

ICP-MS による微量試料中の微量元素分析の不確かさに関する研究

谷口秀樹*, 北嶋俊朗**

*企画連携担当, **工業化学担当

Uncertainty of the trace elements analysis of small sample by ICP-MS

Hideki TANIGUCHI*, Toshiro KITAJIMA**

*Planning and Coordination Section, **Industrial Chemistry Section

要 旨

マグネシウム合金中の鉄不純物含有量分析に関する不確かさを求めた。前処理のばらつきの不確かさを分散分析から、また前処理の偏りの不確かさを添加回収試験からそれぞれ求め、ガラス器具容積の不確かさ、標準原液や検量線標準液の不確かさ、検量線の不確かさをそれぞれ求め合成した。得られた合成標準不確かさは、試料の不均一性が理由と思われる、ばらつきの不確かさが最も影響していた。

1. はじめに

1.1 ISO17025 技術要求事項の不確かさの見積もりと化学分析の前処理

不確かさとは、測定の結果に付随した、合理的に測定値に結び付けられ得るばらつきを特徴づけるパラメータであり、1993年に発行された信頼性表現が計測における不確かさの表現ガイド(GUM)で定義されている。

品質マネジメントシステムのISO9001をベースに試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項であるISO/IEC17025が1999年に発行され、多くの分析機関が国際的に通用する認証を受けている(JISではJIS Q 17025)。ISO17025の技術的要求事項の中で、不確かさを見積もることが要求されている⁽¹⁾。

1.2 前処理

ここで、化学分析ではいわゆる前処理と呼ばれる試料の溶液化や分解などの操作を行った後に機器分析することが多い。この操作において、十分でない溶液化や分解不足、マトリックスの干渉などによって真値から外れていくため、前処理の妥当性確認は不可欠である。前処理の不確かさ評価については山澤が前処理操作や種類によらない不確かさ評価方法を提案している⁽²⁾。

1.3 水中金属分析、金属分析の不確かさ

平成24年度、25年度の報告では、鉱山坑廃水のアルカリ処理後の処理水中の鉄および微量元素であるカドミウムについて、固相抽出法などの不確かさを求めた。そ

の結果、合成標準不確かさに最も影響する要因は前処理のばらつきの相対標準不確かさであった。

平成26年度の報告では、これまでの水溶液試料ではなく、固体金属のステンレスのマンガン含有量分析の不確かさを求めた。水溶液を比べ、固体金属の分析では、前処理操作が多くなる。この前処理操作に関する不確かさをばらつきとたたよりに分け検討した。前処理のばらつきの不確かさを分散分析から、また前処理の偏りの不確かさを添加回収試験からそれぞれ求め、ガラス器具容積の不確かさ、標準原液や検量線標準液の不確かさ、検量線の不確かさをそれぞれ求め合成した。得られた合成標準不確かさには検量線から得られる濃度の不確かさが最も影響していた。

1.4 不確かさ評価と技術相談

センターに寄せられる様々な企業からの要望・依頼・技術相談・共同研究などに、即応できる環境づくりを目的に分析手法・分析操作の妥当性確認のために不確かさを求めることとした。

分析操作や分析手法の妥当性の確認する方法として、①添加回収試験の回収率を求める、②(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター(NMIJ)や(財)日本分析化学、(一社)鉄鋼連盟などが頒布する河川水や底質、鉄鋼などの認証標準物質を用いる、③NMIJが実施するバリデーションと不確かさ評価のための技能試験や環境省が実施する環境測定分析統一精度管理調査、産業技術連携推進会議知的(産技連)基盤部会分析分科会が実施する共同分析などの技能試験に参加する、などがある。

これらの方法に加えて、不確かさを求めることによって、分析の前処理や測定等の各操作の要因ごとの不確かさのうち、分析結果への影響が大きい要因がわかり、分析手法・分析操作の妥当性や課題の洗い出しをすることができると思う。

1.5 難燃性マグネシウム合金

マグネシウム合金は、低比重、高強度などの優れた合金であるが、燃えやすいという欠点がある。これの改良としてカルシウムを 1~2wt% 添加して発火温度を 200~300°C 上昇させたものが難燃性マグネシウム合金である。

この難燃性マグネシウムの鋳造加工において、ステンレス容器からの鉄等の溶け込みが課題となっており、濃度が高くなると、マグネシウムとの電位差によって腐食電池が形成されるため、ASTM 規格において、一般的なマグネシウム合金である AZ91D 合金では鉄は 50ppm 未満と定められている⁽³⁾。

これらの難燃性マグネシウム合金の研究開発段階では、試料量が十分でないため、ICP 発光分析で元素分析をするための試料量を準備することが容易ではなかった。

そこで、平成 26 年 10 月に地域オープンイノベーション創出事業によって設置した ICP-MS による微小試料量分析が有効であることから、この分析の不確かさを求めることとした。

2. 実験方法

2.1 試料

微量金属の ICP-MS 分析における不確かさの算出として、難燃性マグネシウム合金 AZX912 を検体とした。目的元素は鉄とした。

2.2 操作手順の明確化

不確かさの算出のため、操作手順を、次のように決めた。

(1) 酸分解

試料を 200mL ビーカーに 0.1g 秤量し、超純水 20mL、(1+1)塩酸 20mL を少量ずつ添加し、反応が収まった後にホットプレートで加熱した。放冷後、さらに 30%過酸化水素水 1mL 添加し、再びホットプレートで加熱した。放冷後、100mL に定容した。

(2) 検液調整

(1) で得られた分解液を 5mL 分取して、50mL に定容し検液とした (10 倍希釈)。

(3) 添加回収試験用検液調整

(1) で得られた分解液を 5mL 分取して、これに 1000mg/L の鉄標準原液を希釈して得られた

0.5mg/L の鉄標準液を 1mL 分取して試料に添加し、50mL に定容した。

(4) 検量線

1000mg/L の鉄標準液を希釈して 200 μg/L 鉄中間標準液を調整した。マトリックス調整用として、高純度マグネシウムを 0.44g 秤量し、(1) と同じ操作を行い 4.4g/L のマグネシウム溶液を調整した。この 200 μg/L 鉄中間標準液と 4.4g/L マグネシウム溶液を用いて、0 μg/L ~ 20 μg/L の検量線標準液を調整した。

(5) 測定

検液及び添加検液を ICP-MS に導入し、内標準元素としてイットリウムをオンラインで混合し、マグネシウム合金中の鉄の濃度を測定した。マスフィルターは Q1, Q2 とも m/z=56 とし、コリジョンリアクションセルの反応ガスは水素を用いた。測定点は 3 ポイントで 6 回繰り返し測定して、それぞれの測定結果を得た。

2.3 不確かさの要因の列挙

- (1) 検量線標準液の不確かさ
- (2) 検量線縦軸の不確かさ
- (3) 前処理のばらつきの不確かさ
- (4) 前処理のかたよりの不確かさ

2.4 取り上げなかった不確かさの要因

通常、小さいと思われる次の要因と測定の繰り返しの中に含まれると考えられる要因は、今回の不確かさ算出では取り上げなかった。

- (1) 試料 0.1g 秤量の不確かさ
- (2) 温度変化によるガラスの体積変化による不確かさ
- (3) 添加回収試験の添加操作の不確かさ
- (4) 定容後希釈操作の不確かさ

3. 結果と考察

3.1 検量線標準液の濃度の不確かさ

3.1.1 原料標準液 1000mg/L の不確かさ

1000mg/L の鉄標準液の信頼性は、JCSS 証明書から値付け値 1003mg/L、不確かさ 0.5% (k=2) であるため、ここでは矩形分布と仮定し、標準不確かさ $u(s_1)$ および相対標準不確かさ $\frac{u(s_1)}{C_{s1}}$ は次のようになる。

$$u(s_1) = \frac{1003 \text{ mg/L} \times 0.005}{\sqrt{3}} = 2.8954 \text{ mg/L}$$

$$\frac{u(s_1)}{C_{s1}} = \frac{2.8954 \text{ mg/L}}{1003 \text{ mg/L}} = 0.002886$$

3.1.2 原料標準液の希釈操作の不確かさ

原料標準原液から次の操作で検量線標準液を調整した (Table 3-1) .

Table 3-1 標準液希釈操作

希釈前濃度	全量ピペット容量/ 全量フラスコ容量	希釈後濃度
1000 mg/L	1/50	20 mg/L
20 mg/L	5/50	2 mg/L
2 mg/L	5/50	200 μg/L
200 μg/L	5/50	20 μg/L
200 μg/L	2/50	8 μg/L
200 μg/L	1/50	4 μg/L
200 μg/L	1/100	2 μg/L

希釈に用いた全量ピペットと全量フラスコの分取, メスアップの 10 回の繰り返し結果から求めた繰り返しの相対標準不確かさ, JIS R3505 の許容差⁽⁴⁾から求めた目盛線の相対標準不確かさ, 試験室の温度範囲を 20℃±5℃として水の体膨張係数 2.1×10⁻⁴から求めた温度変化による相対標準不確かさを Table 3-2 に示す.

これらの検量線標準液の相対標準不確かさを原料標準液の不確かさ, 使用した全量ピペット, 全量フラスコのみ盛り線の不確かさ, 温度変化の不確かさを合成して求めた (Table 3-3)

Table 3-2 標準原液希釈の相対標準不確かさ

種類	容量 (mL)	目盛線	繰り返し	温度変化
全量 ピペット	1	0.0040824	0.0007214	0.000606
	2	0.0020412	0.0011754	0.000606
	5	0.0012247	0.0002814	0.000606
	10	0.0008165	0.0000935	0.000606
全量 フラスコ	50	0.0004899	0.0006650	0.000606
	100	0.0040824	0.0007214	0.000606

Table 3-3 検量線標準液の相対標準不確かさ

検量線標準液濃度 (μg/L)	相対標準不確かさ
20	0.005993
8	0.006316
4	0.007178
2	0.007144

20 μg/L~2 μg/L の検量線標準液の相対標準不確かさは, 0.007178~0.005993 であるので, ここでは最も大きな 0.007178 を検量線標準液の相対標準不確かさとした.

3.1.3 検量線から求めた濃度(x₀)の不確かさ

調整した検量線標準液と ICP-MS 強度比の関係を Table 3-4 に示す.

Table 3-4 検量線データ (ICP-MS)

検量線標準濃度 (μg/L) x	0	2	4	8
ICP-MS 強度比 y	0.511273	0.605356	0.730218	0.948308

検量線標準濃度 (μg/L) x	20			
ICP-MS 強度比 y	1.609804			

この検量線データから測定試料濃度の不確かさ (試験試料からの機器信号の偶然誤差) は一般的に次の近似式より求まる⁽⁵⁾.

$$S_{x_0} = \frac{S_{y_0}}{b} \sqrt{\left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}} \dots \text{式 1}$$

$$S_{y_0} = \sqrt{\left[\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2 / (m-2) \right]} \dots \text{式 2}$$

S_{x0}: 測定濃度の標準不確かさ

S_{y0}: 縦軸の標準不確かさ (検量線縦軸測定値のばらつき)

b: 検量線の傾き

n: 測定試料の測定繰り返し

m: 検量線の濃度数×繰り返し

y₀: 測定試料の測定値 (機器出力)

y_i: 検量線の各測定値

\bar{y} : 検量線測定値の平均値

x_i: 検量線標準液の各濃度

\bar{x} : 検量線標準液の各濃度の平均値

式 1, 式 2 にそれぞれの値を入力して, S_{x0}, S_{y0} を求めた.

$$S_{x_0} = 0.01943422$$

$$S_{y_0} = 0.00239928$$

Table 3-1 から検量線の横軸 (標準液濃度) の分散 S_x², 縦軸の共分散 S_{xy} をそれぞれ求めた.

$$S_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{m} = 8.42666$$

$$S_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{m} = 0.46534$$

これらから傾き b および切片 a を求めた。

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.50547$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_x^2} = 0.055223$$

なお、検量線の相関係数 r は

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_x^2 \cdot S_y^2}} = 0.99989$$

となる。

測定試料の ICP-MS 信号強度比結果を Table 3-5 に示す。

検量線を用いて濃度に変換した値の平均値を ICP-MS 測定液の希釈倍率 10 倍および定容 100mL を乗じ、試料の秤量値 0.1g の平均値で除した値が測定結果 M_0 [%] となる (ここでは表示桁数は多めに表示している)。

Table 3-5 試料の測定結果

前処理	1 回目	2 回目	3 回目	平均
試料 秤量 (g)	0.1012	0.1006	0.1009	
ICP-MS 強度比	0.771745	0.758957	0.765946	
	0.626102	0.642953	0.618351	
	0.707917	0.719542	0.709689	
	0.771745	0.758957	0.765946	
	0.626102	0.642953	0.618351	
強度比 平均	0.764815	0.6308731	0.710657	0.702115
濃度 (mg/kg)	46.4055	22.5721	36.8236	35.2670

$$M_0 = 3.56083 / (0.1012 + 0.1006 + 0.1009) / 3 = 35.267 \text{ (mg/kg)}$$

3.2 前処理のばらつきの不確かさ

前処理のばらつきの不確かさを算出するため、有意差検定を行った。

Table 3-6 一元配置分散分析

変動要因	変動 S (平方和)	自由度 f	分散 V
試料間	$n \sum_i (x_i - \bar{x})^2$	$h-1$	S/V
試料内	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$h(n-1)$	S/V
計	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x})^2$	$hn-1$	

変動要因	変動 S (平方和)	自由度 f	分散 V
試料間	$n \sum_i (x_i - \bar{x})^2$	$h-1$	S/V
試料内	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$h(n-1)$	S/V
計	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x})^2$	$hn-1$	

2 つ以上の試料がある場合の平均値間の有意差に対する一元配置分散は Table 3-6 のように求める^{(2), (4)}。これに Table 3-5 の ICP-MS 強度比を濃度に換算し、一元配置分散分析を行った。結果を Table 3-7 に示す。

Table 3-6 一元配置分散分析

変動要因	変動 S (平方和)	自由度 f	分散 V
試料間	$n \sum_i (x_i - \bar{x})^2$	$h-1$	S/V
試料内	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$h(n-1)$	S/V
計	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x})^2$	$hn-1$	

Table 3-7 分散分析の結果

	変動 S	自由度 f	分散 V
前処理間 B	1438.251	2	719.1253
前処理内 e	18.58471	12	1.548951
合計	1456.838	14	

前処理のばらつき u_{TRE1} は次の式から求めた。

$$u_{TRE1} = \sqrt{\frac{(V_B - V_e) \cdot n}{\sqrt{N}}} \dots \text{式 3}$$

V_B : 前処理間の分散

V_e : 前処理内の分散

n : 測定回数

N : 前処理回数

$n = 5$, $N = 3$ であるので、式 3 に代入し、 $u_{TRE1} = 9.728526 \text{ (mg/kg)}$ となり、相対標準不確かさ (u_{TRE1}/M_0) は次のとおりとなった。

$$\frac{u_{TRE1}}{M_0} = \frac{9.728526}{35.267} = 0.275853$$

3.3 前処理の偏りの不確かさ

酸分解後して 100mL に定容した分解液を 5mL 分取して、これに鉄標準原液 (1003mg/L $\pm 0.5\%$ ($k=2$)) を希釈して調整した 0.5mg/L 添加溶液を添加して、50mL に定容した。この検液を、3.1 と同様に ICP-MS 測定して検量線を用いて、添加量に対する回収率を求めた。結果を Table 3-8 に示す。

添加濃度 $M_{100}=10.03 \mu\text{g/L}$ ($=100.3\text{mg/kg}$), 試料濃度 $M_{\text{smp}}=35.2677\text{mg/kg}$, 添加回収試験測定値 $M_{\text{REC}}=134.6341\text{mg/kg}$ から回収率は 99.1%と得られ, 回収率 100%との差はほぼなかった。

Table 3-8 添加回収試験の結果

前処理	1回目	2回目	3回目	平均
ICP-MS 強度比	1.471205	1.336964	1.419371	
	1.555879	1.332843	1.438817	
	1.484614	1.306175	1.451642	
	1.456219	1.327159	1.424682	
	1.480445	1.310929	1.421403	
強度比 平均	1.489672	1.322814	1.431183	1.41455
濃度 (mg/kg)	146.1096	120.5027	137.2901	134.6341
回収率 (%)	99.4	97.6	100.2	99.1

かたよりの不確かさ u_{TRE2} は次の式から求めた。さらに $M_{\text{MEA}} (=M_{\text{REC}} - M_{\text{smp}})$ で除して相対標準不確かさ $u_{\text{TRE2}}/M_{\text{MEA}}$ を求めた。

$$u_{\text{TRE2}} = \sqrt{(M_{100} - M_{\text{REC}})^2 + (M_{100} \times u_{\text{CRM}} / M_{\text{CRM}})^2} \dots \text{式 4}$$

$$\begin{aligned} \frac{u_{\text{TRE2}}}{M_{\text{MEA}}} &= \sqrt{\left(\frac{M_{100} - M_{\text{REC}}}{M_{\text{MEA}}}\right)^2 + \left(\frac{M_{100} \times u_{\text{CRM}} / M_{\text{CRM}}}{M_{\text{MEA}}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{100.3 - 134.6341}{35.2677}\right)^2 + \left(\frac{100.3 \times 0.005859 / 100.3}{134.6341 - 35.2677}\right)^2} \dots \text{式 5} \\ &= 0.026471 \end{aligned}$$

3.4 不確かさの合成

ここまで検討したそれぞれの不確かさを, 前処理に起因する不確かさと検量線から得られた濃度の不確かさに区分して, 不確かさの伝播則によって合成した。結果を Table 3-9 にまとめた。

Table 3-9 バジェットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ	寄与率 (%)
合成標準不確かさ	0.27717	100
前処理に起因する不確かさ	0.27712	100
前処理のばらつき	0.27585	99
前処理のかたより	0.02647	1
検量線から得られた濃度の不確かさ	0.000551	0

検量線の濃度の不確かさ	0.000510	0
標準液の縦軸の不確かさ	0.000068	0

3.5 結果の表示

合成標準相対不確かさ 0.27717 を絶対値(mg/kg)に戻す。

$$0.27712 \times 35.267(\text{mg/kg}) = 9.773(\text{mg/kg})$$

包含係数 $k=2$ としたときの拡張不確かさは,

$$9.773 \times 2 = 19.546(\text{mg/kg})$$

となる。

よって, 結果の報告は次のとおり。

マグネシウム合金中の鉄濃度

$$35\text{mg/kg} \pm 19\text{mg/kg} (k=2)$$

4. 不確かさの要因とまとめ

前処理の不確かさと検量線から得られる濃度の不確かさを比較した結果を Fig. 1 に示す。

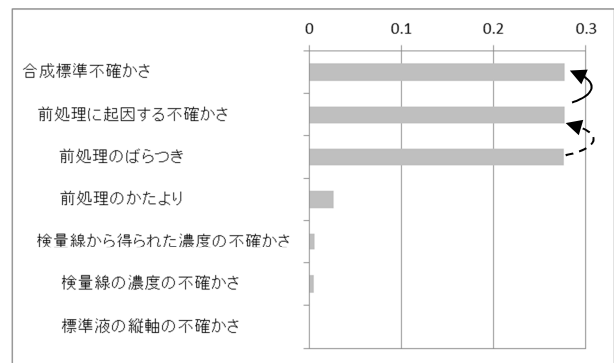


Fig. 1 マグネシウム合金中铁濃度 (35mg/kg) 測定の要因ごとの相対標準不確かさと合成標準不確かさ

平成 25 年度報告⁽⁶⁾では鉱山坑廃水のアルカリ処理後の処理水中の微量元素であるカドミウムについて, 不確かさを求め, 合成標準不確かさへの寄与は検量線から得られた濃度の不確かさよりも前処理に起因する不確かさの方が大きかった。

平成 26 年度報告⁽⁷⁾では, ステンレス中のマンガンについては合成標準不確かさへの寄与は前処理に起因する不確かさより検量線から得られた濃度の不確かさの方が大きかった。

本年度の研究対象は, 難燃性マグネシウム合金の casting における, ステンレス容器からの鉄等の溶け込みという不純物量に関する微量分析であって, 不均一にマグネシウム合金中に存在していることが予想されていた。不均一材料の分析は試料量を多くとることや繰り返し数を多くするが, 有効であるが, 研究開発段階では, 様々な制

約の中で試料量の準備などで容易ではない。

今回の研究では、このような試料量に制約があつて、かつ不均一な試料中の微量分析に関するものであるため、これまでの研究に比べると、不確かさは大きく、その内訳をみると、ばらつきの不確かさがほぼ全体を占めていた。別の表現をすると、これまでの研究対象は、均一性が確保されており、かつ試料量に制限がなく、測定対象元素の濃度も、適当であつたため、前処理のばらつきや偏り、検量線の不確かさは小さかつたと言える。

添加回収試験では、回収率は 99.1%と良好であり、前処理や ICP-MS 測定方法には未知の偏りはなかつたと言える。

今回の分析対象物のように、試料量が十分でない場合や、偏析が予想される場合でも、不確かさを添えて報告することで、繰り返しの平均値だけではない結果として分析結果の信頼性を付与することができる。

今後も、不確かさの考察や測定事例検討をしていき、県内企業からの技術相談や分析依頼、企業との共同研究などに即応できる環境づくりをしていきたい。

参考文献

- (1) JIS Q 17025:試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項, 日本規格協会, 2005
- (2) 化学分析における前処理の不確かさ評価, JAIMA セミナー要旨集, P218, 2013
- (3) 難燃性マグネシウム合金鑄造材の不純物制御に関する研究(第2報), 大分県産業科学技術センター研究報告, 2015
- (4) JIS R 3505:ガラス体積計, 日本規格協会, 1994
- (5) データのとり方とまとめ方, Miller, 共立出版, 2004
- (6) 水質分析における固相抽出前処理の不確かさに関する研究, 大分県産業科学技術センター研究報告, 2014
- (7) 金属分析の不確かさに関する研究, 大分県産業科学技術センター研究報告, 2015