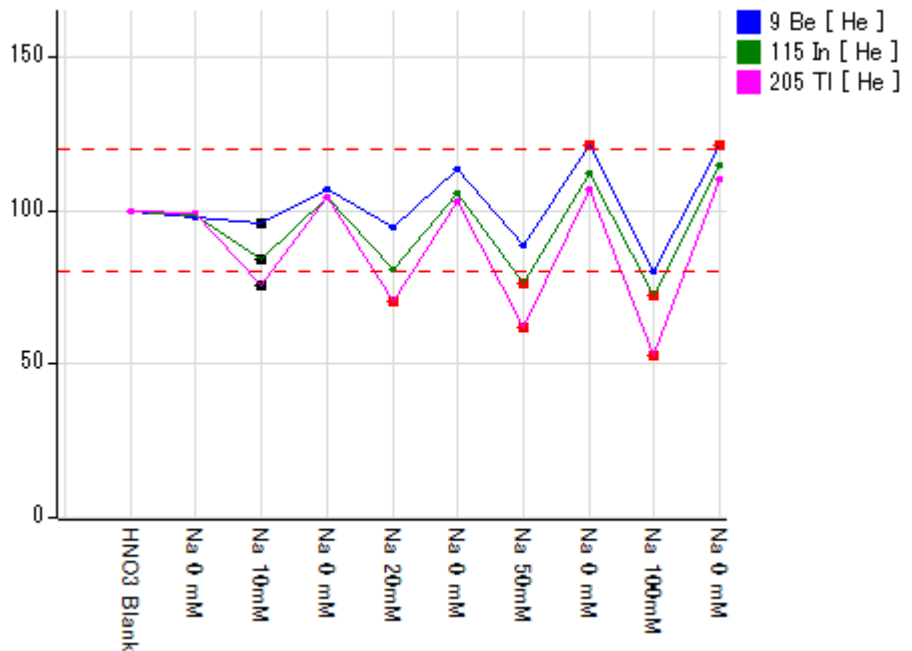
→内標準補正による補正が機能しない場合がある

測定中における内標準元素の感度変動

ロバスト条件 (CeO/Ce 1%未満)



ノンロバスト条件 (CeO/Ce 約3%)



**ICP-MS装置のチューニングの際に
プラズマ条件をロバスト条件にすることが重要
(CeO/Ce 1 %程度)**

内標準元素の選択のポイント

1. 試料溶液中に含まれていない元素
2. 目的元素にスペクトル干渉を与えないかつ共存成分からスペクトル干渉を受けない元素
3. 目的元素に質量数が近い元素
4. リアクションガスと反応しない元素
5. 目的元素と第一イオン化エネルギーが近い元素

**定性分析による確認が非常に重要
(特に未知試料や新しく取り組む試料の場合)**

**不適切な内標準元素の選択は
分析値の過小評価につながる**

ICP-MSにおけるスペクトル干渉

- 同重体(isobaric ion)干渉

目的イオンと干渉イオンが重なる ($^{40}\text{Ar}^+ \rightarrow ^{40}\text{Ca}^+$)

- 二価イオン(doubly charged ion)干渉

干渉元素の二価イオンが目的元素の一価イオンと重なる ($^{138}\text{Ba}^{2+} \rightarrow ^{69}\text{Ga}^+$)

- 多原子イオン(polyatomic ion)干渉

多原子イオンが目的元素のイオンと重なる

多原子イオンの起源

- ① アルゴンや溶媒として用いる水や酸などに起因する多原子イオン (ArO^+ , ArH^+ , ArOH^+ , ArN^+ , ArCl^+ , ArC^+ , ArAr^+ , ClO^+ , SO^+ など),
- ② 試料中の主成分元素起因の多原子 (酸化物・水酸化物) イオン (CaO^+ , CaOH^+ , NaO^+ , NaOH^+ など)

スペクトル干渉への対策

- 共存成分の分離除去
(多原子イオンの起源を除去)
- 補正式による補正
(干渉分を見積もり計算上で補正)
- コリジョン・リアクションセル技術による干渉除去
(衝突や反応により多原子イオンを選択的に除去)
- 高分解能ICP-MS装置の利用
(高分解能の質量分析計によりピークを分離)

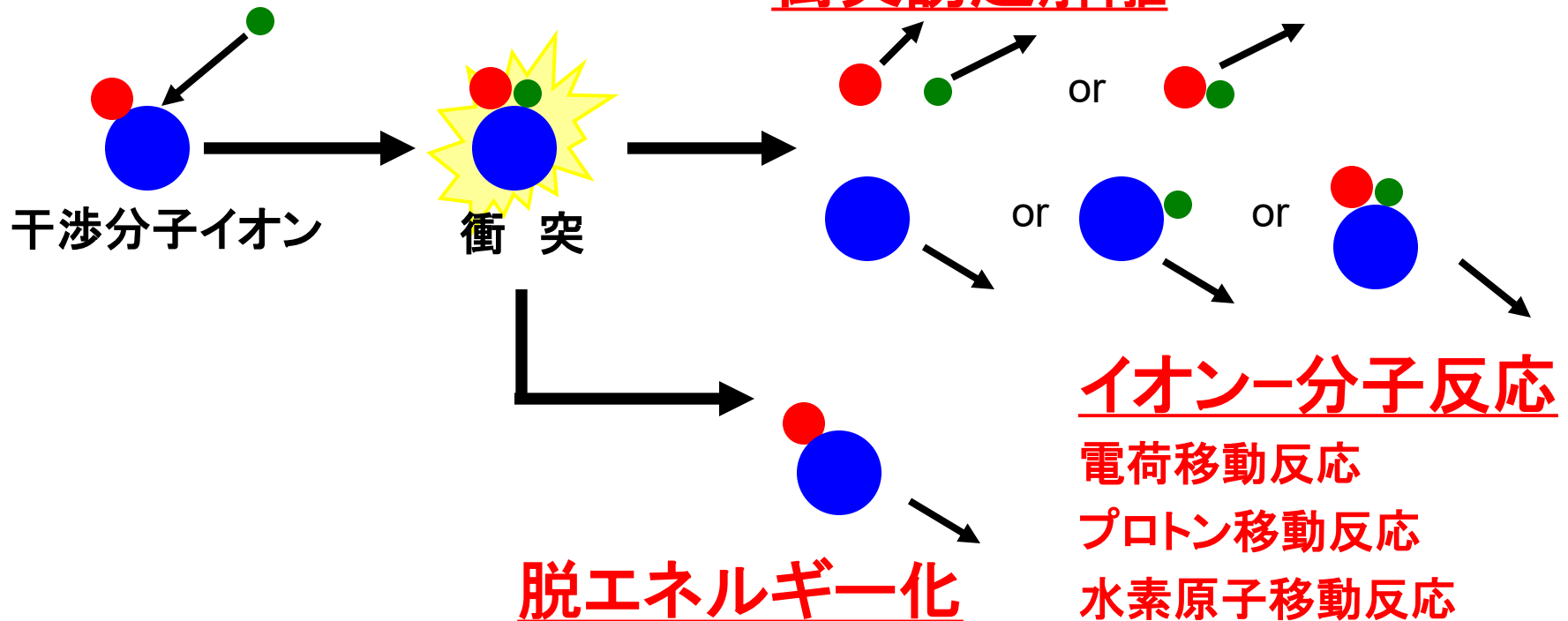
コリジョン・リアクションセル技術

イオンレンズ以降に設けたセル内で、
干渉イオン種とセル内ガスとを衝突／反応させ、干渉種を除去。

反応(リアクション)ガス: H_2 , CH_4 , NH_3 など

衝突(コリジョンガス): He , Xe など

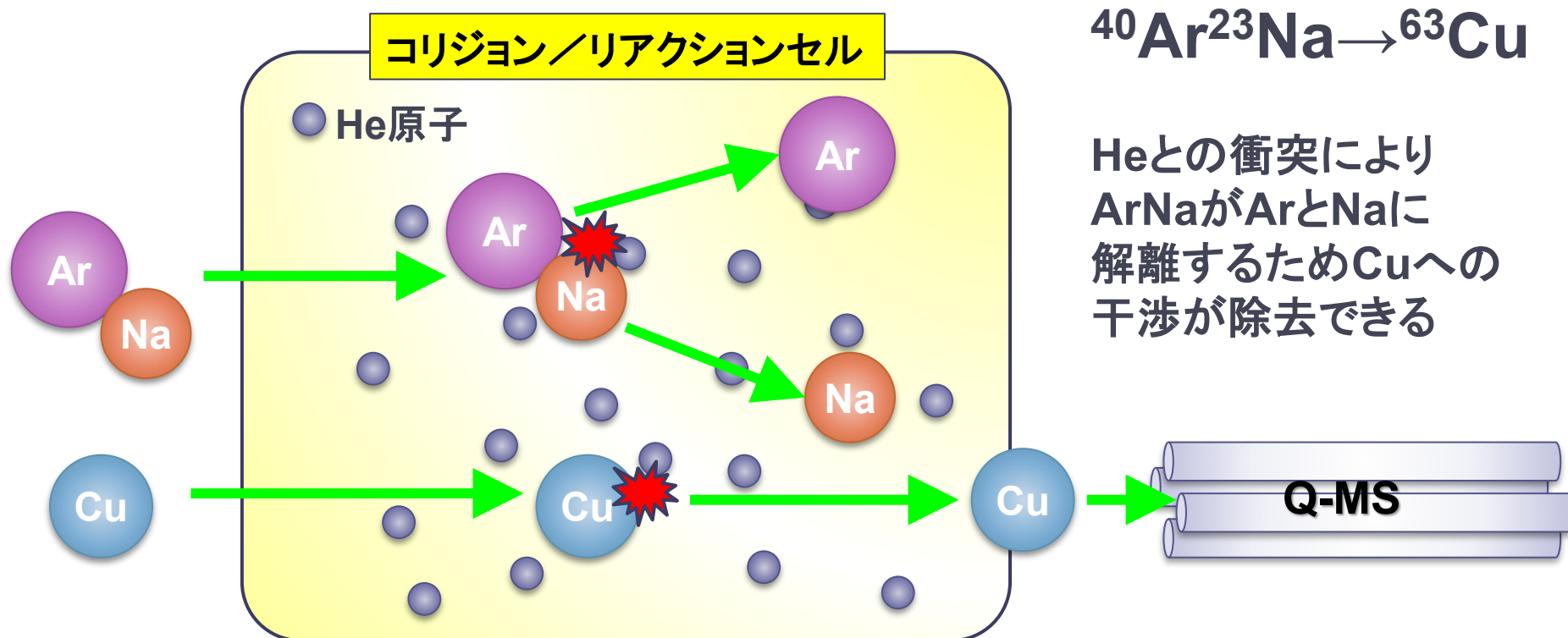
衝突誘起解離



衝突誘起解離

(CID: Collision Induced Dissociation)

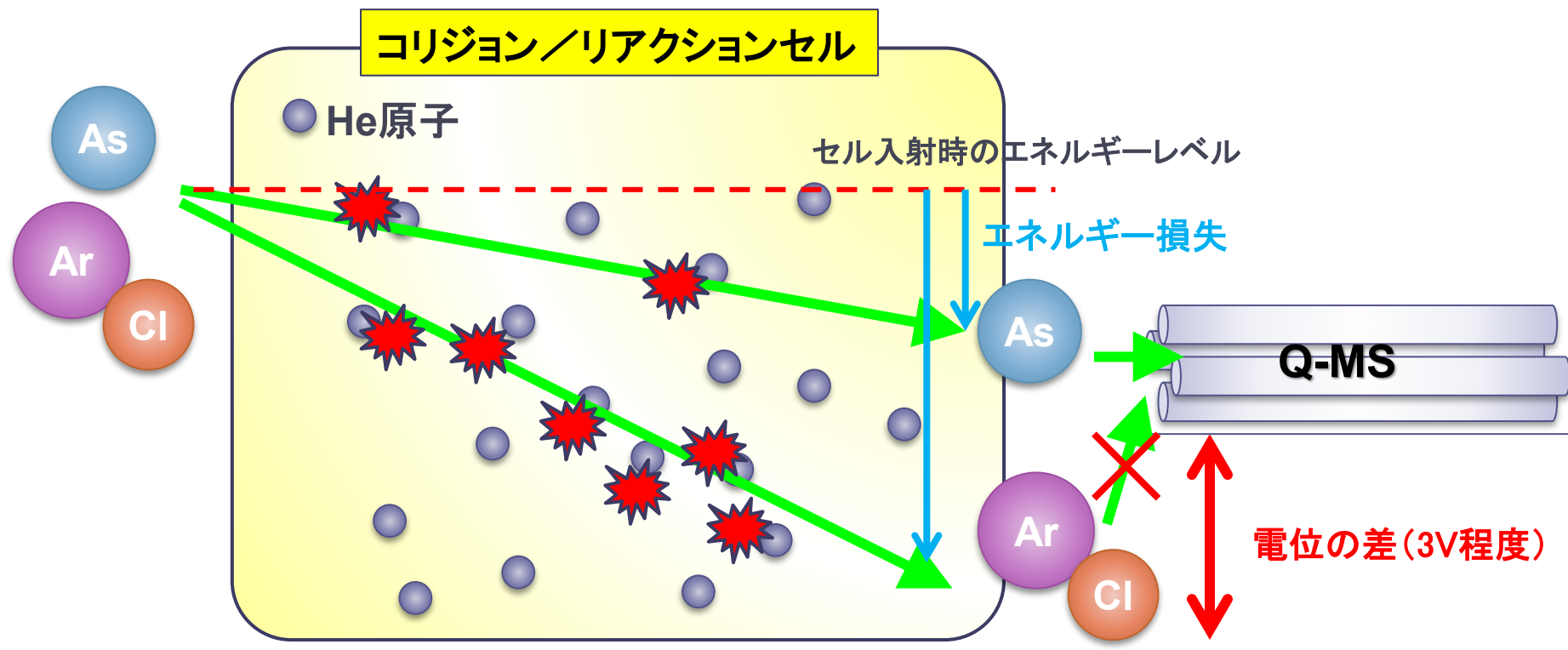
- セル内でのコリジョンガスとの衝突により多原子イオンの結合を開裂させる



運動エネルギー弁別

(KED: Kinetic Energy Discrimination)

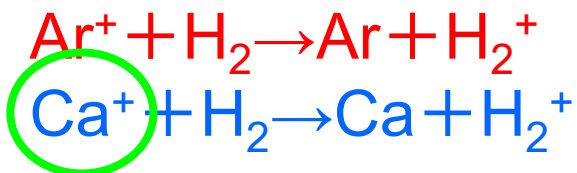
- セル内でのコリジョンガスとの衝突によりエネルギー損失の大きい多原子イオンをカットオフする



イオン分子反応 (Reaction)

- セル内でのリアクションガスとの反応性の違いにより多原子イオンを排除する

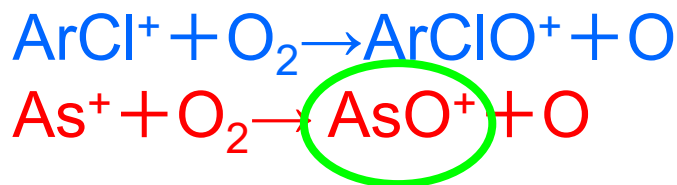
○電荷移動反応 (Charge Transfer)



○水素原子移動反応 (Proton Transfer)



○イオン分子反応 (Reaction)



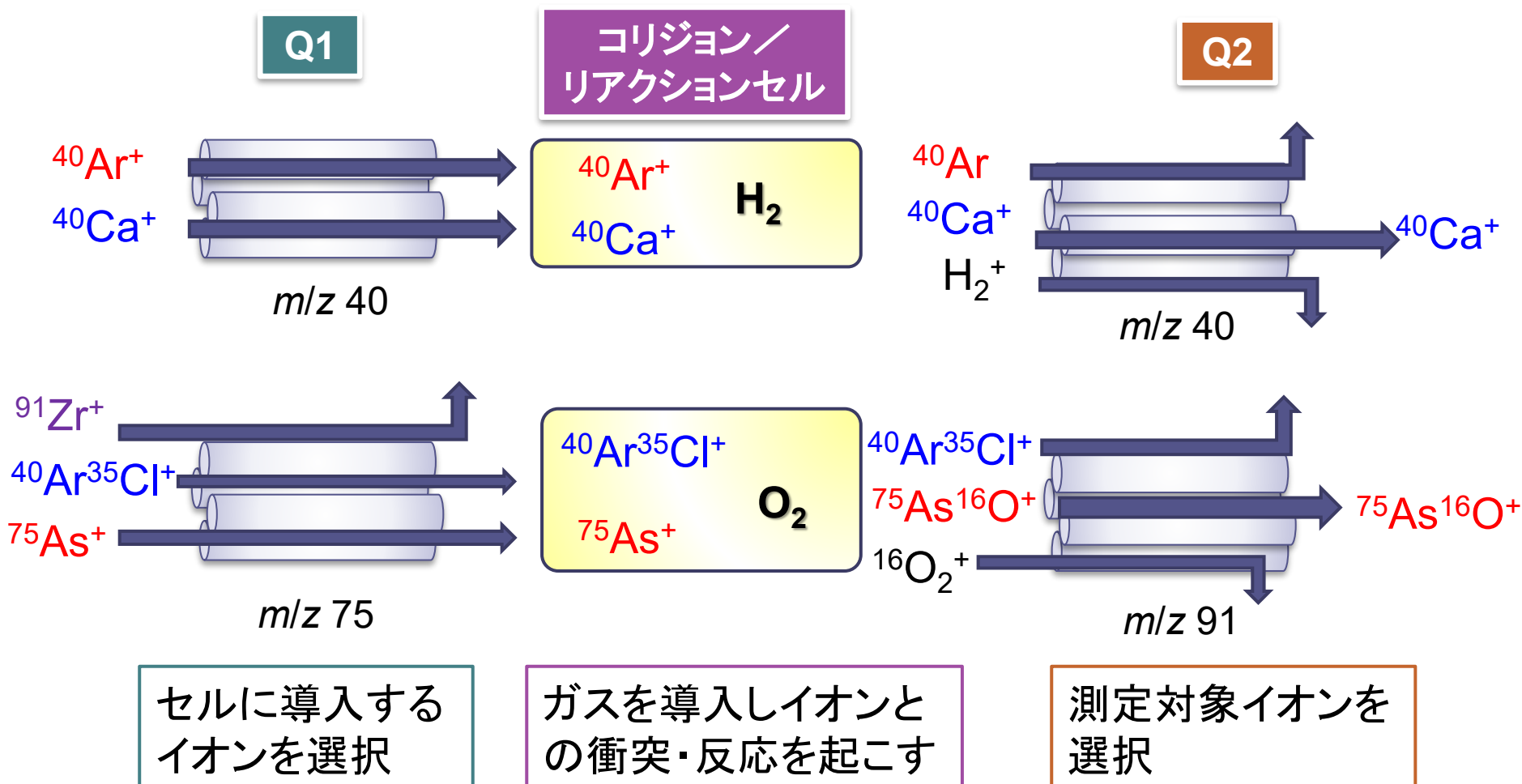
赤字(発熱反応)
反応が起こる

青字(吸熱反応)
反応が起こらない



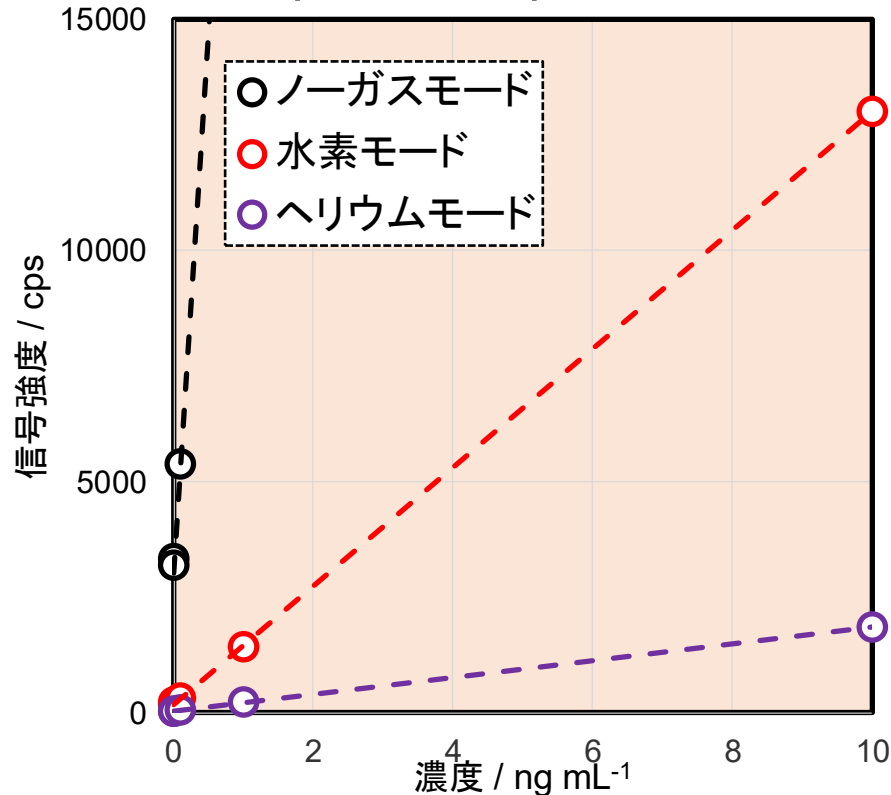
反応熱(ΔH)から
予測可能

トリプル四重極 (MS/MS) によるリアクションの選択性の改善

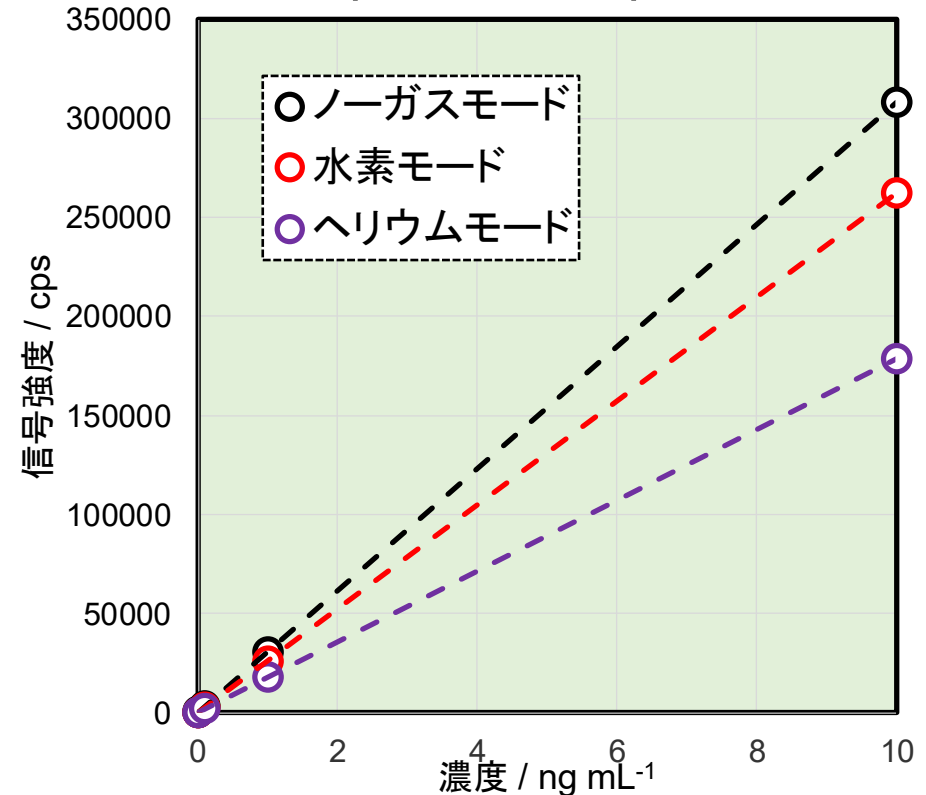


ICP-MSの測定モードによる感度の違い

Al (m/z 27)



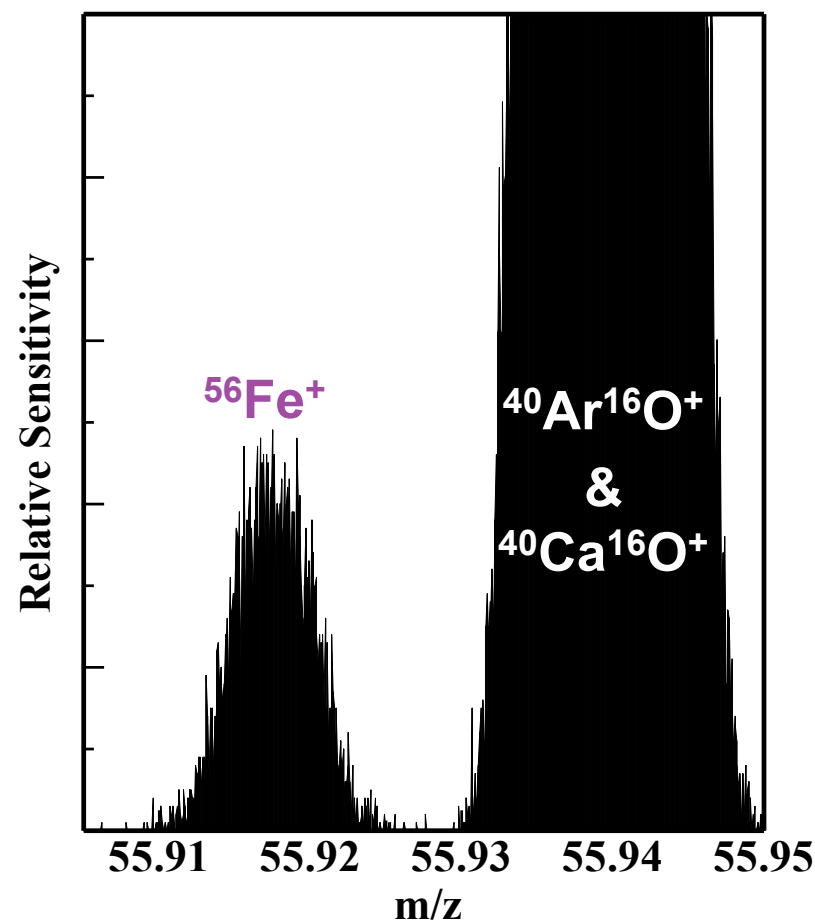
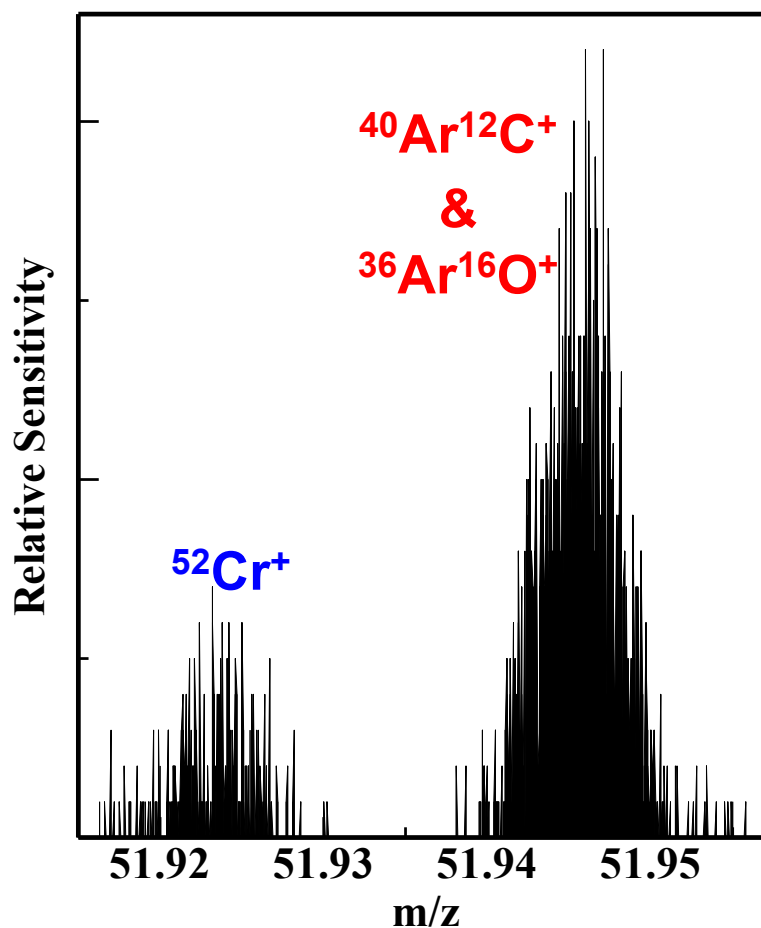
Pb (m/z 208)



スペクトル干渉が問題なければコリジョン・リアクションセル技術を使用しない方が高感度測定が可能(特に低質量側)

高分解能測定による干渉スペクトルの分離

河川水中Cr及びFeの中分解能($m/\Delta m = \text{ca. } 5000$)
測定プロファイル



スペクトル干渉への対策の注意点

- 共存成分の分離除去
(操作ブランクに注意が必要)
- 補正式による補正
(干渉が大きい場合には補正不可能)
- コリジョン・リアクションセル技術による干渉除去
(除去できる干渉は限られる)
- 高分解能ICP-MS装置の利用
(利用可能な分解能は10000程度)

概 要

- 汚染に対する対策
- ICP-AES及びICP-MSの装置と主な干渉
- **統一精度管理調査における実際の課題**
- 定量分析における一般的注意
- おわりに

近年の精度管理調査における主な課題

- ICP-AESにおける非スペクトル干渉
 - 高塩濃度試料における平均値の低値(平成30年度)
 - 土壌試料分析における内標準元素の選択(令和元年度)
- ICP-MSにおけるスペクトル干渉
 - カルシウムへのストロンチウムの二価イオン干渉(令和2年度)
 - ヒ素への希土類元素の二価イオン干渉(平成24年度)
- ICP-MSにおける非スペクトル干渉
 - 亜鉛の測定における測定条件の影響(令和2年度)
- 六価クロムの分析における種々の干渉(平成28年度)
 - ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色阻害
 - 鉄共沈法における回収率低下

平成30年度環境省統一精度管理調査における分析方法による鉛の分析値の比較

試料: 模擬排水試料 ($\text{NaCl } 3000 \text{ mg L}^{-1}$)

分析方法	回答数	平均値 (mg L^{-1})	標準偏差 (mg L^{-1})	CV(%)	有意差 (平均値)
フレイム原子吸光法	14	0.0150	0.00133	8.84	]
電気加熱原子吸光法	31	0.0140	0.00216	15.4	
ICP発光分光分析法	100	0.0138	0.00207	15.0	
ICP質量分析法	219	0.0148	0.00115	7.79	]



ICP-AESの値がFAAS及びICP-MSと比較して有意に低値(非スペクトル干渉の影響)

ICP-AESでの非スペクトル干渉への対策

- 試料溶液の希釈
- 溶媒抽出等の化学分離の実施
- マトリックスマッチング法の適用
- 適切な内標準元素の選択

JIS K0102(2019年3月改正)で
例示された内標準元素(波長)

Y 371.029 (II)

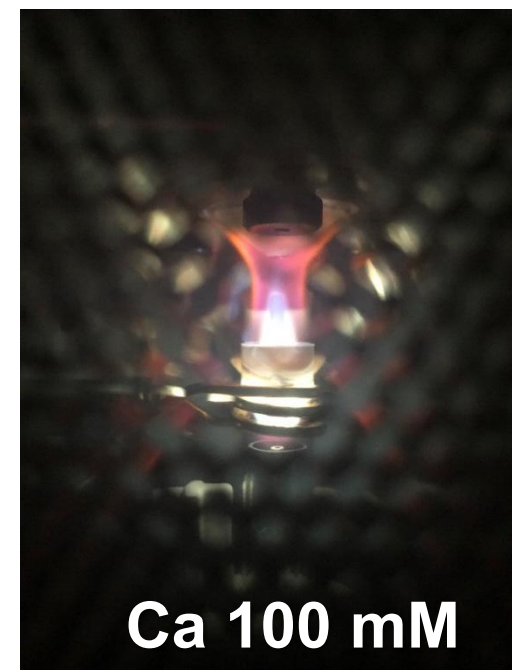
Y 464.370 (I)

In 325.609 (I)

In 230.606 (II)

Yb 369.420 (II)

中性原子線(I)とイオン線(II)の線種の一致



内標準元素(波長)の妥当性の検討

- 測定元素

B, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn: 5 mg L⁻¹
Y: 50 mg L⁻¹, In, Yb: 5 mg L⁻¹ (内標準)

- マトリックス

元素: Na, Ca (硝酸塩から調製)
濃度: 0, 5, 10, 20, 50, 100 mM

- 装置

Agilent 5110 (Axial, Radial)

- 測定方法

マトリックス濃度の異なる溶液の信号強度を測定し
マトリックス 0 mM のものを 1 として相対強度を算出

検討した元素の主な波長と励起エネルギー

元 素	波長 / nm			励起エネルギー / eV			第一イオン化 エネルギー / eV
B	208.956	249.678	249.772	5.934	4.966	4.964	8.298
Be	234.861	313.042	313.107	5.279	3.961	3.960	9.322
Cd	214.439	226.502	228.802	5.782	5.474	5.419	8.993
Cr	205.552	206.158	267.716	6.032	6.014	4.631	6.765
Cu	224.700	324.754	327.395	5.518	3.818	3.787	7.726
Fe	238.204	239.562	259.940	5.205	5.175	4.770	7.870
Mn	257.610	259.373	260.569	4.813	4.780	4.758	7.435
Mo	202.032	203.846	281.615	6.137	6.082	4.403	7.099
Ni	221.648	231.604		5.594	5.353		7.635
Pb	217.000	220.353	405.782	5.714	5.627	3.055	7.416
V	290.881	292.401	309.310	4.262	4.240	4.008	6.740
Zn	202.548	206.200	213.857	6.121	6.013	5.798	9.394
Y	371.029	464.369		3.342	2.670		6.380
In	230.606	325.609	451.132	5.376	3.808	2.748	5.786
Yb	369.420			3.356			6.254

波長: 中性原子線 波長: イオン線
JIS K0102で例示された波長

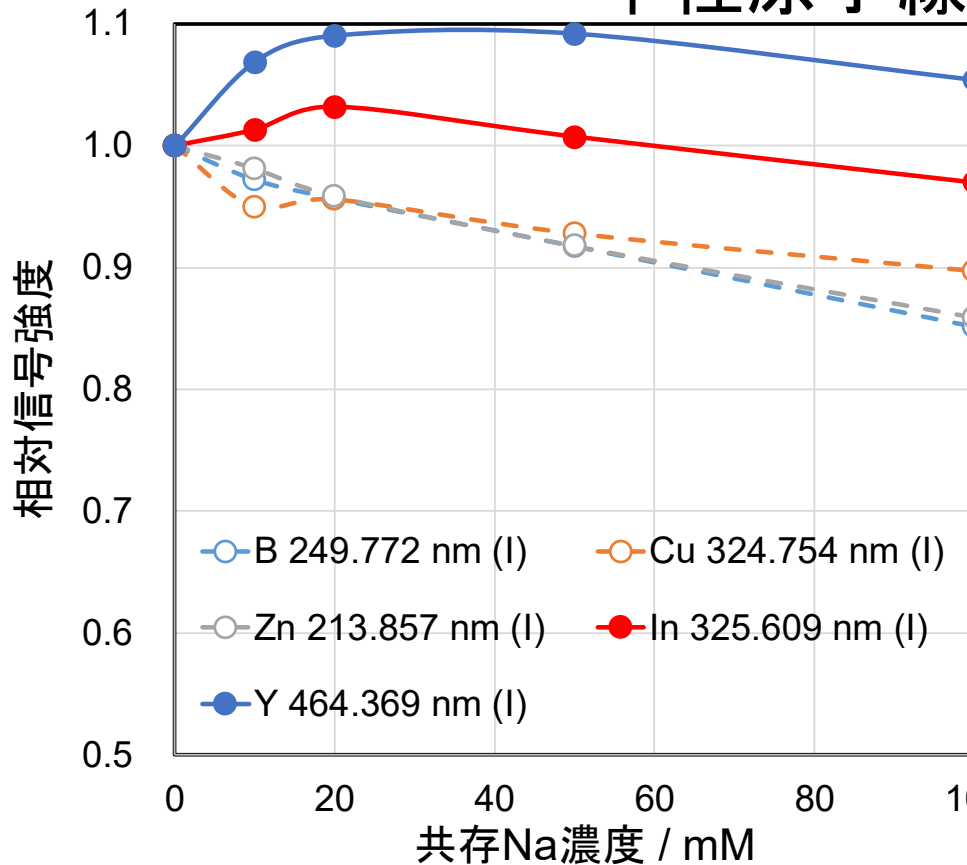
使用したマトリックス（共存成分）

アルカリ金属（Na）とアルカリ土類金属（Ca）を選択し
モル濃度を統一して使用

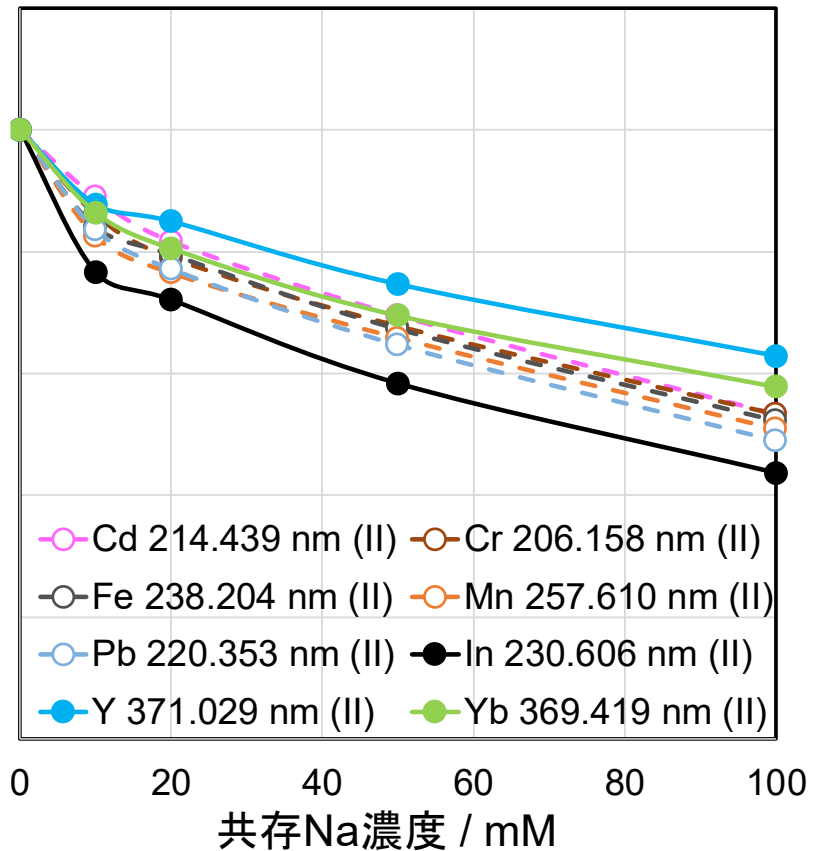
元素	化合物	濃度 / mg L ⁻¹					第一イオン化 エネルギー / eV
		5 mM	10 mM	20 mM	50 mM	100 mM	
Na	NaNO ₃	115	230	460	1150	2300	5.139
Ca	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	200	401	802	2000	4010	6.113

Naの共存による信号強度の変化

中性原子線

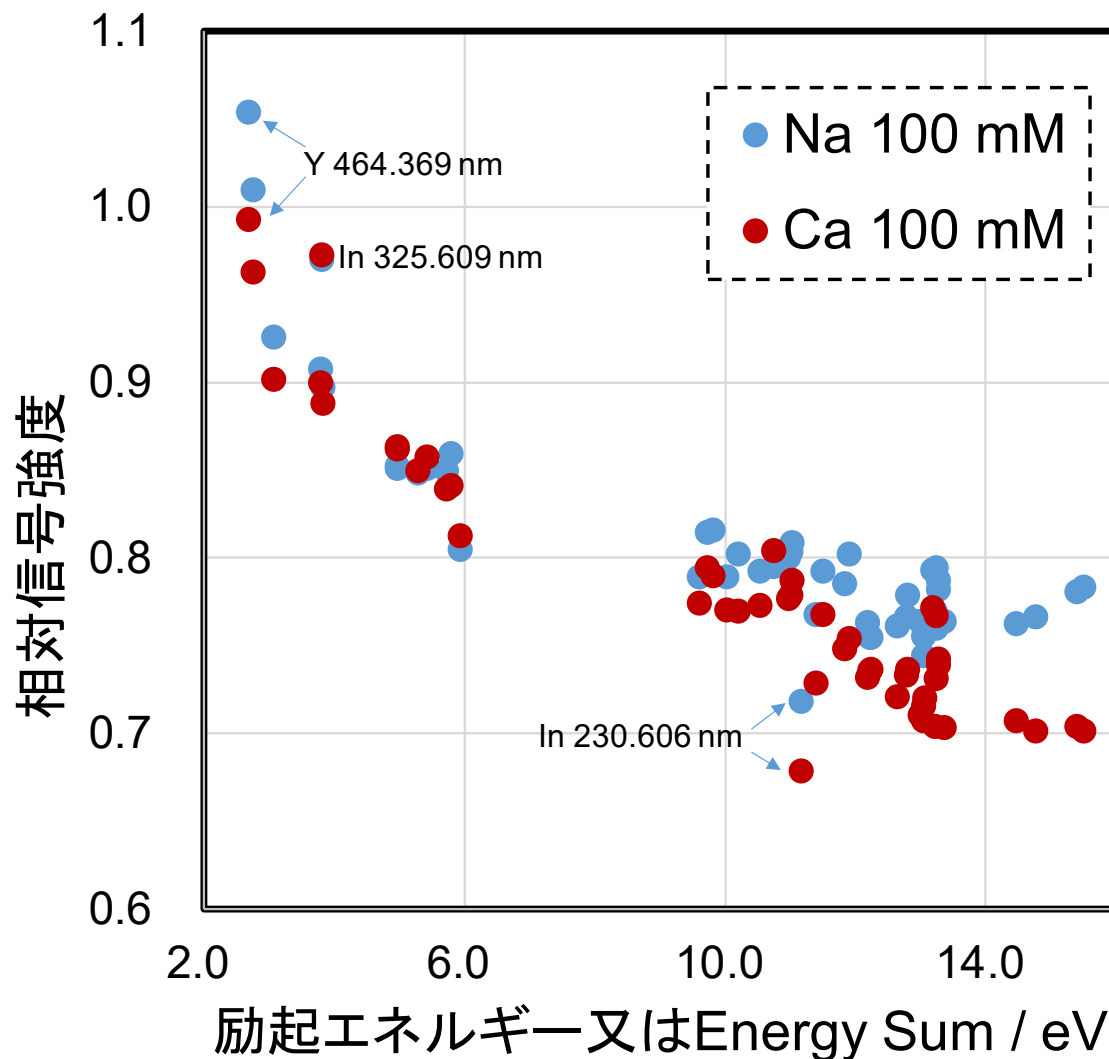


イオン線



○中性原子線とイオン線で挙動が大きく異なる
○分析対象元素と内標準の挙動が一致しない

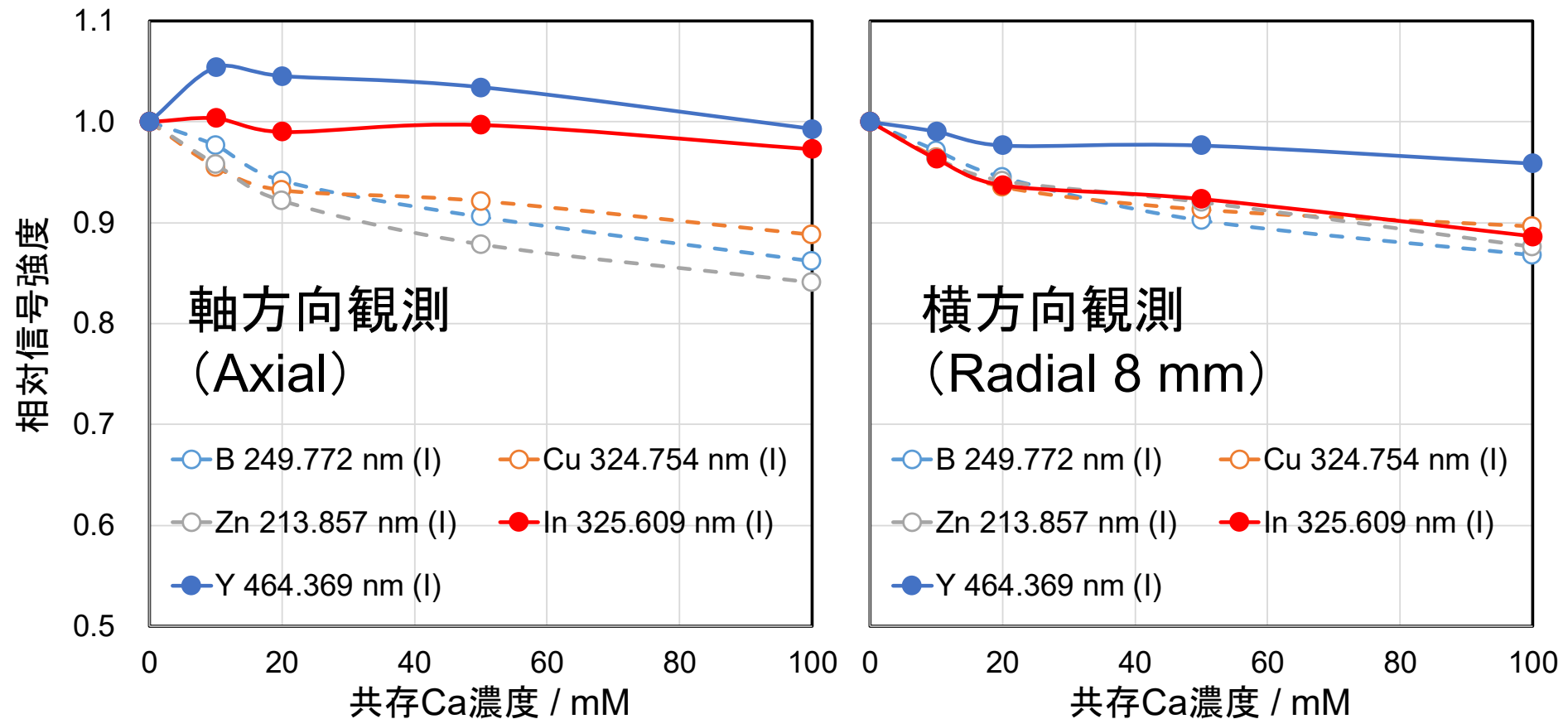
分析線の励起エネルギーと相対強度の関係



元素	$E_{\text{ion}} / \text{eV}$
In	5.786
Yb	6.254
Y	6.380
V	6.740
Cr	6.765
Mo	7.099
Pb	7.416
Mn	7.435
Ni	7.635
Fe	7.870
Cd	8.993
Be	9.322
Zn	9.394

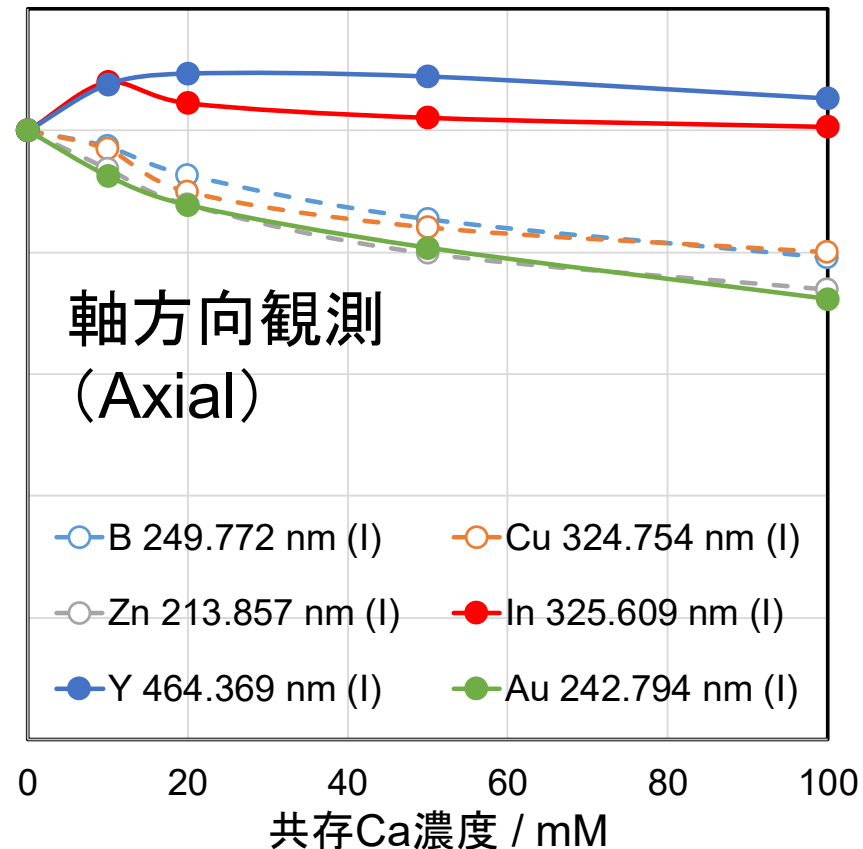
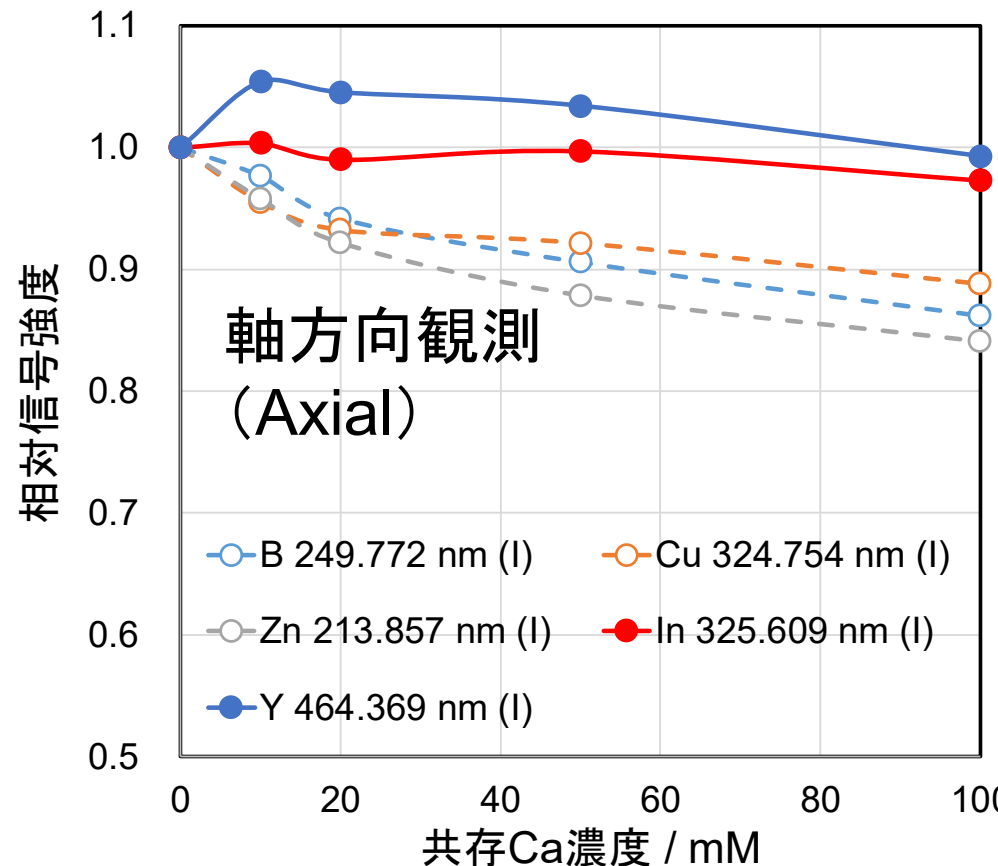
イオン線はEnergy Sum(第一イオン化エネルギー(E_{ion})と励起エネルギーの和)を使用

観測方式による信号強度変化の違い



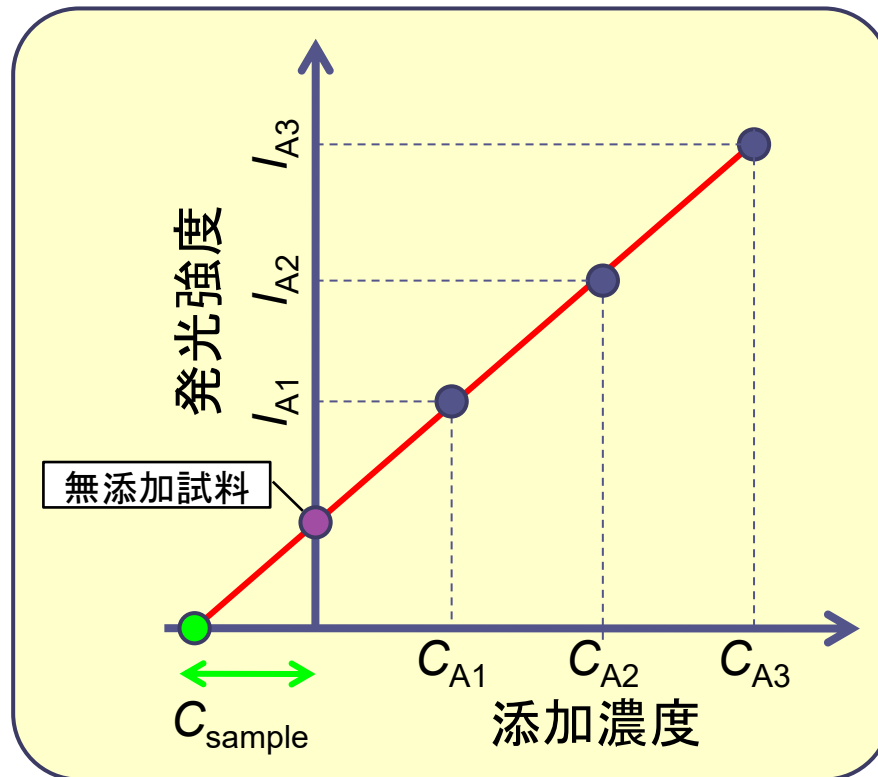
軸方向観測と比較して横方向観測では
元素による信号強度変化の違いが小さい

代替内標準の検討



**Au (E_{ion} 9.225 eV) の信号強度変化は
In や Y よりも分析目的元素と類似している**

標準添加法の適用



- ・ 試料溶液成分をマトリックスとする標準液で検量線を作成
- ・ 分析目的元素自身で感度変動を補正可能



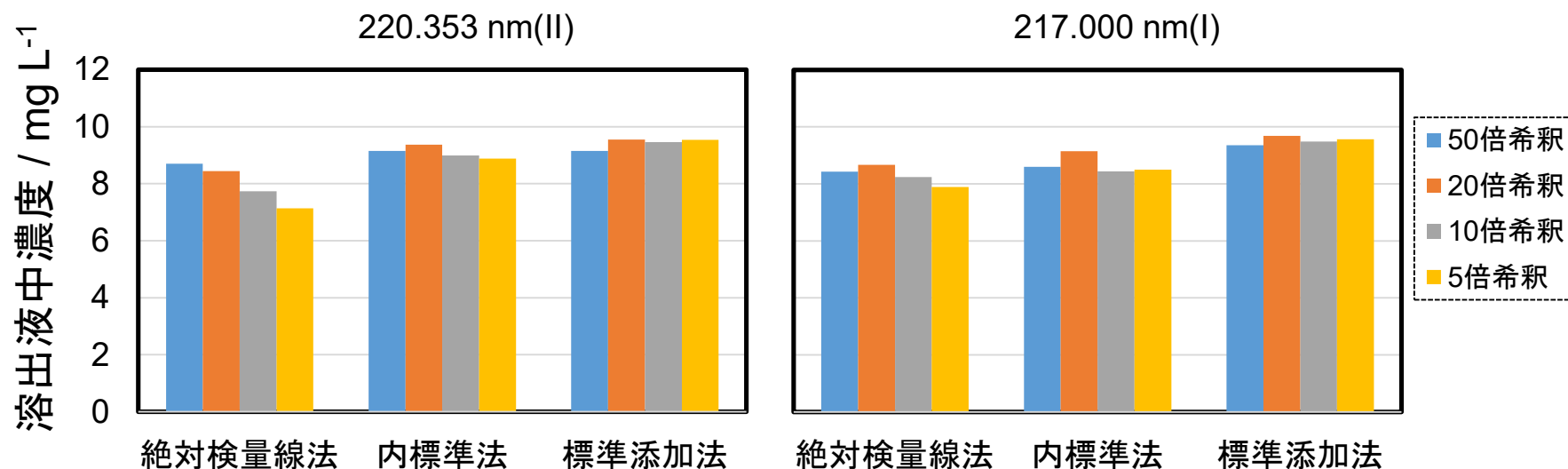
**究極の
マトリックスマッチング**
・ 内標準補正

- 添加濃度は無添加試料と同レベルで等間隔に3点程度とする
- スペクトル干渉がないことを必ず確認する
- 空試験値は別途算出して差し引く必要がある(検量線法で可)

定量法による鉛の分析値の違い

ばいじん溶出液を希釈しICP-AESにより測定

- ・測定元素:Pb
- ・測定波長:220.353 nm(II), 217.000 nm(I)
- ・内標準元素:In, Y 各 5 mg L⁻¹



ICP-MSによる定量値: 9.63 ± 0.04 mg L⁻¹

非スペクトル干渉への対策には標準添加法の適用が有効

近年の精度管理調査における主な課題

- ICP-AESにおける非スペクトル干渉
 - 高塩濃度試料における平均値の低値(平成30年度)
 - 土壌試料分析における内標準元素の選択(令和元年度)
- ICP-MSにおけるスペクトル干渉
 - カルシウムへのストロンチウムの二価イオン干渉(令和2年度)
 - ヒ素への希土類元素の二価イオン干渉(平成24年度)
- ICP-MSにおける非スペクトル干渉
 - 亜鉛の測定における測定条件の影響(令和2年度)
- 六価クロムの分析における種々の干渉(平成28年度)
 - ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色阻害
 - 鉄共沈法における回収率低下

令和元年度環境省統一精度管理調査における分析方法による鉛の分析値の比較

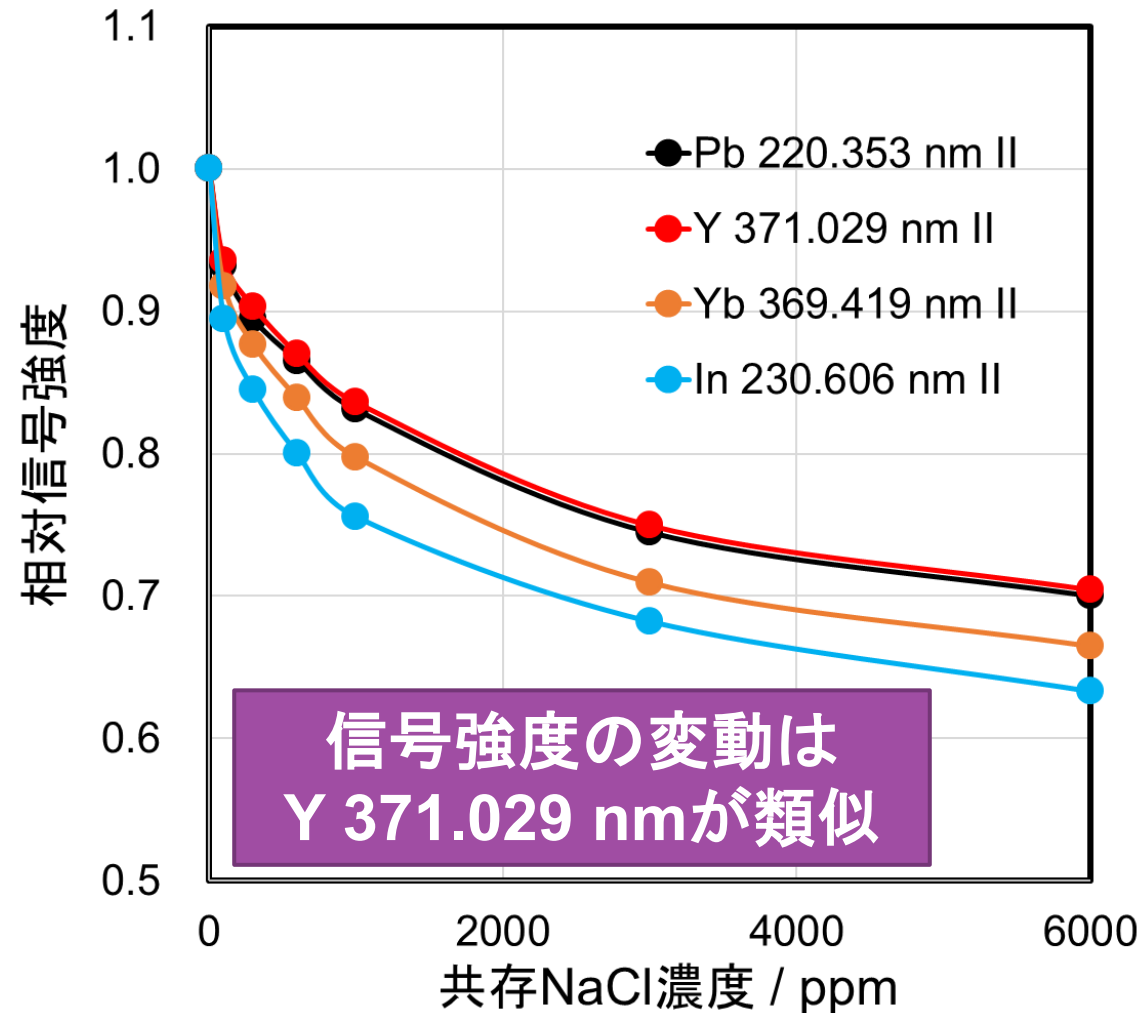
試料: 土壌 (1 mol L⁻¹ 塩酸抽出液)

分析方法	回答数	平均値 (mg L ⁻¹)	標準偏差 (mg L ⁻¹)	CV(%)	有意差 (平均値)
フレイム原子吸光法	39	9.31	0.836	8.98	
電気加熱原子吸光法	18	9.84	1.09	11.0	
ICP発光分光分析法	92	8.92	1.03	11.6	
ICP質量分析法	167	9.49	0.644	6.78	



ICP-AESの値がETAAS及びICP-MSと比較して有意に低値

ICP-AESにおける内標準元素の選択



内標準元素による 測定値の比較

内標準	回答数	平均値 mg kg ⁻¹
Y	40	8.75
Yb	9	9.22
In	6	8.91
その他	3	8.43

令和元年度環境測定分析統一精度
管理調査結果(資料編), 令和2年3月.

内標準濃度による鉛の測定値の違い

- 土壌1 mol L⁻¹塩酸抽出液を無希釈で測定
- 測定波長は220.353 nm II
- ICP-MS測定では50倍希釈溶液を使用

塩酸抽出液中濃度
Y: 0.17 mg L⁻¹
Yb: 0.016 mg L⁻¹

内標準濃度	Pb測定値 (mg kg ⁻¹)			
	Y補正	Yb補正	内標準なし	ICP-MS
1 mg L ⁻¹	7.43±0.14	8.44±0.11	7.53±0.09	8.94±0.11
10 mg L ⁻¹	9.08±0.09	8.99±0.07	7.79±0.07	



試料中に存在する元素を内標準として使用する場合は
その影響が問題とならない程度(100倍程度)に
内標準元素濃度を十分高く設定する必要がある

近年の精度管理調査における主な課題

- ICP-AESにおける非スペクトル干渉
 - 高塩濃度試料における平均値の低値(平成30年度)
 - 土壌試料分析における内標準元素の選択(令和元年度)
- ICP-MSにおけるスペクトル干渉
 - カルシウムへのストロンチウムの二価イオン干渉(令和2年度)
 - ヒ素への希土類元素の二価イオン干渉(平成24年度)
- ICP-MSにおける非スペクトル干渉
 - 亜鉛の測定における測定条件の影響(令和2年度)
- 六価クロムの分析における種々の干渉(平成28年度)
 - ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色阻害
 - 鉄共沈法における回収率低下

令和2年度環境省統一精度管理調査における共通試料(模擬大気試料)の組成

分析対象項目等	濃度/ ng mL ⁻¹	備考
ニッケル	5.00	(分析対象) 詳細項目
亜鉛	12.0	
鉄	48.0	
鉛	1.00	
アルミニウム	55.0	
マンガン	1.00	参照項目
銅	7.00	
カルシウム	90.0	
ナトリウム	110	
カリウム	100	
ストロンチウム	10.0	(共存物質)
硝酸	0.303 mol L ⁻¹	

令和2年度環境省統一精度管理調査における共通試料の分析結果

共通試料：模擬大気試料(PM2.5 模擬分解液)，測定法：ICP質量分析法

項目	平均値 / ng mL ⁻¹	空間精度		回答数 (外れ値)	設定濃度 / ng mL ⁻¹
		標準偏差	CV %		
Ni	4.93	0.196	3.99	5/117	5.00
Zn	12.8	2.12	16.6	3/115	12.0
Fe	47.6	1.71	3.60	10/113	48.0
Pb	0.996	0.0421	4.22	15/119	1.00
Al	54.0	2.31	4.28	7/108	55.0
Mn	0.990	0.0466	4.71	6/100	1.00
Cu	6.89	0.269	3.90	5/99	7.00
Ca	106	35.4	33.6	3/81	90.0
Na	109	5.83	5.37	6/76	110
K	100	6.75	6.73	4/76	100

令和2年度環境測定分析統一精度管理調査結果(本編)，令和3年3月。

令和2年度環境省統一精度管理調査における共通試料の分析結果

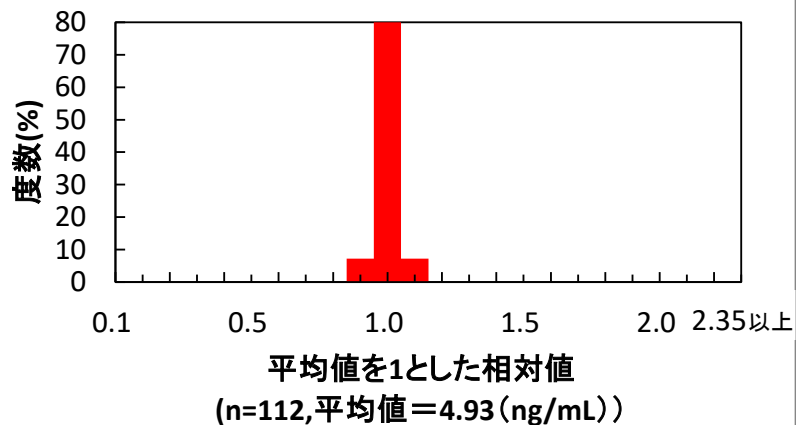
共通試料：模擬大気試料(PM2.5 模擬分解液)，測定法：ICP質量分析法

項目	平均値 / ng mL ⁻¹	空間精度		回答数 (外れ値)	設定濃度 / ng mL ⁻¹
		標準偏差	CV %		
Ni	4.93	0.196	3.99	5/117	5.00
Zn	12.8	2.12	16.6	3/115	12.0
Fe	47.6	1.71	3.60	10/113	48.0
Pb	0.996	0.0421	4.22	15/119	1.00
Al	54.0	2.31	4.28	7/108	55.0
Mn	0.990	0.0466	4.71	6/100	1.00
Cu	6.89	0.269	3.90	5/99	7.00
Ca	106	35.4	33.6	3/81	90.0
Na	109	5.83	5.37	6/76	110
K	100	6.75	6.73	4/76	100

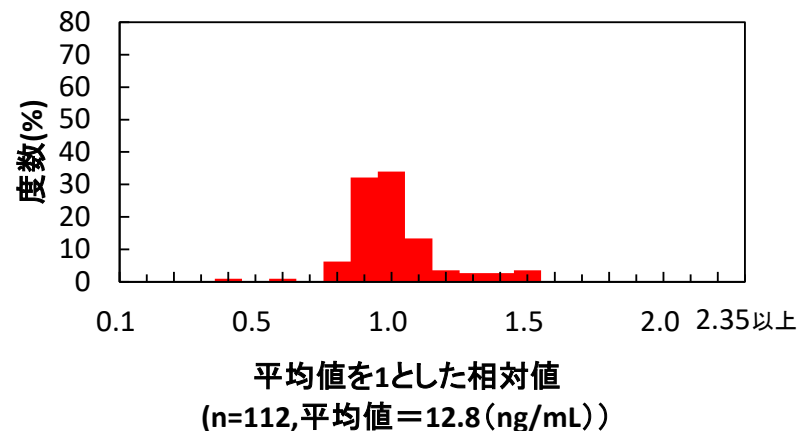
令和2年度環境測定分析統一精度管理調査結果(本編)，令和3年3月。

測定値のヒストグラム(抜粋)

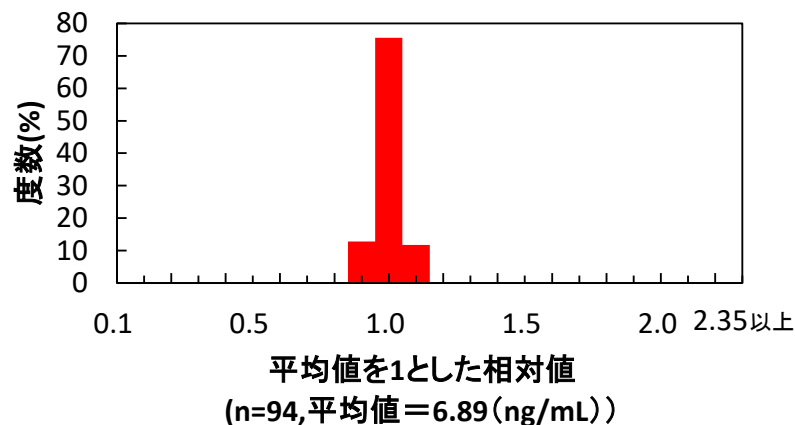
ニッケル



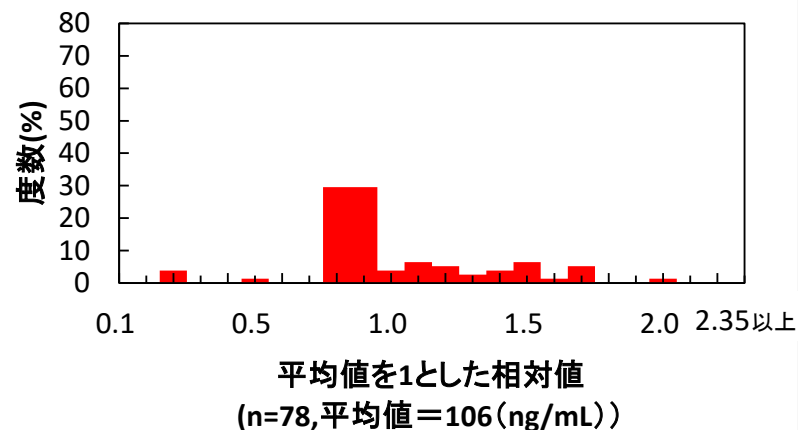
亜鉛



銅



カルシウム



令和2年度環境省統一精度管理調査におけるカルシウムの分析値の比較

試料：模擬大気試料 (Ca調製値; 90 ng mL⁻¹)

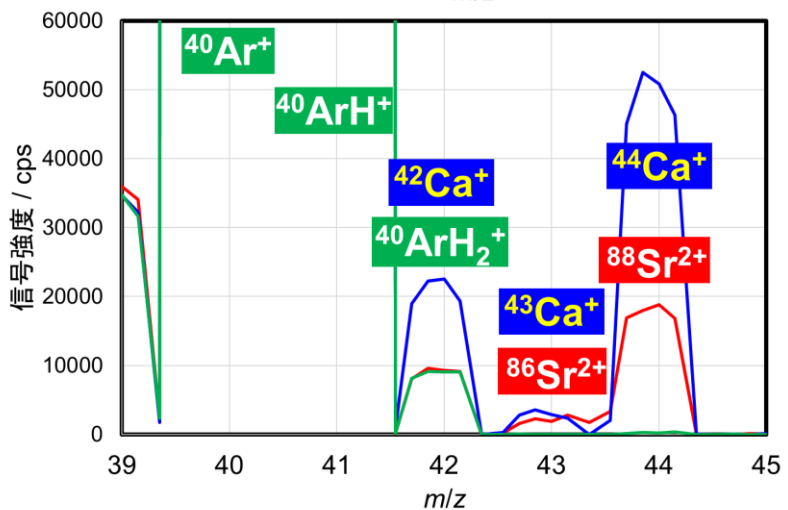
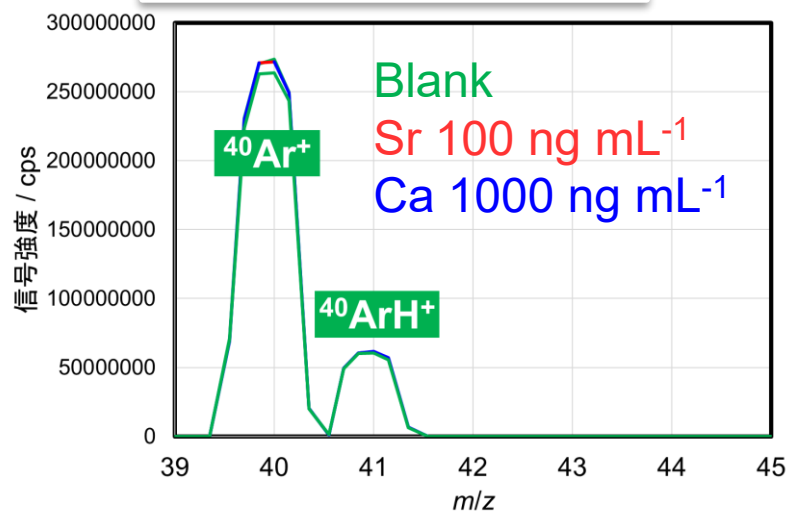
測定法：ICP質量分析法

<i>m/z</i>	平均値 / ng mL ⁻¹	室間精度 (CV), %	回答数	同位体 存在度, %	干渉種
40	91.0	7.77	32	96.9	⁴⁰ Ar ⁺
43	101	41.8	12	0.135	⁸⁶ Sr ²⁺
44	125	38.7	27	2.09	⁸⁸ Sr ²⁺

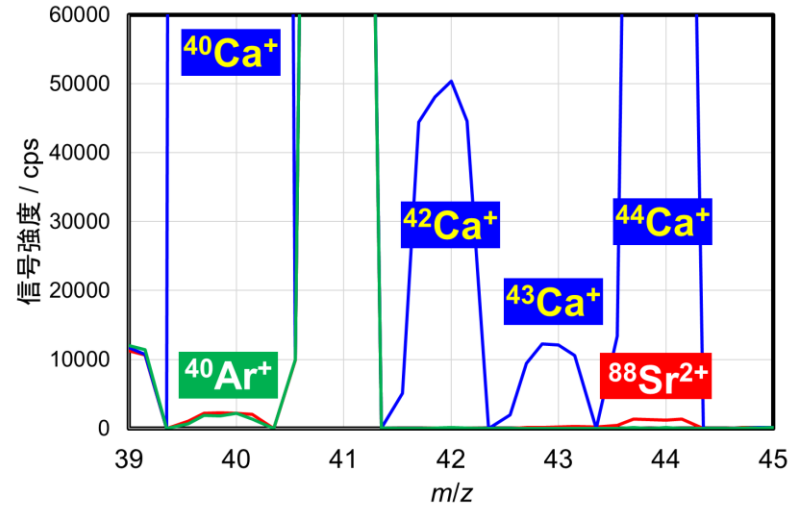
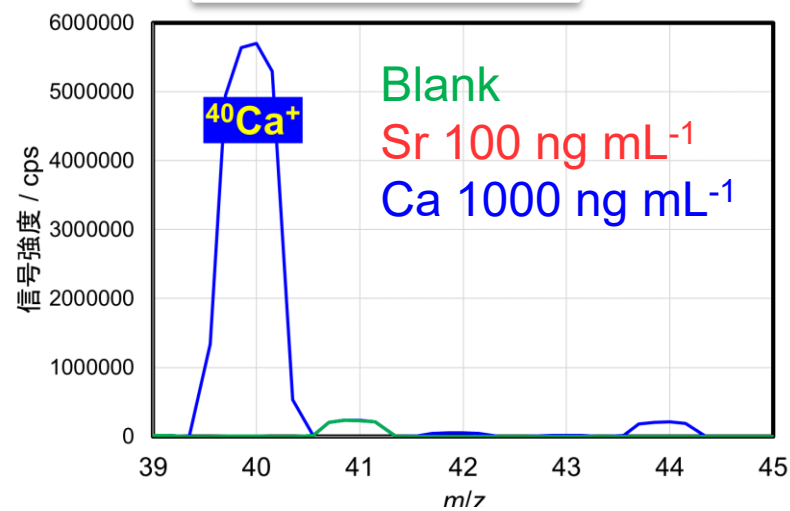
カルシウムの測定に*m/z* 43と44を使用した回答の平均値は調製値よりも大きな値となった⇐Srの二価イオン干渉の影響
(共存Sr濃度; 10 ng mL⁻¹)

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



測定条件によるカルシウムの測定値の違い

ICP-MSによる模擬大気試料の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
 - 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
- Ca補正值 = Ca測定値 - (補正係数 × Sr測定値)
- 補正係数: Srの単位濃度当たりの見かけのCa濃度

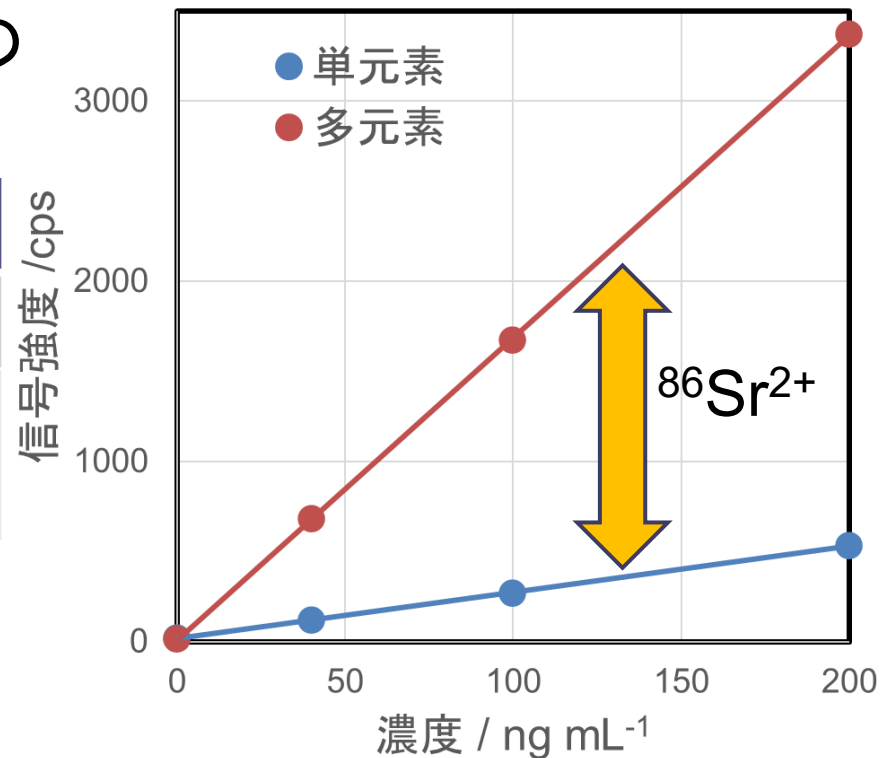
カルシウムの定量における標準液組成の留意点

標準液の組成によるカルシウムの測定値の違い(模擬大気試料)

標準液	測定値/ng mL ⁻¹
単元素	88.0±4.1*
多元素混合 (Sr共存)	21.2±1.0

* 二価イオン干渉を補正

ICP-MSでカルシウムを定量する際はストロンチウムが共存しない標準液を使用する



標準液の組成によるカルシウムの検量線の違い (m/z 43, Heモード)

近年の精度管理調査における主な課題

- ICP-AESにおける非スペクトル干渉
 - 高塩濃度試料における平均値の低値(平成30年度)
 - 土壌試料分析における内標準元素の選択(令和元年度)
- ICP-MSにおけるスペクトル干渉
 - カルシウムへのストロンチウムの二価イオン干渉(令和2年度)
 - ヒ素への希土類元素の二価イオン干渉(平成24年度)
- ICP-MSにおける非スペクトル干渉
 - 亜鉛の測定における測定条件の影響(令和2年度)
- 六価クロムの分析における種々の干渉(平成28年度)
 - ジフェニルカルバジド吸光光度法における発色阻害
 - 鉄共沈法における回収率低下

令和2年度環境省統一精度管理調査における共通試料の分析結果

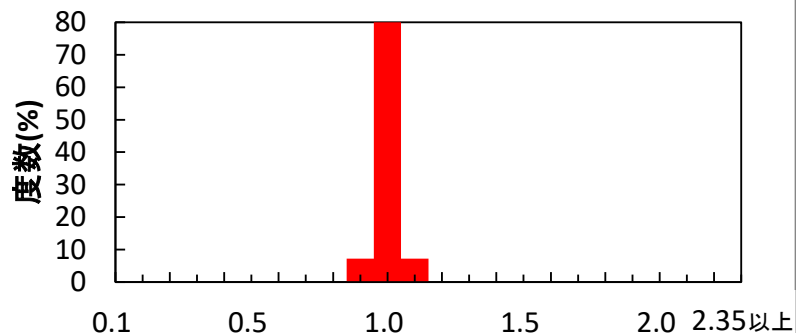
共通試料：模擬大気試料(PM2.5 模擬分解液)，測定法：ICP質量分析法

項目	平均値 / ng mL ⁻¹	空間精度		回答数 (外れ値)	設定濃度 / ng mL ⁻¹
		標準偏差	CV %		
Ni	4.93	0.196	3.99	5/117	5.00
Zn	12.8	2.12	16.6	3/115	12.0
Fe	47.6	1.71	3.60	10/113	48.0
Pb	0.996	0.0421	4.22	15/119	1.00
Al	54.0	2.31	4.28	7/108	55.0
Mn	0.990	0.0466	4.71	6/100	1.00
Cu	6.89	0.269	3.90	5/99	7.00
Ca	106	35.4	33.6	3/81	90.0
Na	109	5.83	5.37	6/76	110
K	100	6.75	6.73	4/76	100

令和2年度環境測定分析統一精度管理調査結果(本編)，令和3年3月。

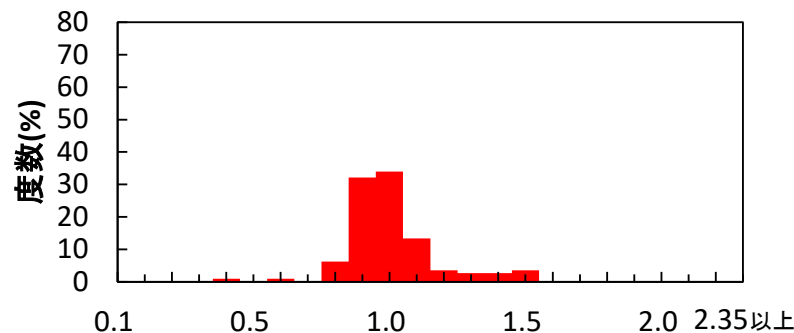
測定値のヒストグラム(抜粋)

ニッケル



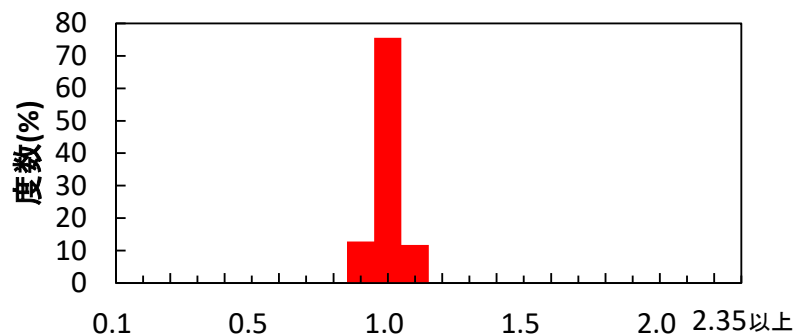
平均値を1とした相対値
(n=112, 平均値=4.93 (ng/mL))

亜鉛



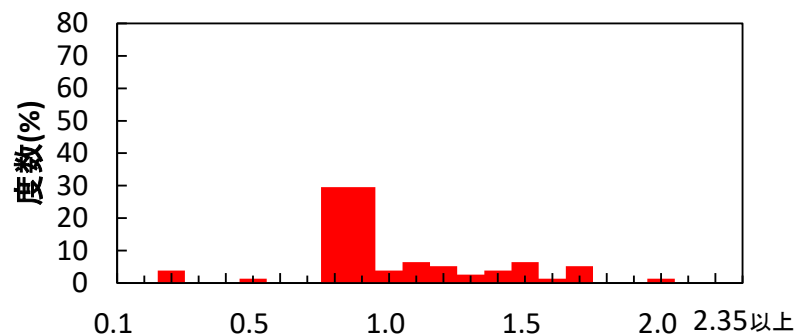
平均値を1とした相対値
(n=112, 平均値=12.8 (ng/mL))

銅



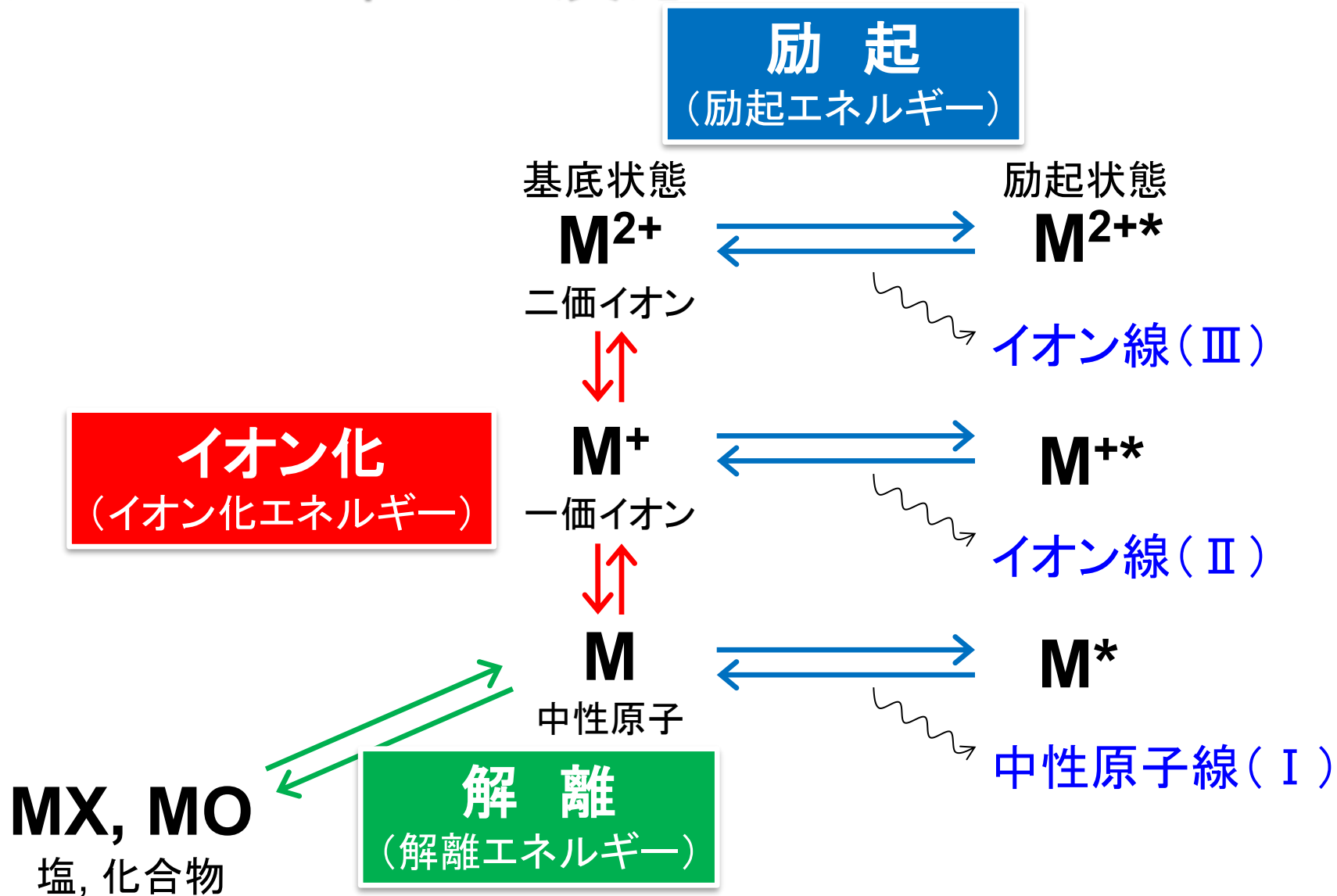
平均値を1とした相対値
(n=94, 平均値=6.89 (ng/mL))

カルシウム

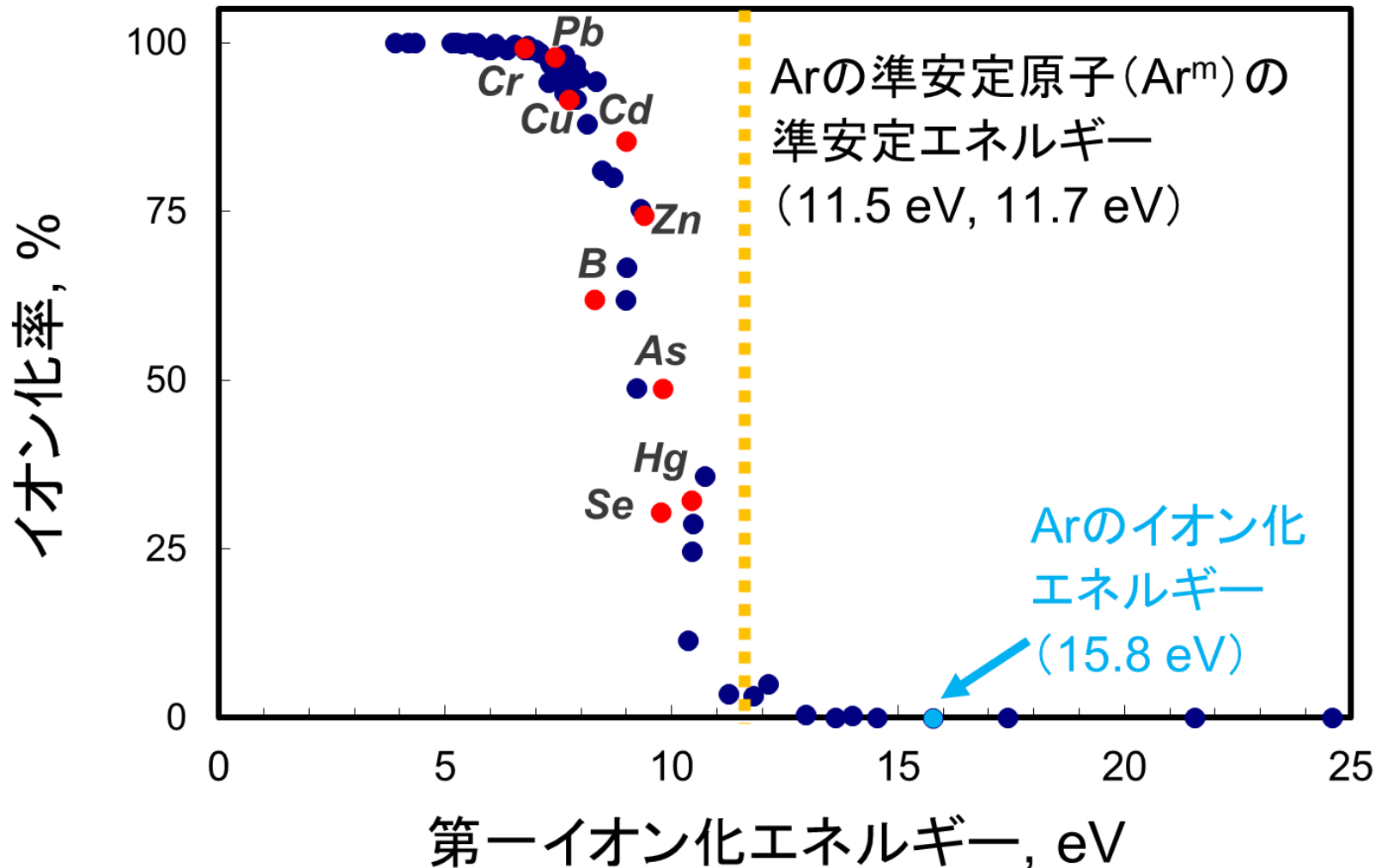
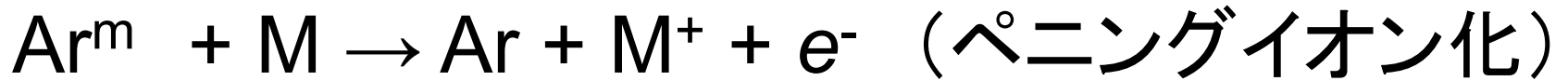


平均値を1とした相対値
(n=78, 平均値=106 (ng/mL))

アルゴンICP中での反応



アルゴンICPにおける元素のイオン化率



ICP-MSの装置条件が亜鉛の分析値に与える影響

CeまたはBaによる 酸化物イオン生成比(%)	回答数	平均値 / ng mL ⁻¹	室間精度 CV %
1. 0.5未満	28	12.5	8.96
2. 0.5以上1.0未満	38	12.9	18.0
3. 1.0以上1.5未満	12	13.2	19.0
4. 1.5以上2未満	7	13.0	19.8
5. 2以上	9	12.1	7.45

酸化物イオン生成比が小さい回答の室間精度が有意に小さい

**ICP-MSによる亜鉛の定量において
プラズマ条件が重要な要因**

プラズマ条件による亜鉛の測定値の違い

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模擬大気試料を測定

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

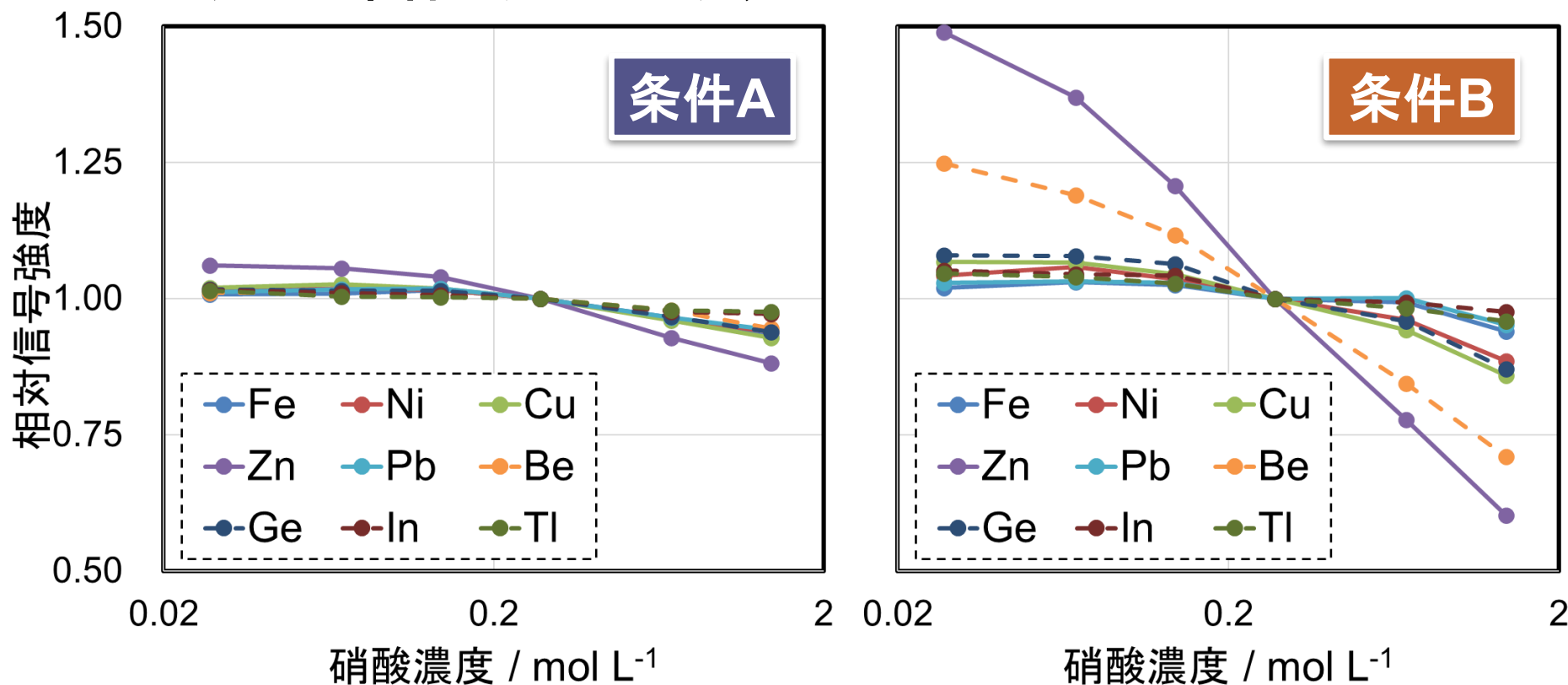
プラズマ条件A: 高周波出力1.55 kW, CeO^+/Ce^+ 0.55 % (Heモード)

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

○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

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

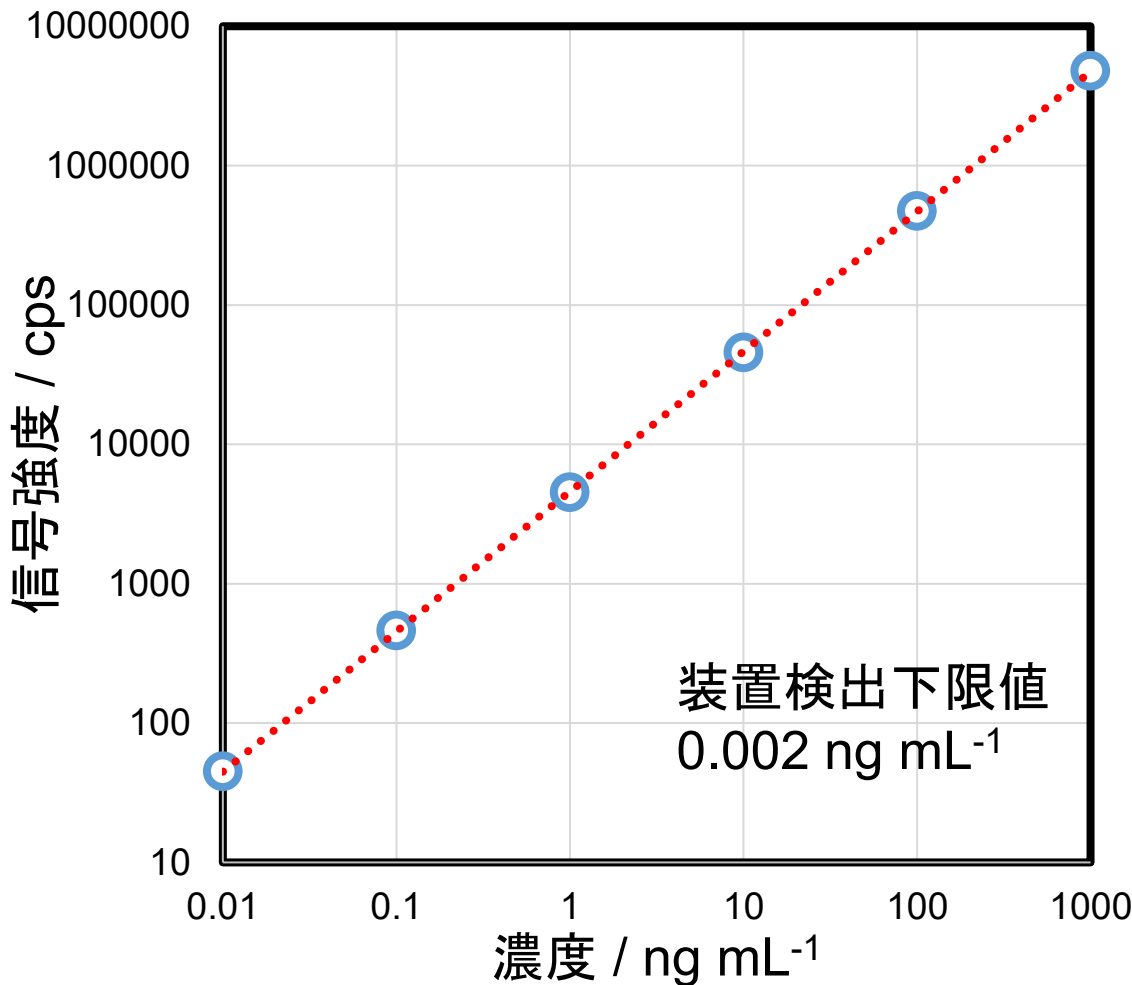


○低温のプラズマ条件(条件B)において硝酸濃度の変化に伴う信号強度の変動が元素により異なる(亜鉛で顕著)

概 要

- 汚染に対する対策
- ICP-AES及びICP-MSの装置と主な干渉
- 統一精度管理調査における実際の課題
- **定量分析における一般的注意**
- おわりに

検量線の直線性の事前確認



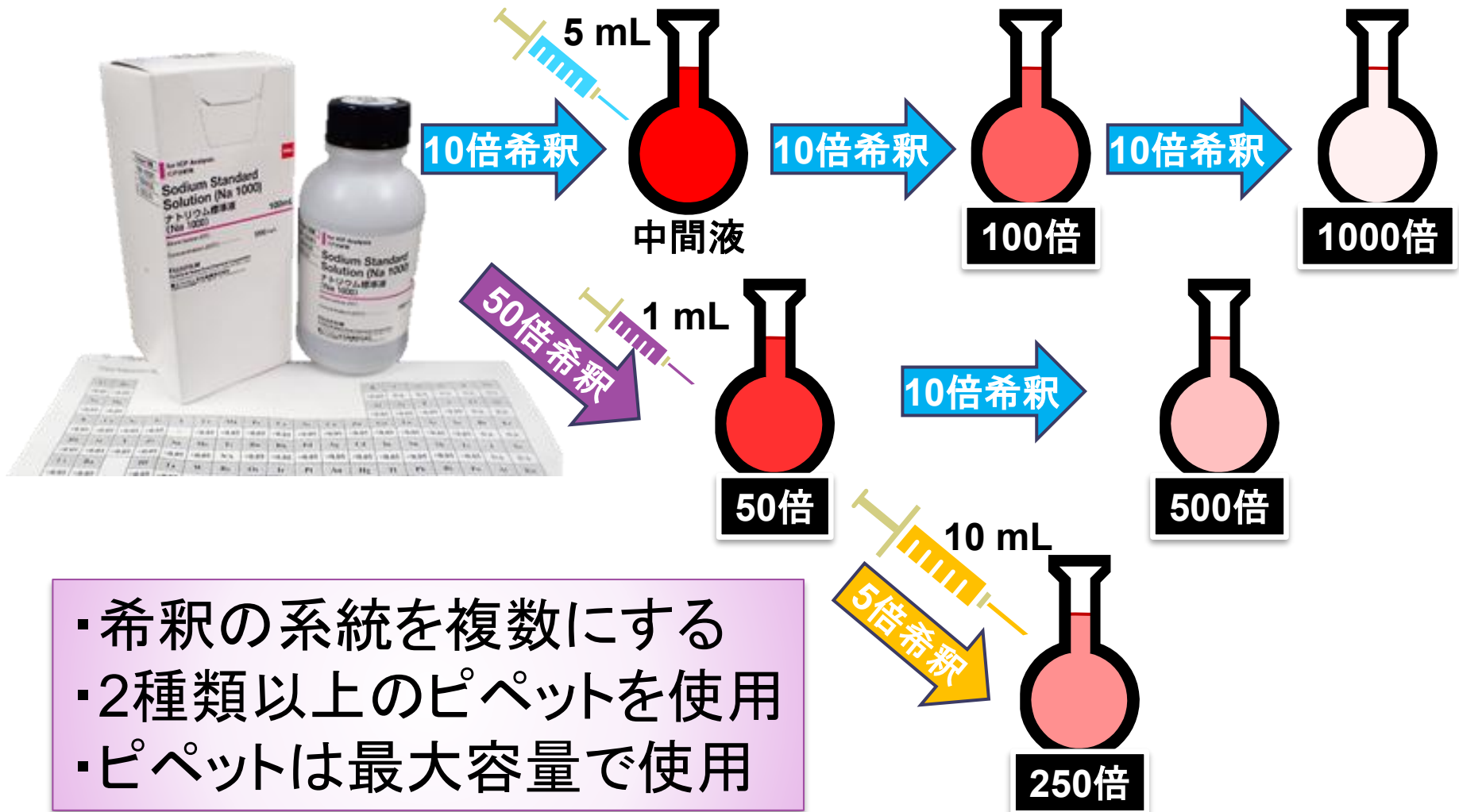
●イオン源 (ICP) への導入効率が元素の種類や濃度に依存しない

●ICPにおける元素のイオン化率が100 %近く、またマトリックスの種類や濃度にあまり依存しない

●ICPのドーナツ構造により、低拡散での試料導入が可能

検量線の直線範囲を事前に確認すれば一点検量も可能

検量線作成用標準液系列の調製手順 (50 mL全量フラスコを使用)



多元素測定用混合標準液調製の注意点

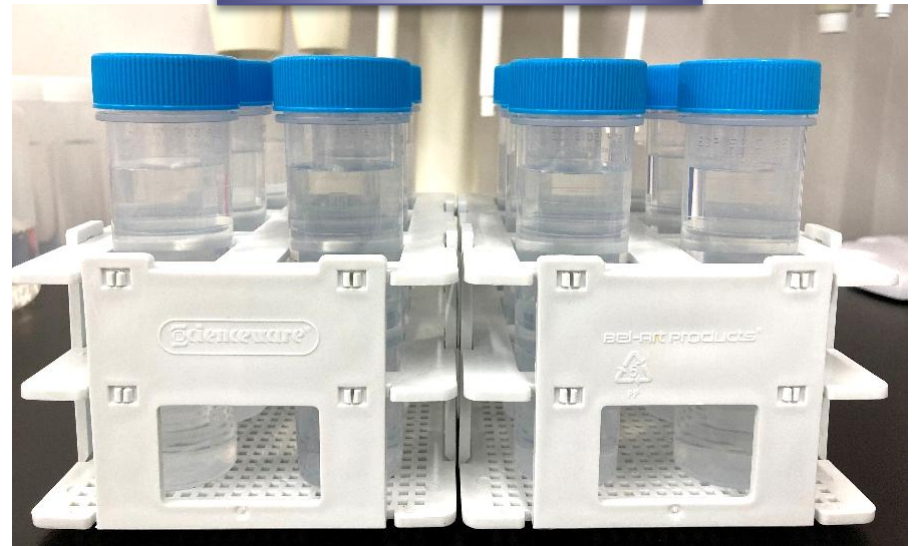
- 希釈に使用する超純水や酸を統一する
(ブランクレベルを一定にするため)
- スペクトル干渉が問題となる元素は混合しない
(MoとCd, VとCl, SnとIn等)
- 沈殿を生成する元素は混合しない
(Ba^{2+} と SO_4^{2-} , Ag^+ と Cl^- 等)
- 濃度が大きく異なる組み合わせは避ける
(不純物(特に同族元素)やスペクトル干渉が問題となる場合がある)
- 液性が異なるものは測定直前に硝酸で希釈
(塩酸やフッ化水素酸のほうが安定な元素は硝酸酸性では沈殿の恐れがある)

希釈用器具の性能確認

ピストン式ピペット



*Digi*TUBEs



ピストン式ピペットの性能確認の実例

ピストン式ピペットで分注した超純水の質量をはかりで測定し
測定時の温度における水の密度から体積を算出(12回)

	10 mL	5 mL	1 mL
平均値 / mL	10.0170	5.0102	1.0007
標準偏差 / mL	0.0128	0.0091	0.0009
系統誤差, % (＊)	+0.17 (±0.6)	+0.20 (±0.8)	+0.07 (±0.8)
偶然誤差, % (＊)	0.13 (0.3)	0.18 (0.3)	0.09 (0.3)
	0.5 mL	0.2 mL	0.05 mL
平均値 / mL	0.4988	0.1998	0.0503
標準偏差 / mL	0.0010	0.0005	0.0002
系統誤差, % (＊)	-0.24 (±0.8)	-0.11 (±0.8)	+0.60 (±1.0)
偶然誤差, % (＊)	0.20 (0.3)	0.23 (0.3)	0.35 (0.4)

＊ JIS K0970「ピストン式ピペット」で規定された
可変容量型ピストン式ピペットの最大許容誤差

体積計としての*Digi*TUBEsの評価

酸洗浄済みの*Digi*TUBEsに超純水を受入れて水の質量を測定し
測定時の温度における水の密度から体積を算出(12本)

体積(mL)

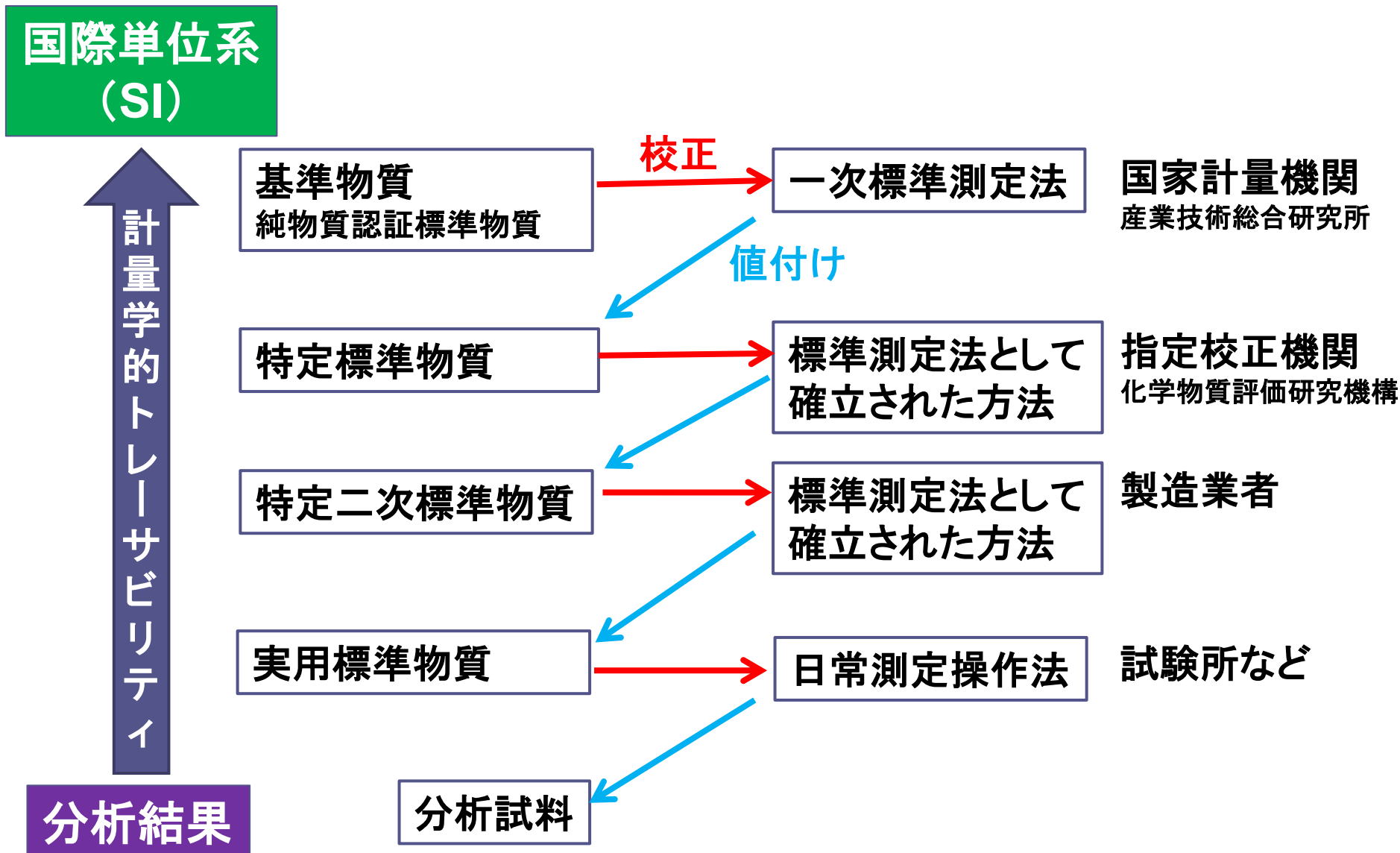
① 49.9224	⑦ 50.0623
② 49.9183	⑧ 50.1197
③ 50.0086	⑨ 50.0449
④ 49.8114	⑩ 49.8366
⑤ 50.0031	⑪ 49.9075
⑥ 49.8682	⑫ 49.9599
平均: 49.9552 ± 0.0948 mL	
系統誤差: -0.045 mL (-0.09 %)	
偶然誤差: 0.095 mL (0.19 %)	

製品の保証

ASTM Standard E1272
(ガラス製メスシリンダー)
Class A (±0.25mL)

ガラス製全量フラスコ
(50 mL)の許容誤差
JIS R3505「ガラス製体積計」
クラスA: ± 0.06 mL
クラスB: ± 0.12 mL

標準物質の適切な利用の重要性



JCSS市販無機標準液の種類及び濃度

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-															

濃度範囲 1~1000 mg/L

濃度 1000 mg/L

イオン標準液(1~1000 mg/L)

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

このほかCERIから14元素混合標準液(Al, As, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Se, Zn: 10~100 mg L⁻¹)が供給されている

JCSS品が入手できない場合

- 海外製のトレーサビリティの確保された標準液を使用 (ilac-MRAのロゴの付いた標準液)

ILAC (国際試験所認定協力機構; International Laboratory Accreditation Cooperation)

MRA (相互承認取決; Mutual Recognition Arrangement)



- 類似の組成認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) を併行分析した際の測定値が認証値と一致することを確認

国立環境研究所頒布の組成認証標準物質

番号	名 称	用 途	番号	名 称	用 途
No. 3	クロレラ	元素	No. 10-d	玄米粉末	元素
No. 12	海底質	有機スズ	No. 13	頭髮	メチル水銀
No. 15	ホタテ	有機スズ	No. 18	ヒト尿	有機ヒ素、総ヒ素
No. 23	茶葉 II	元素	No. 24	フライアッシュ II	ダイオキシン類
No. 26	アオコ	ミクロシスチン	No. 27	日本の食事	元素
No. 28	都市大在庫無し	元素	No. 29	ホテイアオイ	元素
No. 30	ゴビ黄砂	元素	No. 31	湖底質	元素
No. 32	ブルーギル	PFOS	No. 33	埋立覆土	元素
No. 34	アオコ(¹⁵ N-MC)	¹⁵ N-MC	No. 35	アオコ(¹⁵ N-CYN)	¹⁵ N-CYN

PFOS; Perfluorooctanesulfonate (ペルフルオロオクタンスルホン酸)

MC; Microcystin (ミクロシスチン)

CYN; Cylindrospermopsin (シリンドロスポーモプシン)

実用的(現実的)な精度管理の考え方

- 分析目的に応じて必要な繰返再現性や検出下限値を適切に設定する(常に最高レベルの分析精度が必要とは限らない)
- 「精度」の改善だけでなく「確度(正確さ)」にも留意する(ばらつきが小さい=正確とは言えない)
- 必要なコストはかける(経費<人件費となっていないか?)

大切なのは信頼性が確保された分析値(データ)

概 要

- 汚染に対する対策
- ICP-AES及びICP-MSの装置と主な干渉
- 統一精度管理調査における実際の課題
- 定量分析における一般的注意
- おわりに

正しい分析値を得るために

- 前処理法及び分析法の原理の理解
- 適切な前処理法の利用
- クロスチェックの実施
- 認証標準物質(CRM)の活用
- 外部精度管理調査の活用
- 研修への積極的な参加

参考資料

- 原口紘炆,「ICP発光分析の基礎と応用」,講談社サイエンスフィック(1986).
- 日本分析化学会関東支部編,「ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際」,オーム社(2008).
- 日本分析化学会編,「ICP発光分析」,共立出版(2013).
- 日本分析化学会編,「誘導結合プラズマ質量分析」,共立出版(2015).
- 日本分析化学会編,「環境分析」,共立出版(2012).
- 宮崎 章, 藤森英治, 田中 敦, 吉永 純,「プラズマ分光法による環境試料の分析」,アグネ技術センター(2020).
- JIS K 0116「発光分光分析通則」
- JIS K 0133「高周波プラズマ質量分析通則」