

2019年度分析分科会年会

2019年 12月 12日

分析技術討論会

標準液の安定性と使い方について

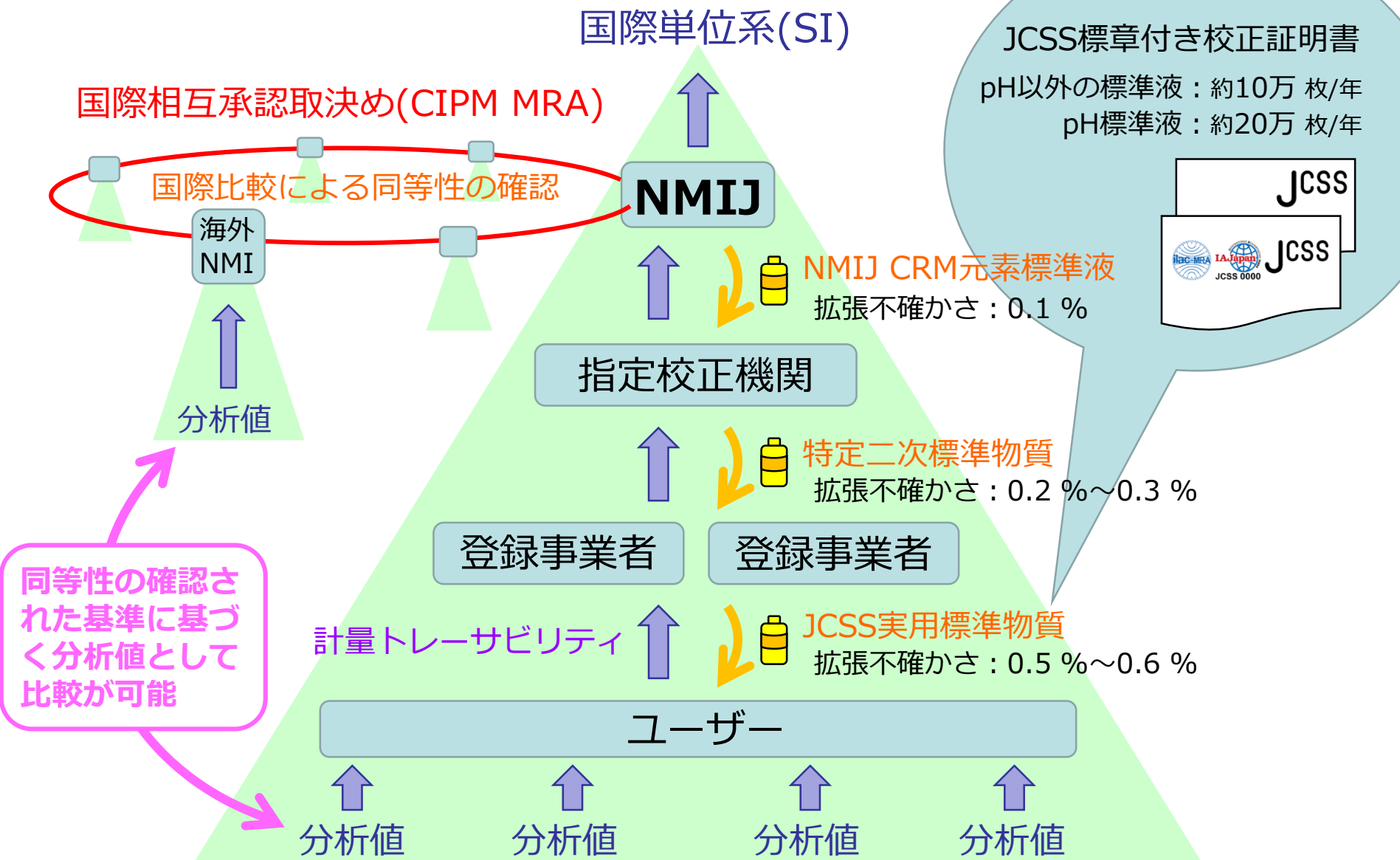
国立研究開発法人産業技術総合研究所
計量標準総合センター 物質計測標準研究部門
無機標準研究グループ

鈴木 俊宏

標準液の安定性と使い方について

1. はじめに
計量標準総合センター(NMIJ)の元素標準液CRM
2. 単成分元素標準液の安定性
3. 単成分元素標準液の使い方と不確かさ

元素標準液のトレーサビリティとJCSS



JCSS特定標準物質の基準となるNMIJ単成分元素標準液

標準液の濃度または原料物質の純度をSIトレーサブルに評価

- 電量滴定法
- 重量分析法
- 滴定法
- 差数法（不純物分析）



NMIJ CRM単成分元素標準液

対象元素または化学種の質量分率
（概ね1000 mg/kg）を認証

JCSS特定標準物質の校正用として
のみ頒布

ISO/IEC 17025およびISO 17034
の認定取得

CIPM MRAの枠組みで校正・測定能力(CMC)
を表明（BIPMのKCDBで公開）



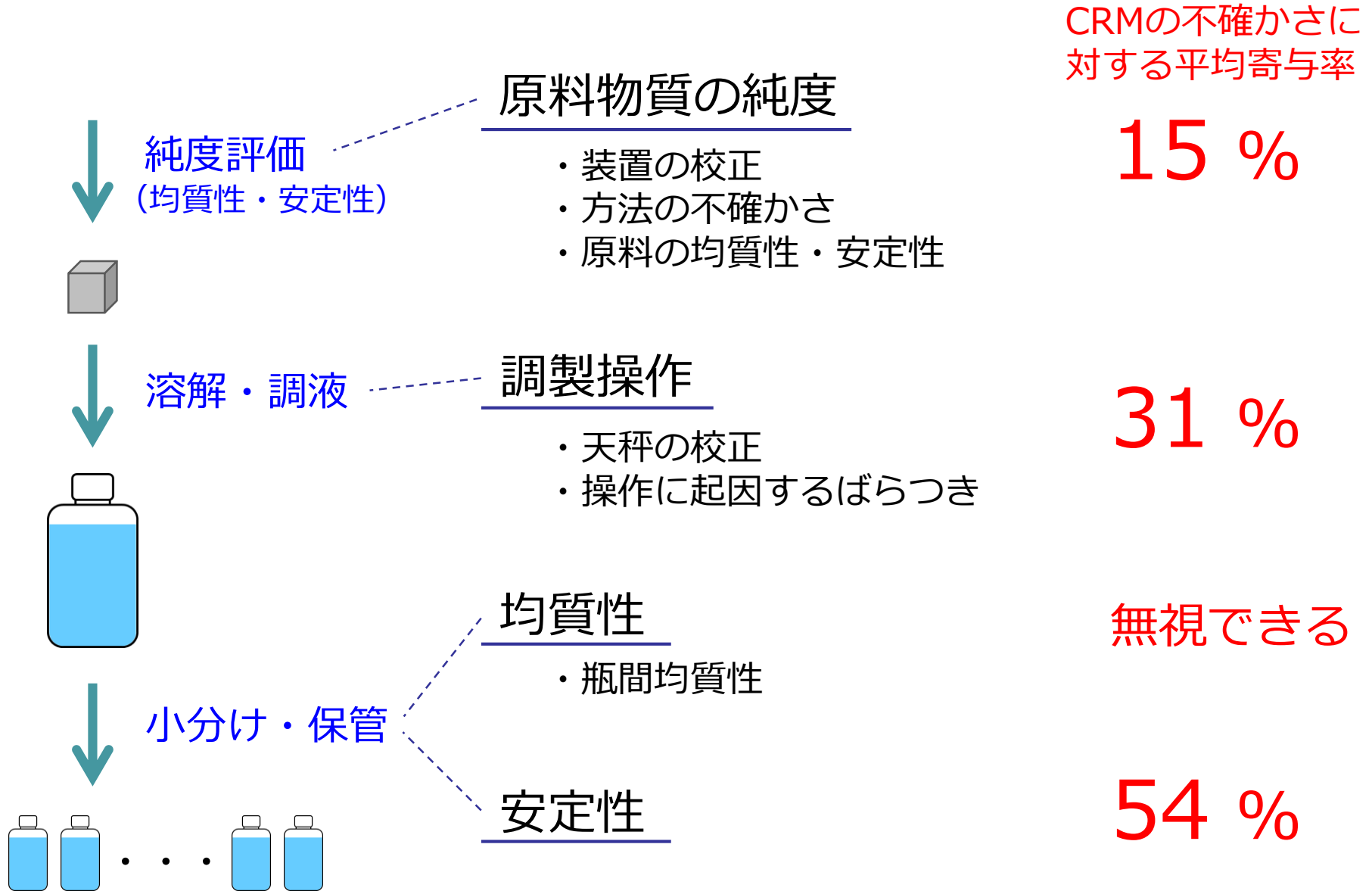
単成分元素標準液の整備状況

H																	He
Li	Be											B	CN ⁻ TOC	NH ₄ ⁺ NO ₂ ⁻ NO ₃ ⁻	O	F ⁻	Ne
Na	Mg											Al	Si	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻ ClO ₂ ⁻ ClO ₃ ⁻	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br ⁻ BrO ₃ ⁻	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I ⁻	Xe
Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	アクチノイド															

JCSS整備済み (46種)

黒字 基準となるNMIJ CRM整備済み (50種)

単成分元素標準液の不確かさの要因



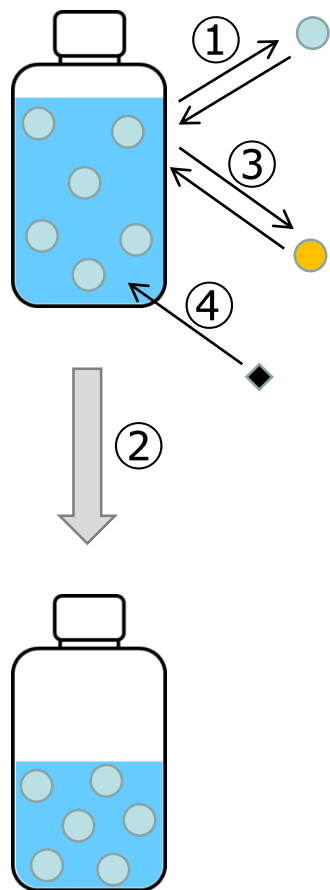
標準液の安定性と使い方について

1. はじめに
計量標準総合センター(NMIJ)の元素標準液CRM

2. 単成分元素標準液の安定性

3. 単成分元素標準液の使い方と不確かさ

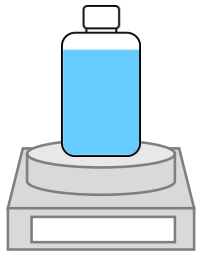
単成分元素標準液の不安定性の要因



- ① 対象成分の沈殿、揮散、分解、容器への吸着、容器または外部からの汚染など
濃度（質量分率）の増加または減少
- ② 溶媒の蒸発による濃縮
濃度（質量分率）の増加
- ③ 対象成分の化学形態・酸化数の変化など
必ずしも認証値（対象成分の質量分率）に影響を与えないため、直接的な評価は行っていない。
- ④ 対象成分以外の成分の汚染など
必ずしも認証値（対象成分の質量分率）に影響を与えないため、直接的な評価は行っていない。

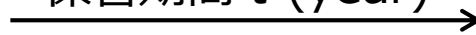
単成分元素標準液の安定性の評価

溶液濃度 C_0 (mg/kg)

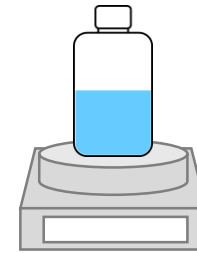


溶液質量 m_0 (g)

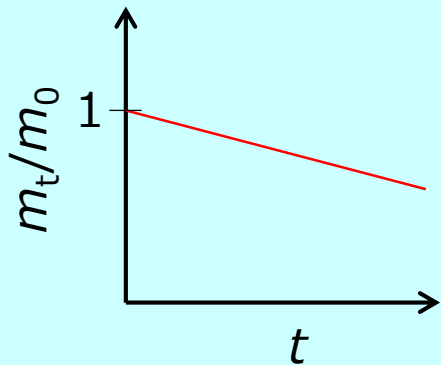
保管期間 t (year)



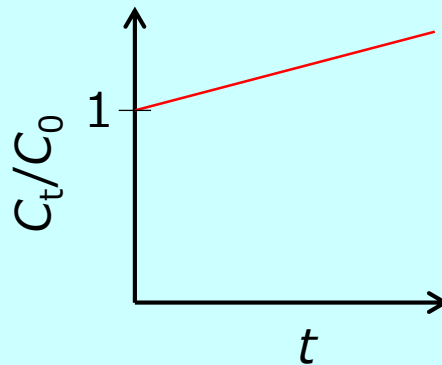
溶液濃度 C_t (mg/kg)



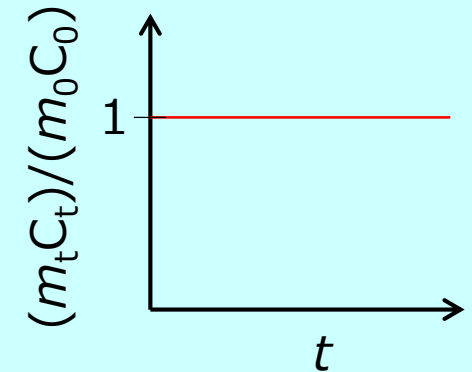
溶液質量 m_t (g)



溶液質量比プロット
slope < 0



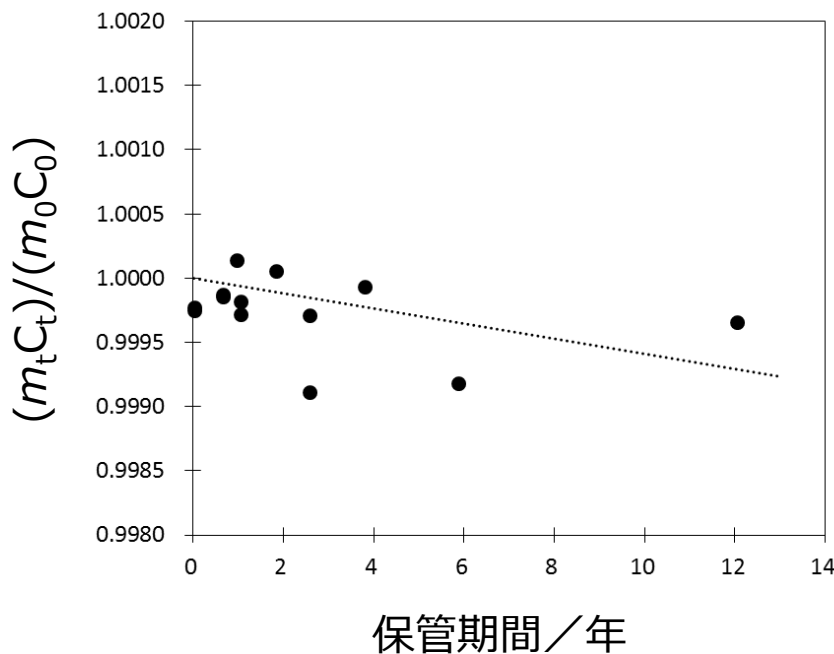
溶液濃度比プロット
slope > 0



溶質総量比プロット
slope \doteq 0

① 対象成分の沈殿、揮散、分解、容器への吸着、容器
または外部からの汚染など

銅標準液 (1000 mg/kg、0.8 %硝酸溶液)



回帰直線について

こう配 : -0.0030 %/年

こう配の標準不確かさ : 0.0025 %/年

自由度 : 11



こう配	スチューデント のt係数	こう配の 標準不確かさ
-----	-----------------	----------------

$$|-0.0030 \%| < 2.20 \times 0.0025 \%$$

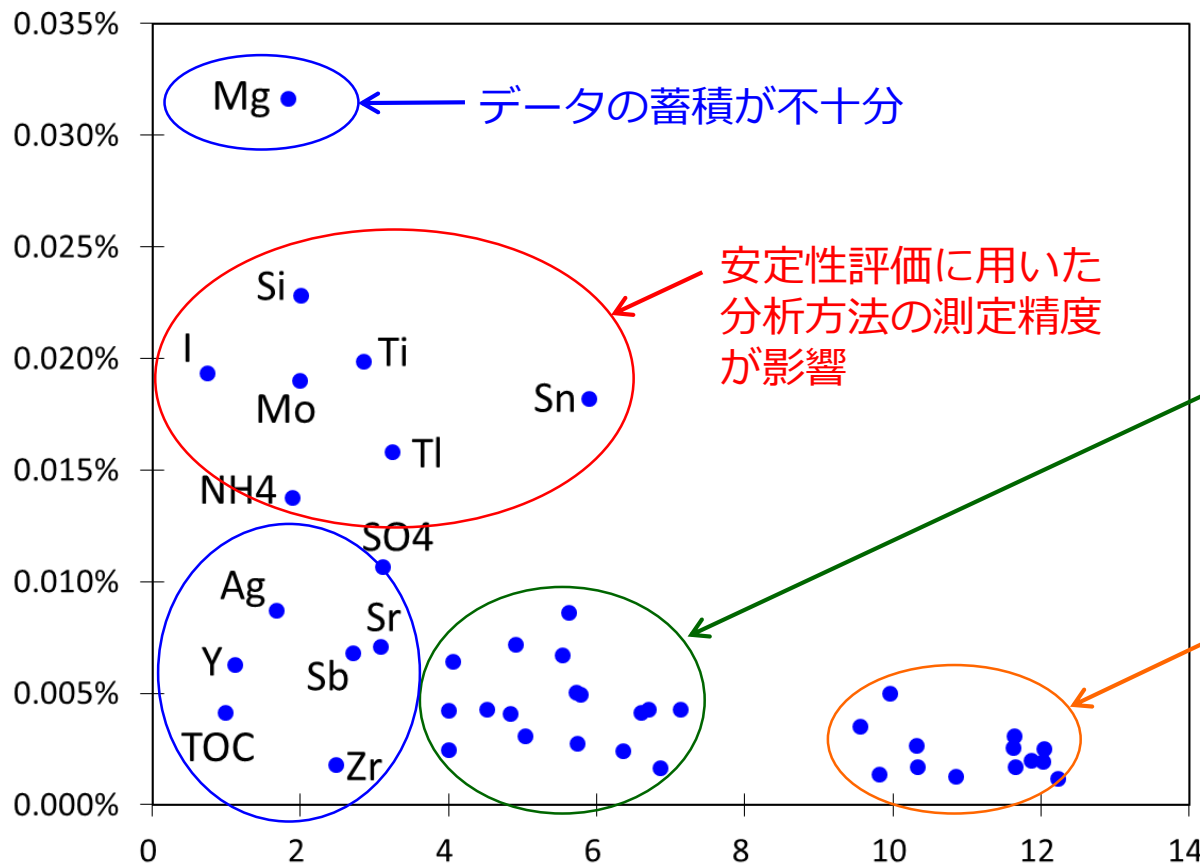
回帰直線のこう配は有意とは言えない。
不安定性は見られない。

例 : 2年保管の安定性の標準不確かさ = こう配の標準不確かさ × 保管期間
= 0.0025 %/年 × 2年
= 0.0050 %

① 対象成分の沈殿、揮散、分解、容器への吸着、容器 または外部からの汚染など

溶質総量に不安定性が見られなかった標準液

この配の標準不確かさ (相対値)



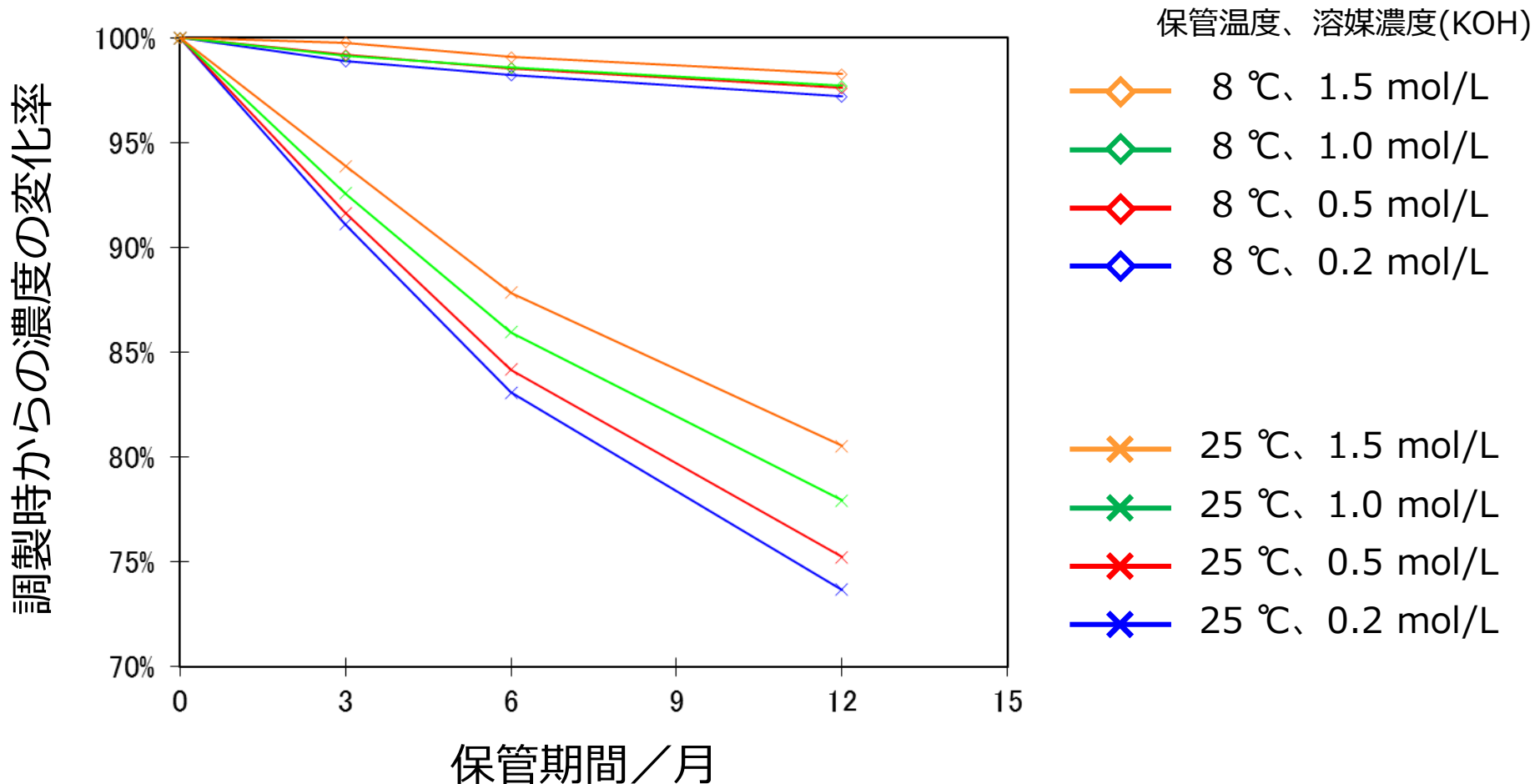
4年~7年の安定性を
0.01 %/年以下の不
確かさで確認した元素
As, Ba, Be, Br, BrO₃,
Cl, ClO₃, Cs, Ga, In,
K, Li, Na, NO₃, PO₄,
Rb, V

約10年の安定性を
0.005 %/年以下の不
確かさで確認した元素
Al, Bi, Ca, Cd, Co,
Cu, Fe, Mn, Ni, Pb,
Se, Te, Zn

安定性を確認した期間/年

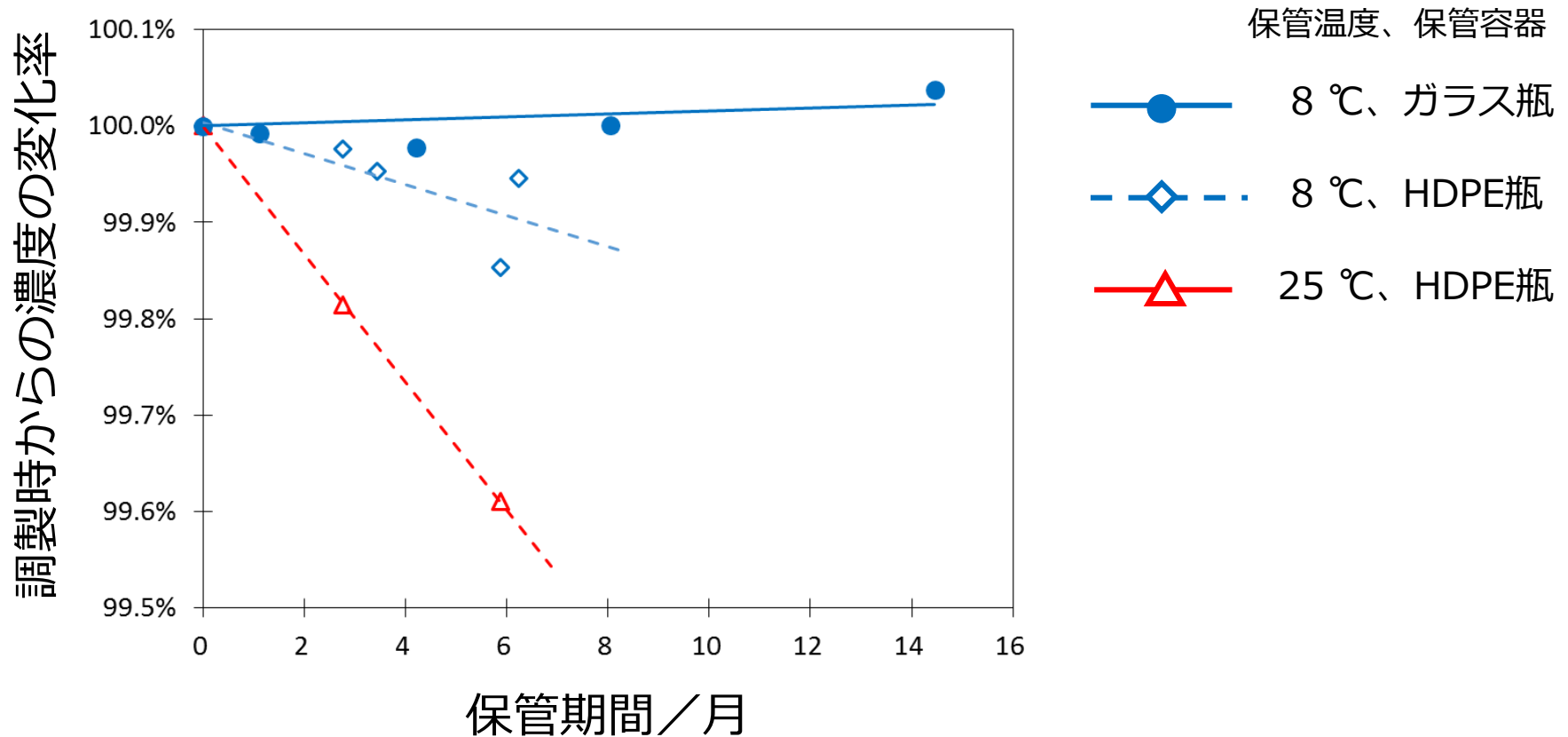
① 対象成分の沈殿、揮散、分解、容器への吸着、容器 または外部からの汚染など

不安定性が見られた例 1 : シアン化物イオン標準液



① 対象成分の沈殿、揮散、分解、容器への吸着、容器
または外部からの汚染など

不安定性が見られた例 2 : 水銀標準液 (0.3 %硝酸溶液)



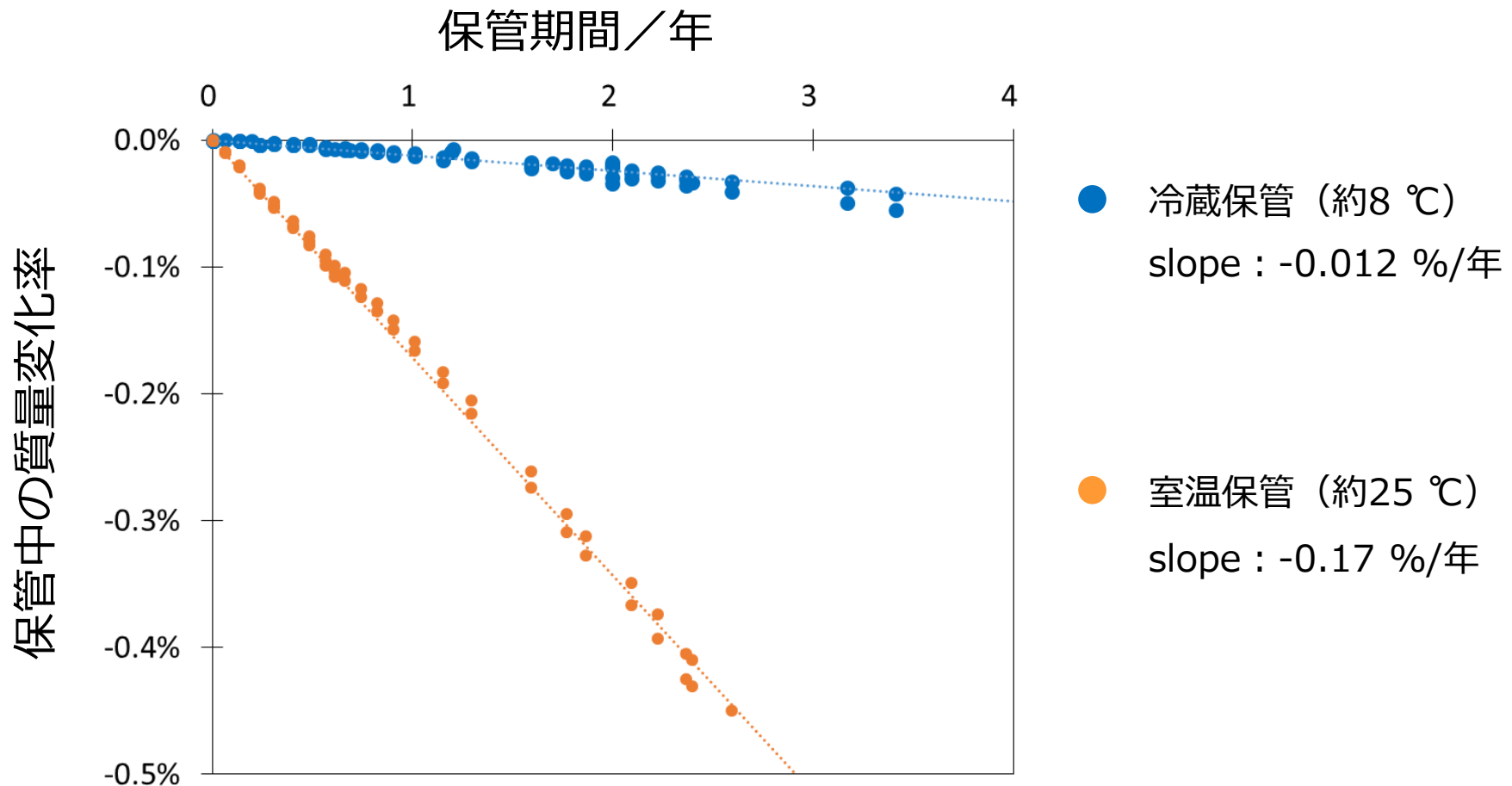
① 対象成分の沈殿、揮散、分解、容器への吸着、容器 または外部からの汚染など

溶媒	単成分元素標準液の種類
水	B, Cs, K, Mg, Na, Rb, Br, BrO ₃ , Cl, ClO ₃ , I, NH ₄ , NO ₂ , NO ₃ , PO ₄ , SO ₄ , TOC
硝酸 < 1 %	Ag, Ba, Ca, Hg, Li, Mn, Sr, Y, Zn
硝酸 1 % ~ 3 %	Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ni, Pb, Se
硝酸 > 3 %	In(3.2 %), Tl(6.1 %), Bi(6.7 %)
塩酸	Te(3.5 %), Sb(9.2 %), Sn(10 %)
硝酸 + 塩酸	Al(硝酸0.8 % + 塩酸1.1 %), Mo(硝酸1.4 % + 塩酸1.3 %), V(硝酸3.2 % + 塩酸0.9 %)
硫酸	Be(4.5 %), Zr(2.9 %)
硝酸 + ふっ酸	Ti(硝酸1.1 % + ふっ酸0.4 %)
その他	As(アンモニア < 0.1 %, 塩酸中和), CN(水酸化カリウム 2.8 %)

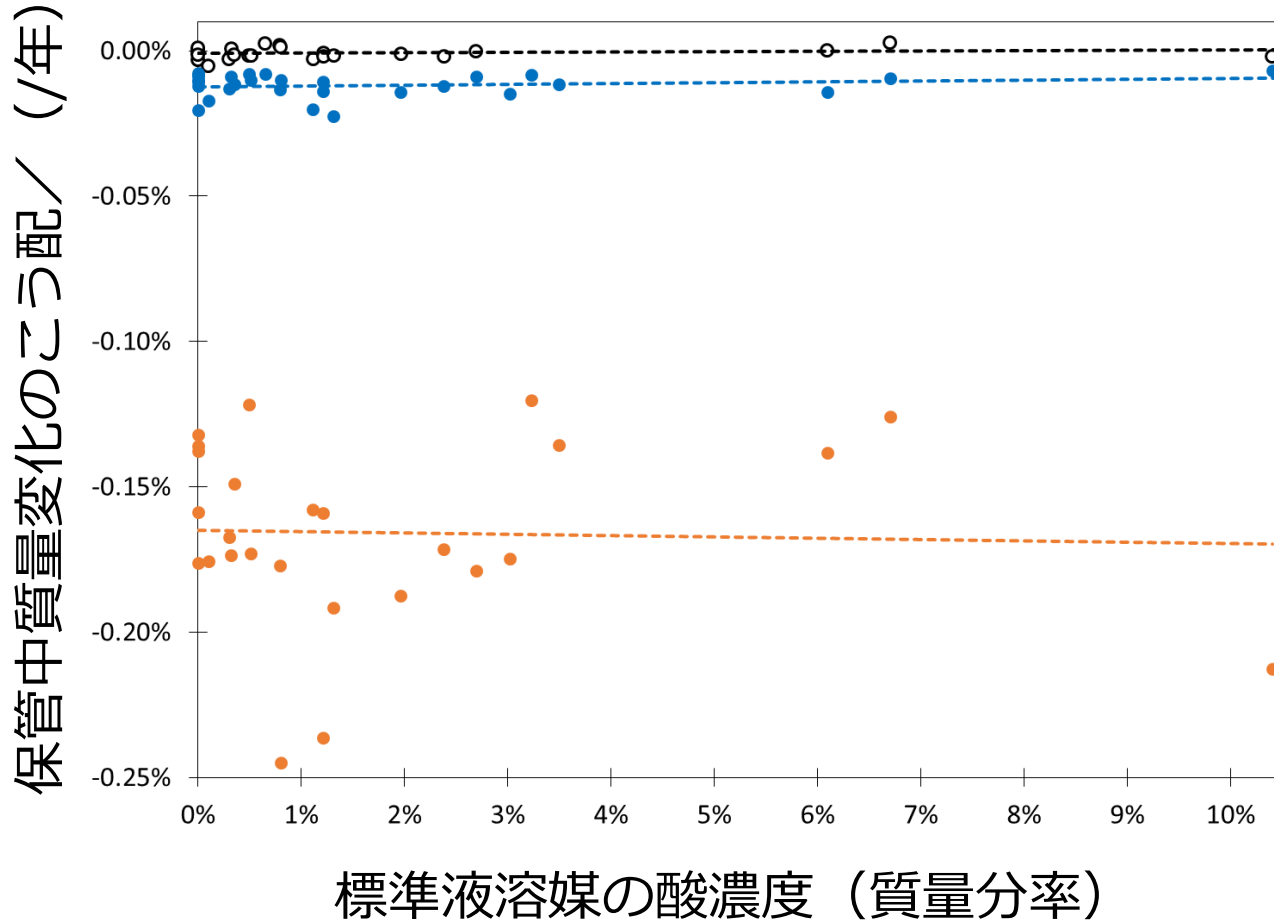
② 溶媒の蒸発による濃縮

典型例：鉛標準液

(1000 mg/kg、2.4 %硝酸溶媒、HDPE容器)



② 溶媒の蒸発による濃縮



○ アルミラミネート袋密封
冷蔵保管 (HDPE容器)

こう配の平均 ± 標準偏差
-0.0008 % ± 0.0019 %

● 冷蔵保管 (HDPE容器)

こう配の平均 ± 標準偏差
-0.012 % ± 0.004 %

● 室温保管 (HDPE容器)

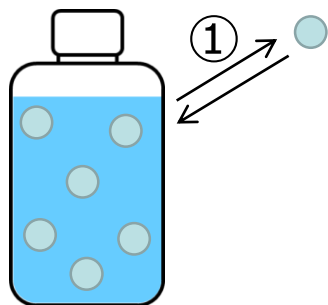
こう配の平均 ± 標準偏差
-0.17 % ± 0.03 %

② 溶媒の蒸発による濃縮



単成分元素標準液の安定性の不確かさ

- ① 対象成分の沈殿、揮散、分解、容器への吸着、容器または外部からの汚染など

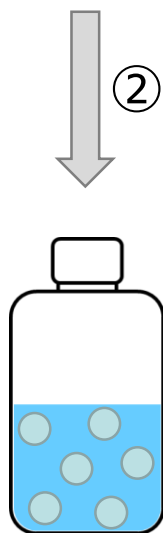


- 多くの化学種は、0.010 %/年以下で安定性を確認
例えば2年保管時の標準不確かさ：0.020 %
- CN, Hg, B, Ag, NO₂は、不安定性に注意

- ② 溶媒の蒸発による濃縮

HDPE容器に入れた標準液を

- 室温保管で、0.17 %/年の濃縮
例えば2年保管時の標準不確かさ：0.34 %
- 冷蔵保管で、0.012 %/年の濃縮
例えば2年保管時の標準不確かさ：0.024 %
- アルミラミネート袋密封では、ほぼ無視できる。



標準液の安定性と使い方について

1. はじめに
計量標準総合センター(NMIJ)の元素標準液CRM
2. 単成分元素標準液の安定性
3. 単成分元素標準液の使い方と不確かさ

単成分元素標準液の使い方と不確かさ

JCSSマーク付き証明書が添付されている標準液



JCSS

拡張不確かさ (相対値) **0.6 %** (例)
標準不確かさ (相対値) **0.3 %**

【保管について】

- ・有効期限（一般に2年間）までの安定性の不確かさは含まれているが、液量が減り、容器内の空僻が大きくなった状態での安定性が保証されている訳ではない。

容器によるが、未使用状態の標準液を室温で保管した場合、**年あたり0.1 %～0.2 %程度濃縮**する可能性がある。

⇒ 冷蔵保管やアルミラミネート袋への密封などの蒸発を抑える保管が有効

単成分元素標準液の使い方と不確かさ

JCSSマーク付き証明書が添付されている標準液



JCSS

拡張不確かさ (相対値) **0.6 %** (例)
 標準不確かさ (相対値) **0.3 %**

【使用時の温度について】

- ・ JCSS標準液の濃度は20 °Cにおける体積あたりの質量 (mg/L) で値付けされているため、温度に依存する。

例えば、水の体積膨張率は $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるので、**5 °Cの変化で0.11 %の体積変化 (≒濃度変化)** が起こり得る。

- ⇒ 使用環境の温度に注意し、特に標準液を冷蔵保管した場合には、20 °Cに戻してから使用する。

単成分元素標準液の使い方と不確かさ

【希釈について】

全量ピペットによる標準液の採取量の不確かさ

JIS R 3505 ガラス製体積計より

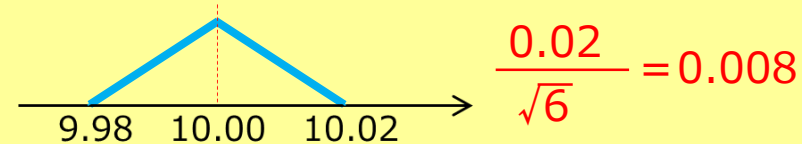
呼び容量 (mL)	体積の許容誤差 (クラスA) (mL)	標準不確かさ(mL) [矩形分布を仮定]	相対標準不確かさ
2	±0.01	0.0058	0.29 %
5	±0.015	0.0087	0.17 %
10	±0.02	0.012	0.12 %
15	±0.03	0.017	0.12 %
20	±0.03	0.017	0.087 %

例) 呼び容量10 mLの全量ピペットについて

矩形分布を仮定した場合



三角分布を仮定した場合



単成分元素標準液の使い方と不確かさ

【希釈について】

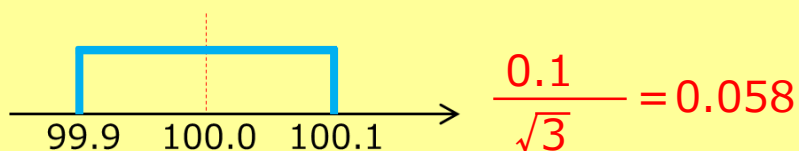
全量フラスコによる標準液の採取量の不確かさ

JIS R 3505 ガラス製体積計より

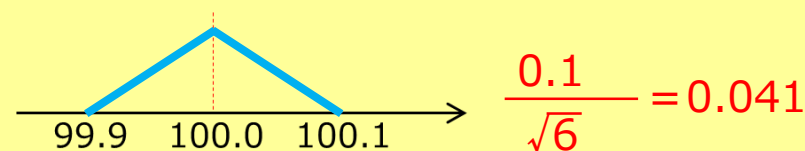
呼び容量 (mL)	体積の許容誤差 (クラスA) (mL)	標準不確かさ(mL) [矩形分布を仮定]	相対標準不確かさ
25	±0.04	0.023	0.092 %
50	±0.06	0.035	0.069 %
100	±0.1	0.058	0.058 %
250	±0.15	0.087	0.035 %
500	±0.25	0.144	0.029 %

例) 呼び容量100 mLの全量ピペットについて

矩形分布を仮定した場合



三角分布を仮定した場合



単成分元素標準液の使い方と不確かさ

【希釈について】

天秤を用いて質量比で希釈を行う場合、密度の値を用いて「質量濃度 (mg/L)」を「質量分率(mg/kgなど)」に変換することが必要

標準液の種類	溶媒	密度 (g/cm ³)	密度=1 g/cm ³ とした場合の偏差
As, B, Br, BrO ₃ , Cl, ClO ₃ , Cs, I, K, Na, NH ₄ , NO ₂ , NO ₃ , PO ₄ , Rb, SO ₄ , TOC	主に水	0.998 ~ 1.000	< 0.2 %
Ag, Ba, Ca, Cd, Hg, Mg, Sr, Y, Zn	概ね0.5 % 以下の硝酸	1.000 ~ 1.002	
Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Se	概ね1.3 % 以下の硝酸	1.003 ~ 1.007	0.3 % ~ 0.7 %
Be, Bi, CN, Ga, In, Mo, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zr	概ね2 %以 上の硝酸等	1.01 ~ 1.05	1 % ~ 5 %

終わりに

- 多くの標準液について溶質の安定性は、年あたり**0.01 %**以下の不確かさで確認されている。
- 溶媒の蒸発による濃縮は、容器によっては、室温で年あたり**約0.17 %**、冷蔵で、年あたり**約0.012 %**程度起こり得る。
- 20 °Cでの濃度が値付けされた標準液を、5 °C以上温度の異なる環境で用いた場合、**0.1 %**以上の濃度の偏差を生じる可能性がある。
- 希釈に低容量の全量ピペット等を用いる場合、**0.2 %**以上の不確かさを生じる可能性がある。
- 精密な測定においては、標準液に付属する証明書に記載された不確かさに加えて、以上の要因についても考慮が必要となる。

ご清聴ありがとうございました。

