

# 無機元素を対象とした固体試料の直接分析技術および標準物質に関する調査研究

山下修司\*

(2023年1月27日受理)

## A survey on analytical techniques and reference materials for elements in solid samples

YAMASHITA Shuji

### Abstract

Elemental analysis plays an important role for quality control of materials and investigation of toxic metals in environmental samples. For the analysis of trace elements in solid samples, sample decomposition is required before the analysis. Although the solution-based analysis has been conducted in many studies, it requires time-consuming analytical procedures and advanced analytical skills. Therefore, an analytical technique for direct analysis of solid samples, without any time-consuming sample pre-treatment, is desired. In this paper, analytical techniques for the direct analysis of solid samples and suitable reference materials for the trace elemental analysis is reviewed. Upcoming and expected analytical techniques will also be described.

### 1. はじめに

すべての物質は元素で構成されており、物質の特性は元素組成や原子レベルでの構造によって決定づけられる。そのため、材料の品質管理において、物質を構成する元素の種類や濃度を正確に把握することは重要である。例えば鉄鋼分野では、鉄にクロムやニッケルなどの他の元素を添加させることで硬度や耐食性を向上させており、これまでに多種多様な鉄鋼が開発・製造されている<sup>1)</sup>。製鋼工程では、元素組成を数十分のサイクルで質量パーセントから mg/kg オーダーまでの濃度範囲で調整する。調整の際に適切な元素が適切な量だけ添加されているかを判断するために、迅速な元素分析が実施されている<sup>2)</sup>。また、半導体を中心とする電子材料分野では、不純物元素が製品の電気的特性に悪影響を与えることから、不純物元素の濃度を ng/kg レベルまで低下させることが望まれている<sup>3)</sup>。そのため、不純物元素の混入起源の解明と歩留まりの向上を目的に、極微量の不純物元素

の分析が行われている<sup>4)</sup>。

材料の特性に着目した元素分析に加えて、元素の有害性評価に関する元素分析も実施されている。カドミウムや鉛、水銀などは生体内での化学反応を阻害し、様々な身体・精神症状を引き起こす<sup>5-7)</sup>。これらの元素は工場などから排出され、人体への暴露の可能性があるため、現在では有害金属元素の使用に関する規制が国内外で整備されてきている。例えば、欧州では電気・電子機器に対する有害金属の使用に関して RoHS 指令<sup>8)</sup>が制定されている。RoHS 指令は環境汚染や健康被害を防止することを目的に制定され、カドミウム・鉛・水銀・六価クロムなどの使用を制限しており、最大許容濃度値はカドミウムで 100 mg/kg、その他は 1000 mg/kg である。また、食品衛生法では食品中の有害金属元素の基準値が定められており、米（玄米・精米）ではカドミウムおよびその化合物は 0.4 mg/kg 以下とされている。さらに、土壤汚染対策法においても基準値が定められており、土壌含有量基準値の例としてカドミウムが 45 mg/kg 以下、水銀が 15 mg/kg 以下、鉛が 150 mg/kg 以下とされている。

\* 物質計測標準研究部門 環境標準研究グループ

その他の有害金属元素に関しても同程度以下の基準値が設定されている。

法規制により基準値が定められているが、実際の試料中（特に環境試料や食品）には、より低濃度で有害金属元素が存在している。例えば、産業技術総合研究所が生産・頒布している標準物質である NMIJ CRM 7303-a 湖底質中には、カドミウム 0.342 mg/kg・セレン 0.24 mg/kg・水銀 0.067 mg/kg のように極微量ではあるが有害金属元素が存在している。土壌や底質といった環境標準物質には金属の添加が行われず、採取時の元素濃度を表している。言い換えれば、天然中の元素濃度を示していることになる。現代では様々な元素の産業利用が増加しており、利用増加による環境への放出と環境や生体への悪影響の懸念も増えている。そのため、安心・安全を担保したうえで科学技術を発展させるには、材料や環境試料といった固体試料中の元素組成や mg/kg 以下の濃度を正確に分析可能な技術が必要不可欠である。

現在、固体試料中に  $\mu\text{g}/\text{kg}$  オーダーで存在する無機元素の分析では、分析に先立って固体試料を溶液化する必要がある。溶液化処理法として酸溶解法やアルカリ溶解法、マイクロ波加熱分解法などが利用されている<sup>9)-12)</sup>。溶液化した後に、原子吸光分析法（Atomic Absorption Spectrometry : AAS）や誘導結合プラズマ質量分析法（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS）を用いて元素分析が行われる<sup>13),14)</sup>。これらは高感度な元素分析法であるため、製品中の不純物元素の分析や規制対象物質である有害金属元素分析に有効である。

しかし、溶液化処理には注意点が数多くある。まず、溶液化処理には試料に適した分解法を選択する。一般的には酸を用いた分解が実施されており、酸には硝酸・塩酸・ふっ化水素酸・過酸化水素・過塩素酸などを使用し、分解する試料に合わせて混合比や分解時間、温度を検討する。そのため、実験者には危険が伴い、細心の注意を払った実験操作が求められる。また、化学処理の過程での元素の揮散・汚染を防いだ操作が必要である。分解時の元素の揮散による回収率の低下や、容器中に含まれていた元素の溶出、実験系外からの元素の混入などの可能性があるため、使用器具等を清潔にしておかなければならない。さらに、試料によっては完全な溶解が困難な場合もある。特に貴金属やセラミックスの完全溶解は難しい<sup>15)</sup>。このように、固体試料の前処理には多くの労力・時間・費用を要してしまい、迅速な分析に対応できない。加えて、信頼性の高い分析結果を得るためには試料前処理の成否が最も重要であるといっても過言ではなく、適切な試料前処理方法を選択する高度な化学知識と熟練し

た操作技術が求められる。

分析試料によっては、特定箇所の元素分析が求められる場合もある。溶液化処理に伴う元素分析で得られるデータはバルク平均値となるため、面内や深さ方向といった特定箇所の元素情報を得ることが難しい。また、元素の分布情報（元素イメージング）を取得可能な分析法も求められている。元素分布を可視化できる元素イメージング技術は、試料内での元素の挙動や不純物元素の混入経路の特定に利用することができる。現在では、こうしたニーズに対応するために、様々な直接分析技術が開発・利用されてきている。

直接分析による元素の定性分析に加えて、元素濃度の定量分析の需要も多い。また、分析法および定量値の妥当性を確保するためにも標準物質が重要であることは、周知の事実となっている。一般的に、無機元素分析の定量分析では、分析対象試料と組成が類似した標準物質（組成標準物質）が必要である。分析対象試料と標準物質の組成が異なる場合、夾雑物が測定に干渉する影響（マトリックス効果）の度合いが異なってしまうために、正確な定量分析が困難となる<sup>16)</sup>。信頼性の高い定量結果を得るためには、分析対象試料と組成が類似しており、元素濃度情報が既知かつ濃度範囲に近い標準物質を用意する必要がある。しかし、標準物質の組成や濃度範囲には限りがあるため、自作が必要となる場合もある。

こうした背景を踏まえて、本調査研究では無機元素を対象とした固体試料の直接分析技術および組成標準物質の現状を調査した。本調査は、一般社団法人日本分析機器工業会（JAIMA）・日本分析化学会機関紙「ぶんせき」・日本規格協会グループ（JSA GROUP）・National Metrology Institute of Japan（NMIJ）・National Institute of Standards and Technology（NIST）などを参考に行った。調査結果を基に、今後需要が高まると推測される分析法やその課題点および解決策に関する将来展望を述べる。

## 2. 固体試料中無機元素の直接分析技術

本節では、各分析法の簡単な原理紹介と各分析法の特徴を中心に紹介する。

### 2.1 電子プローブマイクロアナライザー

図1は固体試料に電子線を照射した際に得られる情報である。電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer : EPMA）は、真空中で電子線を固体試料表面に照射し、発生する特性 X 線を分析するこ

とで固体試料表面の元素分析を行う分析法である<sup>17)</sup>。分析対象試料は、岩石・鉱物や電子材料、高分子材料、生体試料など様々である。EPMAの利用方法として、組成分析や元素イメージング分析<sup>18)</sup>、質量パーセント以下の微量不純物の定量分析<sup>19)</sup>などがある。

図2は特性X線発生の様子を示したモデルである。加速された電子は原子核の周囲の電子を弾き飛ばし、生じた空準位に高エネルギー準位にある外殻電子が落ち込む。その際に、エネルギー差に相当する波長のX線(特性X線)が放出される。特性X線のエネルギー(波長)は原子の電子軌道間のエネルギー差に基づき、物質を構成する元素ごとに固有の値を示す。そのため、特性X線のエネルギーもしくは波長を計測することで物質の構成元素を知ることができる。EPMAでは波長分散型検出器(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer: WDX)<sup>20)</sup>を用いている。WDXによる特性X線の検出で

は、Braggの回折条件をもとに分光しているため、エネルギー分解能が10 eVと高く、ピークが鋭いSN比(signal-to-noise ratio)の高いスペクトルが得られる。一方で、同時に複数の特性X線を分析することはできない(多元素同時分析ができない)。この課題を解決するために、EPMAには複数の分光器(一般的には最大5台)を搭載し、各分光器で複数(通常2個)の分光素子を切り替えて使用できる設計がされている。EPMAでは複数の分光結晶を組み合わせることで、ベリリウムからウランまでの分析が可能である。分光結晶と測定する特性X線の組み合わせによっては、ビーム電流と測定時間を実用的な範囲内で調整することで、検出下限が数十mg/kgオーダーでの定量分析が可能である<sup>21)</sup>。

## 2.2 走査型電子顕微鏡法

走査型電子顕微鏡法(Scanning Electron Microscopy: SEM)は、真空下において電子線を固体試料に照射し、固体試料から出てくる二次電子や反射電子の情報に基づき試料の表面観察やコントラストの違いによる組成の違いを観察する分析法である<sup>17),22),23)</sup>。また、エネルギー分散型検出器(Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX)を取り付けることで元素分析を行うことも可能となる(SEM-EDX)。EPMA同様に、SEM-EDXによる分析対象試料は工業材料や地球化学試料、生体試料など様々であり、異物の組成分析や面分析による元素分布の可視化、層構造の同定や異常層の成分特定などに用いられている。

EDXは半導体にX線が入射した時に内部光電効果により、そのエネルギーに比例した数の電子-正孔対が発生する現象を利用するX線分光器である<sup>20)</sup>。入射した1つのX線光子に対してそのエネルギーに比例した高さのパルス信号が発生し、パルスの高さに応じた出現頻度を求めるとX線のエネルギースペクトルとなる。SEM-EDXでは複数の特性X線を同時に計測できるため、定性分析を短時間で達成できる。しかし、エネルギー分解能が150 eV程度と低いため隣接するピーク同士が重なる場合がある。また、バックグラウンドが高いためSN比が低いことや、軽元素の感度が低いといった課題がある。

EPMAとSEM-EDXの使い分けとして、微量元素分析ではEPMAを使用し、主成分元素分析ではSEM-EDXの使用が適している。また、EPMAにEDXを搭載すれば、WDXとEDXの両者の長所を生かした分析が達成できる<sup>24)</sup>。

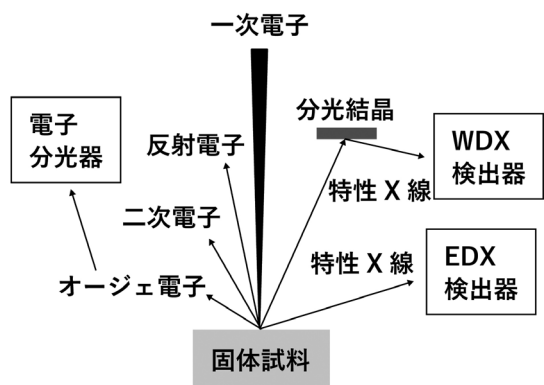


図1 電子線照射により発生する情報

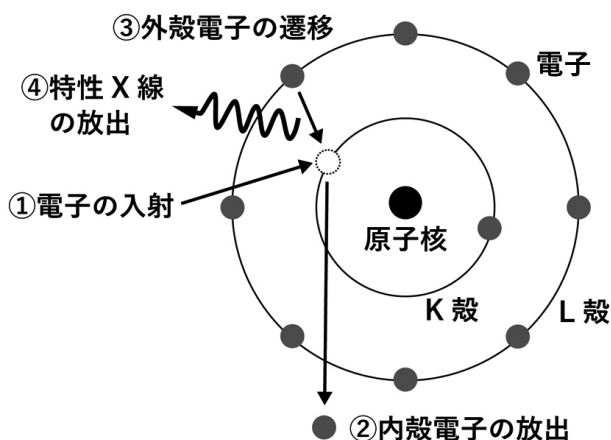


図2 電子の入射による特性X線発生モデル

### 2.3 オージェ電子分光法

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) は、真空下で固体試料に電子線を照射し、放出されるオージェ電子の運動エネルギーを計測することで試料表面に存在する元素の定性・定量分析を行う分析法である<sup>25)</sup>。また、イオンスパッタリングを併用することで、深さ方向の評価も行える。装置の構成は走査型電子顕微鏡にオージェ電子分光器を追加したものであるため、SEM像と併用することで高精度な分析の位置決めも可能である。AESは金属材料や電池材料の元素分布評価や劣化評価、デバイス上の数十 nm からサブミクロン程度の異物評価、各種金属の酸化膜評価などに用いられている。

図3はオージェ電子放出の様子を示したモデルである。照射した1次電子によって内殻準位 (K 殻) に空準位ができる。この状態は不安定であるため、高エネルギー準位 (L 殻) にある外殻電子が落ち込む。この際の準位の差に相当するエネルギーが他の L 殻電子に与えられ原子外に放出される。この過程をオージェ遷移といい、放出された電子をオージェ電子という。ここで得られる結合エネルギーは元素固有の値であり、オージェ電子のエネルギースペクトルの解析による元素の定性分析およびピーク強度比から元素の定量分析が可能である。

水素やヘリウムからはオージェ電子が発生しないが、それ以上の原子番号であるリチウムからウランまでの測定が可能である。特に軽元素では、特性 X 線に比べてオージェ電子の発生確率が高い。そのため、特性 X 線を検出・分析する EPMA や SEM-EDX と比較してリチウムやベリリウム、ホウ素の分析も可能である。さらに、オージェ電子分光法では、試料表面で  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  といった高空間分解能で元素情報を取得できる。

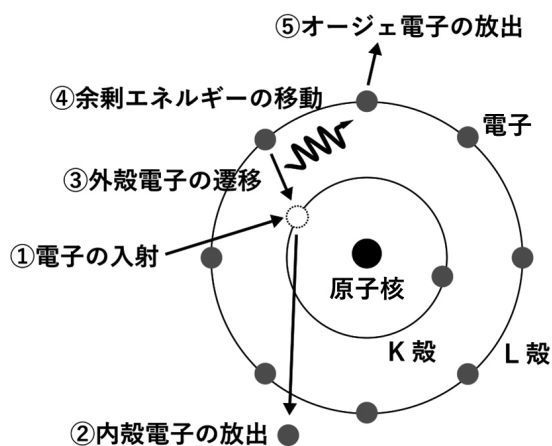


図3 電子の入射によるオージェ電子放出のモデル

### 2.4 X線光電子分光法

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) は、超高真空下に設置した固体試料に軟 X 線を照射し、光電効果により放出される光電子の運動エネルギーを測定することで、試料表面に存在する元素の種類・存在量・化学結合状態に関する知見を入手できる分析法である<sup>26)</sup>。XPSでは化学結合状態が分かることから、別名 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA とも呼ばれている<sup>27)</sup>。XPSの特徴として、励起源として軟 X 線を用いているために励起光による試料損傷が少なく、絶縁物の帯電も容易に除去できる。そのため、金属材料のみならず高分子材料など多くの材料に対して適用できる。XPSの利用例には、プラズマエッチング表面の化学状態・生成物の評価やウエハ表面の洗浄効果の確認、金属膜 (銅等) の表面改質層の化学状態の確認、二次電池材料の電極表面における組成・化学状態の検討などがある。

図4に X 線の照射による光電子放出モデルを示す。XPSでは、X線の入射により放出された光電子の運動エネルギー ( $E_K$ ) を電子エネルギー分析器で測定し、この値から電子の結合エネルギー ( $E_B$ ) を求める。結果、表面に束縛されている電子の結合エネルギーが  $E_B = h\nu - E_K$  として算出されるため、構成原子のもつ電子軌道についての情報を得ることができる。XPSでは、水素とヘリウム以外の元素の定性・定量分析が可能であり、検出下限値は元素により異なるが約 0.1 % から 1 % である<sup>28)</sup>。

### 2.5 蛍光 X 線分析法

蛍光 X 線分析法 (X-Ray Fluorescence : XRF) は、固体試料に X 線を照射した際に発生する蛍光 X 線を測

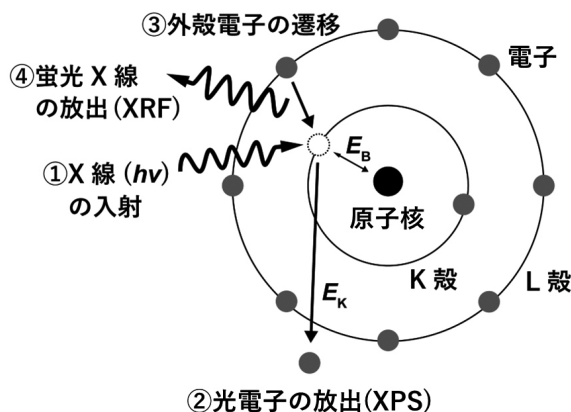


図4 X線の入射による光電子および蛍光X線放出のモデル

定することで、元素分析を行う分析法である<sup>29),30)</sup>。XRFは工業材料<sup>31)</sup>や考古学試料<sup>32)</sup>、生体試料<sup>33)</sup>といった様々な試料の元素分析に利用されている。

物質中の原子にX線が入射すると光電効果により内殻電子がはじき出され、生じた空孔に外殻電子が遷移するときにエネルギー差に相当する蛍光X線が放出される(図4)。蛍光X線は元素固有のエネルギーを持つため、蛍光X線のエネルギーを計測することで物質の構成元素情報を取得できる。測定可能な元素はナトリウムからウランであり、これらの元素の同時測定が行える。また、検出下限値は数十mg/kgであり、標準物質を使用することで定量分析も可能な分析法である。さらに、X線を励起源とするXRFは大気圧下で非破壊での元素分析が可能であるため、迅速な分析も可能である。このような特徴から、XRFは製品中の有害金属元素分析などのスクリーニング分析に用いられている<sup>34)</sup>。

近年ではハンドヘルド型蛍光X線分析計<sup>35)</sup>も市販されており、オンサイト測定が行われている。また、卓上型のような設置型の蛍光X線分析装置の試料室に入らないような大きな試料も裁断せずに分析でき、測定部に分析の痕跡が残ることもない。ハンドヘルド型蛍光X線分析計は、各種材料の品質管理をはじめ、環境計測や有害金属元素分析などの様々な分野で応用ができる。

## 2.6 二次イオン質量分析法

二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)は、真空下で固体試料に一次イオンビームを照射し、スパッタリング現象により放出されたイオン(二次イオン)を質量分離して検出することで、試料中に含まれる元素の定性・定量を行う分析法である<sup>36),37)</sup>。図5に一次イオン照射による二次イオン発生モデルを示

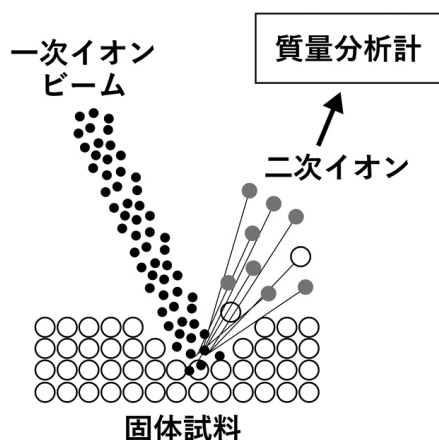


図5 一次イオン照射による二次イオン発生モデル

した。SIMSは微量元素を高感度に検出し、面分析および深さ分析も行えるため、各種材料<sup>38)</sup>や宇宙・地球化学<sup>39),40)</sup>といった様々な分野で利用されている。近年では生体試料中の微量元素分析や同位体分析にも適用されている<sup>41)</sup>。

SIMSには強いイオンビームを連続的に照射して分析するダイナミックSIMSと、弱いイオンビームをパルス的に照射して試料表面の分子情報を得るスタティックSIMSの二種類がある。ほとんどのスタティックSIMSは飛行時間型質量分析計を装備しており、有機分子イオンの分析に多く利用されている。本稿ではダイナミックSIMSに着目して報告する。

一次イオンには酸素分子または酸素原子のイオン( $O_2^+$ ,  $O^+$ )やセシウムイオン( $Cs^+$ )が多く用いられる。一次イオンビームを絞ることでサブ $\mu m$ から数十 $\mu m$ の領域の同位体比や微量元素濃度分析ができるため、ミクロンスケールの微小試料や微細構造の同位体比や元素濃度を調べるのに有効な分析法である。測定可能な元素は水素からウランまでの全元素であり、mg/kgから $\mu g/kg$ オーダーまでの検出ができる。破壊分析であるがダメージを受けるのは試料のごく表面であり、典型的には直径10nm、深さ1nm程度で重量は0.1ngから1ng程度である。

高感度分析が可能なSIMSであるが、依然としてイオン化プロセスに未解明の部分が多い。また、試料の組成や結晶構造等に依存するマトリックス効果の影響が大きいため、同じ元素の分析でも試料毎に感度が変わってしまう。そのため、定量分析を行う際には十分な注意が必要とされている。

## 2.7 レーザー誘起ブレイクダウン分光法

レーザー誘起ブレイクダウン分光法(Laser Induced Breakdown Spectroscopy: LIBS)は、高エネルギー密度を有するレーザー光を試料表面に照射した際に発生する原子線・イオン線を用いて、分光分析により元素分析を行う分析法である(図6)<sup>42),43)</sup>。LIBSは金属材料や非鉄金属の品質管理等の分析に広く用いられている<sup>44),45)</sup>。LIBSの使用は、材料の品質管理に留まらず、宇宙・地球化学分野や原子力分野での応用展開も広がってきており、現在でも技術開発が盛んに行われている<sup>46),47)</sup>。

LIBSでは主成分から不純物までを迅速に分析できる。例として、20Hzでレーザー光を試料に照射した場合、水素からウランまでの多元素同時分析の結果を1秒間に20回取得する。また、LIBSのデータ取得機能は、近年急速に発展しているビックデータ解析と非常に親和

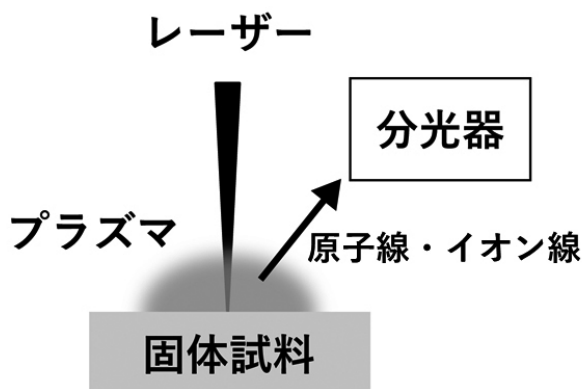


図6 LIBS 測定イメージ図

性が高いことから、定量分析結果を高精度かつ迅速に取得が可能となっている<sup>48)</sup>。また、XRFでの分析が困難なリチウムや炭素、マグネシウムなどの軽元素の分析をLIBSでは可能であるため、アルミニウム合金と炭素鋼の区別等への応用がされている。

金属材料を測定する場合、表面の酸化被膜などが分析精度に影響を与える懸念がある<sup>49)</sup>。しかし、LIBSは破壊分析であるため、本測定の前にレーザーを数発照射しておくことで表面の不純物を除去できる。そのため、測定前に試料の研磨をする必要が無く、迅速な測定が可能となる。近年ではハンドヘルド型LIBS装置<sup>50)</sup>も開発されており、今後のLIBSの需要は高まると考えられる。

## 2.8 レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法

レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: LA-ICP-MS) は、固体試料を対象とした元素・同位体分析法である<sup>51),52)</sup>。ICP-MS単独では溶液分析を行うのに対し、レーザーアブレーション法を固体試料導入法として用いることで、固体試料中の元素分析を可能としている。LA-ICP-MSでは試料を大気圧下に設置でき、岩石・鉱物や鉄鋼、ガラス、生体試料などの様々な試料の元素分析に用いられている<sup>53)</sup>。

固体試料に高エネルギーのレーザー光を照射すると試料表面が瞬時的に熔融・蒸発し、原子・分子・ラジカル・クラスターなどが放出される。こうした成分の一部が再凝縮することでエアロゾルが爆発的に発生し、発生したエアロゾルをガスによりイオン源であるICPへ導入することで、固体試料の分析を行う(図7)。LA-ICP-MSでは、試料の溶液化などの前処理が不要であるため、固体試料

の直接分析が可能である。また、特定部分から元素組成情報を引き出すことができる。さらに、試料は大気圧下で分析されるため、含水試料の分析も可能であるうえ、試料の交換も素早く行うことができる。加えて、ICP-MSはng/kgオーダーでも検出が可能な高感度な分析法であるため、LA-ICP-MSでも同様の検出下限での分析を達成できる。

LA-ICP-MSの高感度化に伴い、数 $\mu\text{m}$ の空間分解能での二次元素イメージング分析も行われている。特に生体試料を対象とした元素イメージング分析の報告が数多くされており、生化学や医学への応用が進んでいる<sup>54)</sup>。近年では、破壊分析の特徴を使用してnmから $\mu\text{m}$ オーダーでの深さ方向の元素分析も行われている<sup>55)</sup>。二次元素イメージング分析の技術と組み合わせることで三次元元素イメージング分析<sup>56)</sup>も始まっており、分析の迅速化やソフトウェア開発の研究が盛んになりつつある。

本稿で紹介した各分析法の特徴をまとめた結果を表1に示す。表1に示すように、無機元素を対象とした固体試料直接分析法には様々な方法があることがわかる。プローブに着目した場合、電子線を用いる方法 (EPMA・SEM-EDX・AES)、X線を用いる方法 (XPS・XRF)、イオンを用いる方法 (SIMS)、レーザー光を用いる方法 (LIBS・LA-ICP-MS) に分類できる。また、各分析法で検出するシグナルの種類や試料雰囲気、空間分解能も異なることが分かり、分析目的に適した分析法を選択することが望ましい。例えば、材料中の不純物元素の分析や規制対象とされている有害金属元素のスクリーニング分析を目的とした場合、 $\mu\text{g}/\text{kg}$ オーダーの検出が可能な高感度かつ迅速な分析を達成可能な分析法が望ましい。このような場合、検出下限値が低くかつ大気圧下で試料の分析が可能なLA-ICP-MSが適している。

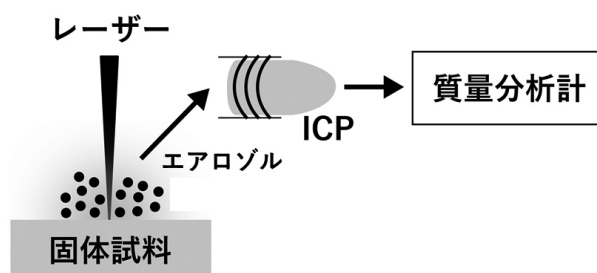


図7 LA-ICP-MS 測定イメージ図

表 1 無機元素を対象とした固体試料直接分析法の概要

分析法	EPMA	SEM-EDX	AES	XPS	XRF	SIMS	LIBS	LA-ICP-MS
プローブ	電子線	電子線	電子線	X線	X線	イオン	レーザー	レーザー
シグナル	特性X線	特性X線	オージェ電子	光電子	特性X線	二次イオン	原子線・イオン線	イオン
検出元素	BeからU	BeからU	LiからU	LiからU	NaからU	HからU	HからU	LiからU
検出深さ	数 μm	数 nmから数 μm	数 nm	数 nm	数 μmから数 mm	数 nm	数 nmから数百 μm	数 nmから数百 μm
試料雰囲気	真空	真空	真空	真空	真空 / 大気	真空	大気	大気
検出下限値	数十 mg/kg	数 at %	数 at %	数 at %	数十 mg/kg	μg/kg	数 mg/kg	サブ ng/kg
空間分解能	数 μm	数 nm	数 nm	数十 μm	数十 μm	数十 nm	数十 μm	数 μm

3. 直接分析技術に関する規格

分析法に関する代表的な規格として ISO 規格がある。ISO 規格は国際標準化機構 (International Organization

for Standardization) が制定する国際規格であり、共通の規格を用いることで国家間の取引を円滑化することを目的に制定されている。表 2 に本稿で紹介した分析法に関する ISO 規格を示す。日本規格協会グループ (JSA

表 2 無機元素を対象とした固体試料直接分析法の ISO 規格

分析法	規格番号	規格名
EPMA	ISO 11938:2012	マイクロビーム分析-電子プローブマイクロ分析-波長分散型分光法による元素分布分析
	ISO 16592:2012	マイクロビーム分析-電子プローブマイクロ分析-校正曲線法を用いる鋼の炭素含有量の測定の指針
	ISO 23833:2013	マイクロビーム分析法-電子プローブ微小部分分析法 (EPMA) -用語
	ISO 17470:2014	マイクロビーム分析-電子プローブ微量分析-波長分散形 X 線分光分析による定性ポイント分析の指針
	ISO 14595:2014	マイクロビーム分析-電子プローブ微小部分分析法-認証標準物質の仕様のための指針 (CRM s)
	ISO 14594:2014	マイクロビーム分析-電子プローブ微量分析-波長分散型分光法の実験パラメータの決定のための指針
	ISO 22489:2016	マイクロビーム分析-電子プローブ微小部分分析法-波長分散形 X 線分析によるバルク試料の定量的ポイント分析
SEM	ISO 19463:2018	マイクロビーム分析-電子プローブマイクロ分析装置 (EPNA) -品質保証手順の実施の指針
	ISO 23692:2021	マイクロビーム分析-電子プローブマイクロ分析-連続鋳鋼製品における Mn 樹枝状偏析の定量分析
	ISO/TS 24597:2011	マイクロビーム分析-走査電子顕微鏡検査-画像鮮明度の評価方法
	ISO/TS 10798:2011	ナノテクノロジー-走査電子顕微鏡検査法及びエネルギー分散 X 線分光分析による単一壁カーボンナノチューブの特性分析
	ISO 22493:2014	マイクロビーム分析-走査電子顕微鏡-用語
	ISO 16000-27:2014	室内空気-第 27 部: SEM (走査電子顕微鏡法) (直説法) による表面上の堆積繊維状ダストの測定
	ISO 14966:2019	周囲空気-無機繊維質粒子の数値濃度の測定-走査電子顕微鏡法
AES	ISO 21466:2019	マイクロビーム分析-走査電子顕微鏡-CD-SEM による限界寸法の評価方法
	ISO/TS 21383:2021	マイクロビーム分析-走査型電子顕微鏡法-定量的測定のための走査型電子顕微鏡の資格
	ISO 17974:2002	表面化学分析-高解像度オージェ電子分光計-元素及び化学的状態分析のエネルギー目盛りの校正
	ISO 21270:2004	表面化学分析-X 線光電子及びオージェ電子分光法-光度階の直線性
	ISO 24236:2005	表面化学分析-オージェ電子分光法-光の強度のスケールの繰り返し性及び一様性
	ISO 29081:2010	表面化学分析-オージェ電子分光法-電荷管理及び電荷補正に用いた方法の報告
	ISO 16242:2011	表面化学分析-オージェ電子分光法 (AES) のデータ記録及び報告
	ISO 18118:2015	表面化学分析-オージェ電子分光法及び X 線光電子分光法-同質物質の定量分析のための実験で求めた比感度の使用の手引
	ISO/TR 18394:2016	表面化学分析-オージェ電子分光法-化学情報の誘導
	ISO 15471:2016	表面化学分析-オージェ電子分光法-選択計器性能のパラメータの解説
ISO 17973:2016	表面化学分析-中度解析オージェ電子分光法-要素解析のためのエネルギー規模の校正	
ISO 20903:2019	表面化学分析-オージェ電子分光法及び X 線光電子分光法-ピーク強度を測定する方法及び結果を報告するときに必要な情報	
ISO 17109:2022	表面化学分析-深さ分析-単層及び複層薄膜を使用する X 線光電子分光法, オージェ電子分光法及び二次イオン質量分析法スバツタ深さ分析におけるスバツタ率の測定法	

表 2 続き 無機元素を対象とした固体試料直接分析法の ISO 規格

分析法	規格番号	規格名
	ISO 24237:2005	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - 強度計の併行精度及び不変性
	ISO/TR 18392:2005	表面化学分析 - X 線光電子分光装置 - バックグラウンド測定の手順
	ISO 15472:2010	表面化学分析 - X 線光電子分光装置 - エネルギー軸目盛の校正
	ISO 16243:2011	表面化学分析 - X 線光電子分光法 (XPS) のデータ記録及び報告
	ISO 13424:2013	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - 薄膜分析の結果報告
	ISO 18118:2015	表面化学分析 - オージェ電子分光法及び X 線光電子分光法 - 同質物質の定量分析のための実験で求めた比感度の使用の手引
	ISO 19830:2015	表面化学分析 - 電子分光法 - X 線光電子分光法におけるピークフィッティングの最低報告要求事項
	ISO 18554:2016	表面化学分析 - 電子分光法 - X 線光電子分光法による分析中の材料の X 線による意図せぬ劣化の識別、評価及び補正の手順
XPS	ISO 15470:2017	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - 選択計器性能のパラメタの解説
	ISO 19668:2017	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - 均質物質内の成分の検出限界の評価及び報告
	ISO 14701:2018	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - 酸化シリコン厚の測定
	ISO 16129:2018	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - X 線光電子分光計の日差性能の評価手順
	ISO 20903:2019	表面化学分析 - オージェ電子分光法及び X 線光電子分光法 - ピーク強度を測定する方法及び結果を報告するときに必要な情報
	ISO 10810:2019	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - 分析の指針
	ISO 19318:2021	表面化学分析 - X 線光電子分光法 - チャージ管理及びチャージ修正に用いる方法の報告
	ISO 17109:2022	表面化学分析 - 深さ分析 - 単層及び複層薄膜を使用する X 線光電子分光法、オージェ電子分光法及び二次イオン質量分析法スパッタ深さ分析におけるスパッタ率の測定法
	ISO 22581:2021	表面化学分析 - X 線光電子分光法サーベイスキャンからのほぼリアルタイムの情報 - 炭素含有化合物による表面汚染の特定と修正の規則
	ISO 4503:1978	超硬合金 - 蛍光 X 線による金属元素含有量の測定方法 - 溶融法
	ISO 4883:1978	超硬合金 - 蛍光 X 線による金属元素含有量の測定方法 - 溶解法
	ISO 14597:1997	石油製品 - パナジウム及びニッケルの定量 - 波長分散蛍光 X 線分光法
	ISO 13464:1998	再処理施設からの溶解槽溶液中のウラン及びプルトニウム同時定量 - K 吸収端と蛍光 X 線を組合せたスペクトロメトリ
	ISO 12980:2000	アルミニウム生産に使用するための炭質材料 - 電極用グリーンコークス及びか焼コークス - 蛍光 X 線法を使用する分析
	ISO 3497:2000	金属被覆 - 皮膜厚さ測定 - 蛍光 X 線式試験方法
	ISO 15597:2001	石油及び関連製品 - 塩素及び臭素の定量 - 波長分散形蛍光 X 線測定法
	ISO 8754:2003	石油製品 - 硫黄含有量の定量 - エネルギー分散蛍光 X 線分析法
	ISO 17331:2004	表面化学分析 - シリコンウェーハの基礎となる標準物質の表面からの元素の収集のための化学的方法及び全反射蛍光 X 線 (TXRF) 分光分析法によるその定量
	ISO 16795:2004	原子力 - 蛍光 X 線分光分析によるガドリニウム燃料ペレットの Gd203 含有量の測定
	ISO 14596:2007	石油製品 - 硫黄含有量の定量 - 波長分散蛍光 X 線分析法
XRF	ISO/TR 12389:2009	セメントの試験方法 - 試験計画の報告 - 蛍光 X 線による化学分析
	ISO 29581-2:2010 <sup>1)</sup>	セメント - 試験方法 - 第 2 部: 蛍光 X 線化学分析
	ISO 12677:2011	蛍光 X 線 (XRF) による耐火物の化学分析 - 溶解キャストビード法
	ISO 18227:2014	地盤環境 - 蛍光 X 線による元素組成の決定
	ISO 14706:2014	表面化学分析 - 全反射蛍光 X 線分光法によるシリコンウェーハの表面元素汚染の測定法
	ISO/TR 16043:2015	鉄鉱石 - 塩素含有量の定量 - 蛍光 X 線分光法
	ISO 23201:2015	主としてアルミニウム生産に用いられる酸化アルミニウム - 微量元素の定量 - 波長分散型蛍光 X 線分光分析法
	ISO/TS 16996:2015	固形バイオ燃料 - 蛍光 X 線による元素組成の定量
	ISO/TR 18231:2016	鉄鉱石 - 波長分散型蛍光 X 線分光分析装置 - 精度の求め方
	ISO 16169:2018	ISO 12677 蛍光 X 線 (XRF) による分析のための炭化ケイ素及び類似材料の調製 - 融解キャストビード法
	ISO 22863-4:2021	花火 - 特定の化学物質を測定するための試験方法 - 第 4 部: 蛍光 X 線分析 (XRF) による鉛及び鉛化合物の分析
	ISO 22940:2021	固体回収燃料 - 蛍光 X 線による元素組成の決定
	ISO 4443:2022	主にアルミニウムの製造に使用される氷晶石 - 元素の測定 - プレス粉末錠剤を使用した波長分散型蛍光 X 線分析法
	ISO 20341:2003	表面化学分析 - 二次イオン質量分析法 - 複数デルタ層基準材料を用いた深度分解能パラメタの推定方法
	ISO 23830:2008	表面化学分析 - 二次イオン質量分析 - 静的二次イオン質量分析における相対強度スケールの併行精度及び不変性
	ISO 14237:2010	表面化学分析 - 二次イオン質量分析法 - シリコン中に均一に添加されたボロンの原子濃度の定量方法
SIMS	ISO 12406:2010	表面化学分析 - 二次イオン質量分析法 - シリコン内のヒ素の深さ方向分析法
	ISO 20411:2018	表面化学分析 - 二次イオン質量分析法 - 単一イオン計数ダイナミック二次イオン質量分析における飽和強度のための接続方法
	ISO 22415:2019	表面化学分析 - 二次イオン質量分析法 - 有機物質のアルゴンクラスタスパッタによるデブスプロファイリングにおける取率を求める方法
	ISO 18114:2021	表面化学分析 - 二次イオン質量分析法 - イオン注入標準物質からの比感度の測定
	ISO 17109:2022	表面化学分析 - 深さ分析 - 単層及び複層薄膜を使用する X 線光電子分光法、オージェ電子分光法及び二次イオン質量分析法スパッタ深さ分析におけるスパッタ率の測定法
	ISO/TS 22933:2022	表面化学分析 - 二次イオン質量分析 - SIMS での質量分解能の測定方法
	ISO 17862:2022	表面化学分析 - 二次イオン質量分析法 - 単一イオン計数飛行時間型分析器の強度スケールの線形性



GROUP) のサイトを用いて調査を行っている。

表2より、EPMA・SEM・AES・XPS・XRF・SIMSに関するISO規格は数多く制定されている。分析法に関する標準化に加えて、具体的な試料の分析を対象とした標準化もされていることから、これらの分析法の重要性を感じることができる。また、日本の国家規格であるJIS規格においても、これらの分析法に関する標準化が整備されている。各分析法は化学部門での規格がされており、例として、EPMAではJIS K 0189:2013「マイクロビーム分析—電子プローブマイクロ分析—波長分散X線分光法のパラメータの決定方法」が記載されている。また、AESではJIS K 0165:2011「表面化学分析—汎用オージェ電子分光器による元素分析のためのエネルギー軸の校正方法」が記載されている。化学部門以外にも医療安全用具部門でのJIS T 0306:2002「金属系生体材料の不動態皮膚のX線光電子分光法(XPS)による状態分析」も規格として整備されている。これらのJIS規格はISO規格と対応しているものが多い。

一方で、LIBSやLA-ICP-MSに関するISO規格およびJIS規格は制定されていない(ICP-MSに関するISO規格(ISO 17294-1:2004)やJIS規格(JIS K 0133:2022)はある)。この理由として、レーザーアブレーション装置とICP-MS装置はそれぞれ別のメーカーが開発・販売しているため、分析法としての普及速度が遅いことが要因の1つと考えられる。図8は特許数の推移を示したグラフであり、代表例としてXRF・SIMS・EPMA・LIBS・LA-ICP-MSを示している。J Plat Pat(特許情報プラットフォーム)を用いて調査した。XRF・SIMS・EPMAの特許数は数百件以上あり、分析法自体の特許のみならず特定の試料に対する分析プロトコルに関する特許も数多くある。一方で、LIBSとLA-ICP-MSの特許数は他手法比較して非常に少ないことが分かる。装置メーカーがそれぞれ個別で販売していること以外にも、企業・大学での設置数や利用者数の少なさが要因として挙げられる。しかし近年では、分析原理の解明や定量精度の向上が数多く報告されており、分析性能が向上してきている。さらに、小規模ながら研究会(レーザーアブレーション分析研究会)も発足しており、産業界での注目度は高まりつつあり、導入を検討している企業数が多いと感じている。

今後は、材料の品質管理において従来よりも低濃度試料を対象とした元素分析や、環境試料や食品、生体試料中の極微量の元素分析も増加すると考えられる。こうした需要に対応するには高感度かつ迅速な分析法が必要であり、LIBSやLA-ICP-MSが最も有用な分析法であるた

め、これらの分析法の利用拡大が見込まれる。

#### 4. 標準物質

標準物質に関する国際規格としてISO Guide 30シリーズがある。ISO Guide 30:2015<sup>57)</sup>には「標準物質—選択した用語及び定義」、ISO Guide 31:2015<sup>58)</sup>には「標準物質—認証書、ラベル及び附属文書の内容」、ISO Guide 32:1997<sup>59)</sup>には「認証標準物質の分析化学における校正及び使用」、ISO Guide 33:2015<sup>60)</sup>には「標準物質—標準物質の使用の優良実践基準」、ISO Guide 34:2000<sup>61)</sup>には「標準物質生産者の資格に関する一般要求事項」、ISO Guide 35:2017<sup>62)</sup>には「標準物質—特性解析並びに均一性及び安定性の評価の手引」が記述されており、日本国内からも対応JISとしてJIS Q 0030シリーズが頒布されている。

標準物質は化学分析を目的として利用され、無機元素を対象とした固体試料の直接分析に利用されるのは主に組成標準物質である。組成標準物質の利用目的は様々ある。まずは装置の校正・性能評価である。標準物質を用いることで、信頼性のある装置感度の確認や再現性の評

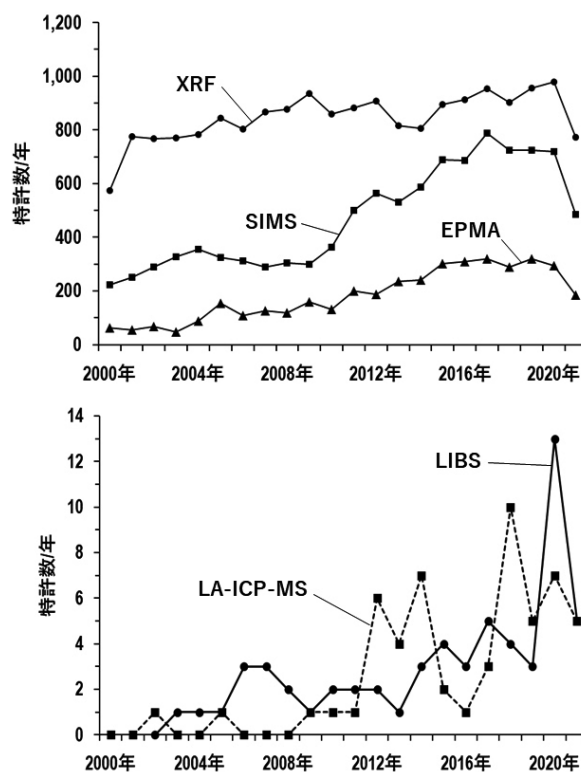


図8 特許数の推移

価を実施でき、装置の状態を確認することができる。また、標準物質は検量線の作製による分析対象試料中の元素濃度の値付けに利用される。一般的に、機器分析による定量分析は標準物質中の元素濃度を基準に算出するため、標準物質の存在は欠かせない。さらに、標準物質は分析者の熟練度の評価や機器分析法の妥当性確認にも使用される。各分析所の分析者の分析結果が認証値と一致することで、分析結果の信頼性確保と品質保証を確保することができる。このように、標準物質は品質保証や分析方法の標準化、新製品の開発などに必要不可欠である。

標準物質の種類は非常に多く、同種の標準物質においてもその種類は多岐に渡る。そのため、使用目的に最も適した標準物質を選定する必要がある。標準物質を使用する際にはいくつかの注意点がある。1つ目は分析対象試料の成分組成・形状に類似したものを選ぶ。組成が異なる場合、共存元素による影響を受け(マトリックス効果)、正確な定量結果が得られない可能性がある。2つ目は分析対象成分の予想含有量に近い標準物質を使用する。標準物質で作製した検量線の外挿範囲で行う定量は、分析精度・精確さを低下させるため、定量分析は検量線の内挿範囲で行う必要がある。その他にも、安定性・均質性・トレーサビリティの確保などに注意する。

標準物質の頒布機関は様々あり、日本国内では産業技術総合研究所の計量標準総合センター(National Metrology Institute of Japan : NMIJ)や地質調査総合センター(Geological Survey of Japan : GSJ)、国立環境研究所(National Institute for Environmental Studies : NIES)がある。海外機関の例として、アメリカ国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology : NIST)、ドイツ連邦材料試験研究所(Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung : BAM)、EUの標準物質計測研究所(Institute for Reference Materials and Measurements : IRMM)があり、その他の国・地域の機関からも多種多様な組成標準物質が頒布されている。以下からは、無機元素を認証項目として報告しており、かつ固体試料の直接分析技術に利用されている、もしくは利用できる可能性が高い標準物質を組成ごとに紹介する。

#### 4.1 鉄鋼標準物質

鉄鋼分野では、鉄に他の元素を添加させることで新たな特性を有する材料の開発・生産が行われている。現在の鉄鋼の種類は多種多様であり、鉄鋼の製造工程における製品管理や出荷時の品質保証において元素分析は重要とされている。鉄鋼標準物質は標準物質の中でも歴史が

古く、その種類も豊富かつディスク状・ブロック状・ロッド状など様々ある。

日本国内の鉄鋼標準物質の多くは日本鉄鋼連盟標準化センターから日本鉄鋼認証標準物質(Japan Iron and Steel Certified Reference Materials : JSS)として頒布されており、組成や元素濃度も多種多様である。2023年1月時点で化学分析用としては高純度鉄シリーズ5種類・炭素鋼シリーズ6種類・鋳鉄シリーズ3種類・低合金シリーズ6種類・強靱鋼シリーズ2種類・肌焼鋼シリーズ3種類・工具鋼シリーズ4種類・高速度鋼シリーズ5種類・ステンレス鋼シリーズ6種類・耐熱鋼シリーズ1種類・フェロアロイシリーズ4種類・鉄鉱石シリーズ10種類・高炉スラグシリーズ1種類が頒布されている。

単元素分析用の鉄鋼標準物質として、鉄鋼分析において定量が必要な成分、または装置校正など使用頻度が高い成分に着目した専用鋼シリーズも頒布されている。種類としては、微量炭素定量専用鋼6種類・炭素定量専用鋼5種類・硫黄定量専用鋼6種類・炭素硫黄定量専用鋼1種類・アルミニウム定量専用鋼2種類・ホウ素定量専用鋼1種類・窒素定量専用鋼4種類・微量酸素定量専用鋼2種類・酸素定量専用鋼6種類がある。また、鋼精練工程の製造管理に対応可能な機器分析用標準物質として、微量元素シリーズ8種類も製造されている。しかし、一部の標準物質はすでに在庫切れとなっている。その他、蛍光X線分析の励起吸収の補正係数を求めるための鉄基二元系合金14種類と鉄基三元系合金12種類の166個のディスク状標準物質もある。ただし、これらの標準物質は数が少なく貸し出し用となっている。

NISTからも鉄鋼標準物質が頒布されており、日本鉄鋼連盟標準化センター同様に種類も多岐に渡る。炭素鋼系をはじめ、低合金系、ステンレス系など合計で201種類頒布されている。NIST以外の国外機関も鉄鋼標準物質を頒布しており、BAS(イギリス)、BAM(ドイツ)、IRSID(フランス)、CMSI(中国)、EURONORM(ヨーロッパ)なども頒布している。

#### 4.2 非鉄金属標準物質

非鉄金属は鉄以外の金属および合金が対象である。例としてアルミニウムやニッケル、銅、亜鉛、鉛があり、地金や合金として産業利用がされている。非鉄金属材料は鉱石やリサイクル原料、地金からの採取が行われており、製品として問題なく利用するための品質管理や微量元素の含有量の分析による汚染の影響評価などが実施されている<sup>63)</sup>。産業の発展に伴い、非鉄金属は膨大な種類が生産され、用途に沿った材料の開発・管理のため

に、材料中の微量元素の正確な定量分析が求められている<sup>64)</sup>。

非鉄金属標準物質は様々な機関から生産・頒布されている。日本アルミニウム協会からはアルミニウム合金分析用標準物質として133種類、日本伸銅協会からは黄銅標準物質や青銅標準物質など17種類、日本チタン協会からはチタン標準物質として9種類が頒布されている。産業技術総合研究所計量標準総合センターからは、鉄-ニッケル合金標準物質 (NMIJ CRM 1001—1005-a) や鉄-クロム合金標準物質 (NMIJ CRM 1006—1010-a)、EPMA用ステンレス鋼 (NMIJ CRM 1017-a) などを頒布している。NISTからはアルミニウム合金や、コバルト合金、銅合金、鉛合金、ニッケル合金、チタン合金、亜鉛合金など合計166種類の非鉄金属標準物質が頒布されている。

#### 4.3 窯業用天然原料の標準物質

RoHS指令を受けて、部材や部品として使われるセラミックス材料中の有害金属元素を対象に元素分析が行われている。こうした背景から、セラミックスの原料中の元素分析を目的とした標準物質が生産されている。

窯業用天然原料の標準物質は種々の酸化物の認証値が報告されており、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が組成の大半を占め、その他の酸化物で数パーセントから数百 mg/kg 程度の認証値が報告されている。日本セラミックス協会から焼成ポーキサイト (JCRM R 301・JCRM R 303) やシリマイト (JCRM R 304)、タルク粉 (JCRM R 901・JCRM R 902・JCRM R 903) などが頒布されている。NISTからはセラミックス原料として用いる天然原料認証標準物質としてカリ長石やドロマイト質石灰などが頒布されている。カリ長石の認証標準物質である NIST SRM 70b ではアルミニウムが7.98%、ナトリウムが2.36%の認証値として報告されている。また、mg/kg オーダーとしてリンの790 mg/kg やバリウムの28.2 mg/kg が認証値として報告されている。

#### 4.4 耐火物標準物質

耐火物標準物質は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が組成の大半を占めており、その他の酸化物で数パーセント程度の認証値が報告されている。耐火物技術協会から蛍光X線分析用として粘土質耐火物第1種 (JRRM 101—110)・粘土質耐火物第2種 (JRRM 121—135)・珪石質耐火物第1種 (JRRM 201a-210)・珪石質耐火物第2種 (JRRM 221—232)・高アルミナ質耐火物第1種 (JRRM 301—310)・高アルミナ質耐火物第2種 (JRRM 321—332)・マグネシア質耐

火物 (JRRM 401—410)・クロム・マグネシア質耐火物 (JRRM 501—512)・ジルコン-ジルコニア質耐火物 (JRRM 601—610)・アルミナ-ジルコニア-シリカ質耐火物 (JRRM 701—710)・アルミナ-マグネシア質耐火物 (JRRM 801—810) が頒布されている。NISTからはアルミナ-シリカ系耐火物 (NIST SRM 76a など) が頒布されている。NIST SRM 76a は  $\text{SiO}_2$  が54.9%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が38.7%を占めており、その他の酸化物が数%と認証されている。

#### 4.5 ガラス標準物質

ガラスの表面状態および内部の化学組成や化学結合、結晶状態は、薄膜/界面の密着性や光学特性などの物性に影響を与える<sup>65)</sup>。また、表層の元素分布はガラスの処理方法により異なることが予想され、ガラス表層および全体で起こる様々な現象を理解するためには深さ方向分析などを定量的に評価することが求められている<sup>66)</sup>。

ガラス標準物質は日本セラミックス協会からホウケイ酸ガラス標準物質 (JCRM R 102) が頒布されている。 $\text{SiO}_2$  が80%以上を占め、その他の酸化物で数パーセントから数百 mg/kg 程度の認証値が報告されている。NISTからは微量元素分析用ガラス認証標準物質が4系列頒布されており、多くの元素で含有量がそれぞれ約400 mg/kg (NIST SRM 610・NIST SRM 611)、約40 mg/kg (NIST SRM 612・NIST SRM 613)、約1 mg/kg (NIST SRM 614)、約0.1 mg/kg (NIST SRM 616・NIST SRM 617) である。これらの標準物質の濃度は多くの研究者により報告されているため、信頼性・汎用性が高い標準物質である<sup>67)</sup>。

#### 4.6 セメント標準物質

セメントは石灰岩や粘土、各種産業の副産物あるいは廃棄物を原料として製造される。セメントにはセメント鉱物を形成する主成分のほかには有害金属元素なども微量ながら含まれており、近年では、コンクリートからの微量元素の溶出評価のために標準物質が求められている<sup>68)</sup>。

セメントの認証標準物質は  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  が組成の大半を占めており、その他の酸化物で数パーセント程度の認証値が報告されている。日本セメント協会から高炉セメント粉末 (JCA-CRM-2) やポルトランドセメント粉末 (JCA-CRM-3) が頒布されている。これらの認証標準物質以外にも、セメント協会から化学分析用1種類 (211S) とXRF分析用として3種類 (JCA-RM-601B・JCA-RM-611・JCA-RM-613) の標準物質も頒布されてい

る。NISTからは蛍光X線分析や化学分析用のセメント認証標準物質として、ポルトランドセメント粉末40種類(NIST SRM 634aやNIST SRM 634a 1880a)、アルミン酸カルシウムセメント粉末4種類(NIST SRM 1882aなど)などが頒布されている。

#### 4.7 樹脂標準物質(有害金属分析用)

プラスチックなどの樹脂材料には製造過程において酸化防止剤や難燃剤などの添加剤が加えられており、有害な添加剤および金属元素<sup>69)</sup>も含まれている。そのため、2003年に制定されたRoHS指令により、樹脂中の有害成分の分析の需要が急速に増加し、有害金属分析用の樹脂標準物質の開発と頒布が行われるようになった。RoHS指令の対象となっている元素は、カドミウム・鉛・六価クロム・水銀である。また、対象となる電子・電気機器製品の品目が膨大であるため、一次スクリーニング分析として、蛍光X線分析が広く用いられている。そのため、蛍光X線用の標準物質の種類が多いのが現状である。

産業技術総合研究所からは、重金属分析用ABS樹脂ディスクとしてNMIJ CRM 8105-a(カドミウム・クロム・鉛)やNMIJ CRM 8115-a(カドミウム・クロム・水銀・鉛)、重金属分析用ABS樹脂ペレットとしてNMIJ CRM 8112-a(カドミウム・クロム・水銀・鉛)が頒布されており、濃度は数十mg/kgから数百mg/kgである。日本分析化学会からは、カドミウム・クロム・鉛の含有量を保証したポリエステル標準物質JSAC 0611—0615やカドミウム・クロム・水銀・鉛を保証したJSAC 0601-2・JSAC 0602-2・JSAC 0631・JSAC 0632が頒布されている。また、水銀を保証したJSAC 0621—0625や臭素を保証したJSAC 0651—0655も頒布されている。IRMMでは、1993年にカドミウム含有量を保証した4種のポリエチレン標準物質(VDA 001—004)を頒布し、2001年にひ素・臭素・カドミウム・塩素・水銀・りん・硫黄の含有量を保証した2種のポリエチレン標準物質(BCR-680・BCR-681)を頒布した。BCR-680・BCR-681は2004年にERM-EC 680・ERM-EC 681と名称を変更し、新ロットとしてアンチモン・スズ・亜鉛を含有したERM-EC 680k・ERM-EC 681kを頒布している。

#### 4.8 岩石標準物質・鉱物標準物質

岩石や鉱物中の元素に関する情報は、岩石・鉱物の生成過程や生成環境、現在に至るまでの履歴情報などを提供し、元素情報は地球史の解明に重要である<sup>70),71)</sup>。宇宙・地球化学研究において、元素濃度や元素比、同位体比などの情報の取得が必須であり、定量的評価を行うために

も岩石・鉱物の標準物質は必要不可欠である。分析に際して、岩石・鉱物は特有のマトリックス組成であり、特に鉱物はいくつかの元素が濃集した特殊な組成を有しているため、高精度な分析には注意が必要である。そのため、信頼性ある結果の取得には分析対象試料とマトリックスが類似した標準物質が必要不可欠である。

岩石標準物質は1949年に米国地質調査所(USGS)によってW-1(輝緑岩)、G-1(花崗岩)が世界初で作製され、世界各地の実験室で共同分析が行われた。その後、カナダ(CANMET)や中国(GBW)、日本(GSJ)などで岩石標準物質が作製され、1970年代以降に作製数が急増した。現在では岩石標準物質の数は数百以上あり、種類として安山岩・花崗岩・橄欖岩・頁岩・玄武岩・石灰岩・閃長岩・流紋岩などがある。分析対象試料と可能な限り組成が類似した岩石標準物質を用いるべきであるが、通常の組成の岩石同士であれば相互に岩石標準物質として用いることができる。

鉱物標準物質は、地球化学研究以外にも精錬所・工場における鉱石の品位評価などで用いられる。鉱物標準物質は数百以上あり亜鉛鉱石・ウラン鉱石・金鉱石・クロム鉱石・ジルコン・長石・銅鉱石・鉄鉱石などがある。鉱物標準物質はNIST(アメリカ)、CANMET(カナダ)、GBW(中国)、BCS(イギリス)、南アフリカ(MINTEK)が主に整備している。日本でも産業技術総合研究所地質情報研究部門(GSJ)が製造している。

化学組成の例としてUSGSが頒布している玄武岩標準物質BCR-2を示す。BCR-2の化学組成として最も多いSiO<sub>2</sub>で54.1%であり、次いでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が13.5%、その他の酸化物を合わせて80%を占めている。バリウム・クロム・水銀・モリブデン・鉛・ウランなど20元素が数十mg/kgから数百mg/kgの濃度で報告されている。

#### 4.9 底質標準物質

底質は水環境での物質循環に関する分析対象試料であり、周囲に存在する天然物質や汚染物質が蓄積するため、環境情報の取得や汚染物質による生物への影響評価で利用されている。底質標準物質の選択の際には、分析対象の底質が海底質か淡水底質かの種別や濃度範囲などを注意する必要がある。

底質標準物質は、国内からは産業技術総合研究所から頒布されている湖底質(NMIJ CRM 7303-a)と国立環境研究所から頒布されている湖底質(NIES CRM No. 31)がある。どちらの標準物質も10種類以上の元素で認証値が報告されている。NISTからは河川底質(NIST SRM 8704)や河口域底質(NIST SRM 1646a)、湖底質

(NIST SRM 4354), 海底質 (NIST SRM 2702) が頒布されている。

#### 4.10 土壤標準物質

土壤は地殻表面を覆っている物質である。有害金属元素による土壤の汚染は河川や大気、食の汚染につながり、最後には人類に影響を及ぼす。有害金属元素の汚染の度合いを把握し、規制の策定および健全な産業の発展を促すためにも正確なデータが必要であり、信頼性高いデータ解析のためには標準物質が求められる。

土壤の化学組成は土壤を構成する岩石や鉱物の種類に依存し、その化学組成は多種多様である。また、土壤中の微量元素分析では煩雑な前処理や分析に技術を要することなどから、公定法などの標準化された方法に沿って分析した場合でも正確な分析値が得られない場合がある。そのため、分析方法の妥当性確認や分析値の信頼性を担保するためには、分析対象土壤と性質が類似している土壤標準物質が必要である。

日本分析化学会から褐色森林土の標準物質 (JSAC 0401) が頒布されている。金属成分分析用の土壤標準物質であり、カドミウム・鉛・クロム・ヒ素・セレン・ベリリウム・銅・亜鉛・ニッケル・マンガン・バナジウムの11成分の含有率とカドミウム・ベリリウム・銅・亜鉛・ニッケル・マンガンの6成分の溶出濃度を認証している。また、同じく褐色森林土の標準物質としてJSAC 0461・JSAC 0462・JSAC 0463・JSAC 0464・JSAC 0465・JSAC 0466が頒布されており、段階的に添加されたカドミウム・鉛・クロム・ヒ素・水銀・セレンの含有量が認証されている。これらの土壤標準物質は湿式分析の妥当性確認に加え、蛍光X線分析での検量線作成に利用できる。NISTからは微量元素の濃度を認証している標準物質として14種類 (NIST SRM 2700やNIST SRM 2586など) あり、いずれもmg/kgオーダーで各種元素濃度が認証されている。

#### 4.11 食品標準物質

近年、食品の産地偽装問題や農薬・添加物のヒトへの影響が話題となっており、「食の安全」に対する関心が高まっている。食品の分析項目として、栄養成分であるタンパク質・脂質・ビタミン類・ミネラル類・アミノ酸類・食物繊維のほか、有害成分である重金属類・食品添加物・微生物・抗生物質などがある。特に重金属類に関しては、公害問題を起点とした規制等の整備により有害金属元素の濃度や化学形態分析が行われている。

世界各国で微量元素分析用の食品標準物質が生産・頒

布されており、種類として穀類・豆類・野菜類・魚貝類・肉類・乳類など様々ある。日本国内では産業技術総合研究所から白米粉末 (NMIJ CRM 7501-a・NMIJ CRM 7502-a) やタラ魚肉粉末 (NMIJ CRM 7402-a) が頒布されている。また、国立環境研究所からは玄米粉末 (NIES CRM No. 10-d) や日本の食事 (NIES CRM No. 27) が頒布されており、日本人の食生活になじみ深い穀類を中心とした標準物質が頒布されている。国外の機関からは、NISTから小麦粉 (NIST SRM 1567a) や牛の肝臓 (NIST SRM 1577b) など17種類、IRMMからは脱脂粉乳 (BCR CRM 063R) や豚の腎臓 (BCR CRM 186) など13種類が頒布されている。各地域に沿った食品標準物質が生産・頒布されている傾向がある。

#### 4.12 生体標準物質

生体標準物質は、動物由来の血液・尿・臓器・頭髮や魚貝類に由来する魚肉・臓器などから調製されている。使用用途として、食品分野での栄養素分析や環境分野での有害金属元素分析、医用分野での臨床検査などで利用されている。

例として、血液の標準物質にはウシ血液 (ERM-CE 194・ERM-CE 195・ERM-CE 196)、ヒト血液 (BCR-634・BCR-635・BCR-636) などがある。カドミウムや鉛の濃度が段階的に認証されており、凍結乾燥粉末の状態での頒布されている。解凍もしくは純水添加による液状状態での保存安定性は保証されていないため、速やかな使用が必要である。また、尿標準物質も凍結乾燥粉末の状態での頒布されているが、液状にした際の保存安定性は保証されていない。ヒト尿標準物質にはNIST SRM 2670aやNIST SRM 2672aがある。これらの標準物質中には $\mu\text{g/L}$ オーダーでのカドミウムや鉛の濃度が認証されている。

#### 4.13 組成標準物質の頒布数

図9は本稿で紹介した各組成標準物質の頒布数を示している。海外機関のデータはNISTとBAMとIRMMの合計値としており、日本国内のデータはRminfoを参考としている。産業で利用される鉄鋼・非鉄金属・無機材料 (窯業用原料・耐火物・ガラス・セメントの合計) の頒布数は国内外ともに多いことが分かる。新規材料の開発・生産は古くから行われており、材料の発展に伴い分析も頻繁に行われてきた。また、材料の品質管理に求められる濃度範囲はパーセントから数mg/kgであり、現在利用される装置の分析可能な濃度である。こうした理由から、材料系の組成標準物質の頒布数は多いと考え

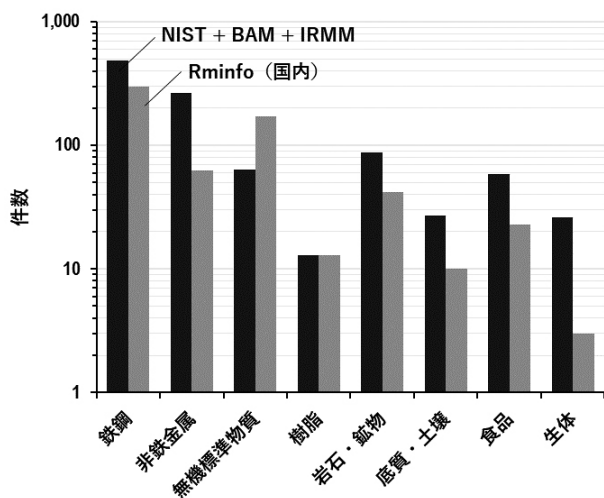


図9 国内外における各組成標準物質の頒布数

られる。

樹脂標準物質はRoHS指令のような有害金属元素に関する規制を皮切りに頒布数が増加している。また、規制濃度も数百 mg/kg オーダーであるため、現状の装置で測定が可能である。一方で、底質・土壌や食品、生体標準物質の頒布数は、産業で利用される標準物質と比較して少ないことが分かる。これらの試料は含有量が数 mg/kg もしくはそれ以下の極微量な元素を取り扱う場合が多く、従来の固体試料直接分析法では対応が難しいことが要因として推測できる。また、環境試料・食品の分析は溶液化処理をしたのちに高感度な分析法である ICP-MS などで分析を行うが、前処理の煩雑さの問題などから量産は困難であることも、標準物質の頒布数の少なさに影響していると考えられる。

## 5. 固体試料直接分析法の展望

現在、無機元素を対象とした固体試料の直接分析技術は様々ある。分析対象物は、産業界での需要が高い鉄鋼や非鉄金属、それ以外の無機材料に加え、環境試料・食品など多種多様である。また、分析ニーズの拡大に伴い、分析法の信頼性確保に必要な不可欠な標準物質の開発・生産も行われていることがわかる。本節では、調査研究を踏まえた固体試料直接分析の課題と今後についてまとめる。

### 5.1 今後求められる分析法

図10は本稿で紹介した各分析法の分析領域と検出下限の関係を示している。SEM/TEM-EDXやAES、

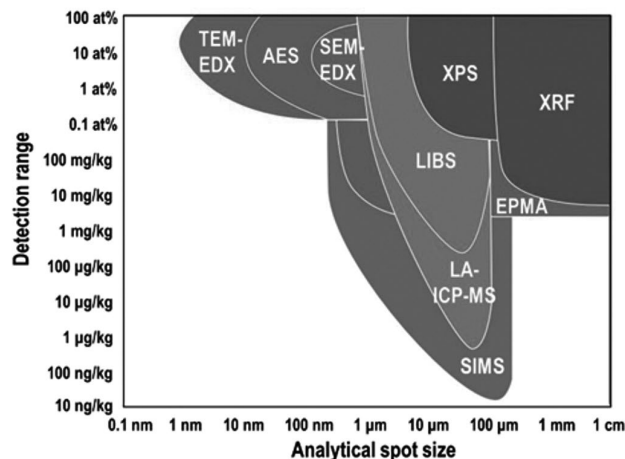


図10 分析領域と検出下限の関係 (元素検出感度は元素により異なる)

XPS、EPMAは材料分野における不純物分析や構造解析に加えて、岩石・鉱物中の元素分析などにも利用されており、多くの企業・研究所で導入されている。XRFの普及率も高く、有害金属元素のスクリーニング分析などで非常に有用な分析法である。しかし、これらの分析法は検出下限値が数十 mg/kg であるため、半導体分野での不純物分析や環境試料・食品中の有害金属元素分析で求められている μg/kg オーダーの濃度に対して信頼性の高い分析を行うには難しい。さらに、近年では医薬品中の金属不純物に関するガイドライン (ICH ガイドライン (ICH Q3D)) も制定されており、医薬品中の μg/kg オーダーでの元素分析が必要とされている。そのため、今後はより高感度な装置の実用化が求められる。

従来、極微量濃度の元素分析を行うには ICP-MS などの高感度な分析法が適用されているが、分析に際して試料の溶液化処理が必須であった。溶液化処理には酸などの薬品を多量に使用するために実験者に危険がおよぶ可能性があることに加え、汚染や損失に十分に配慮した操作といった熟練した知識・スキルが求められる。なにより時間・費用を要してしまう。また、測定に際して溶液分析では希釈を行うため、極微量な元素を分析対象としている場合には、検出が困難になってしまう可能性があった。このため、液処理を必要とする元素分析法は迅速性の欠如や定量値の信頼性の担保に課題がある。今後は高感度な直接分析技術が無機元素分析において重要となる。

### 5.2 LA-ICP-MSの課題と技術開発

本稿で紹介した分析法の中で、LA-ICP-MSは含有量

が数  $\mu\text{g}/\text{kg}$  程度でも検出可能な高感度な分析法であり、また大気圧下で分析できることから迅速分析が可能である。LA-ICP-MS は材料や環境試料の直接分析技術として有望であり、産業界においても注目度が高まりつつある分析法である。本項では今後のさらなる発展が期待できる LA-ICP-MS に着目し、現状の定量分析の課題と将来展望を紹介する。

LA-ICP-MS の簡単な分析原理は先に述べたとおりであるが、LA-ICP-MS で信頼性を担保した定量値を得るためには、レーザーアブレーション特有の現象を正確に把握して分析に臨む必要がある。レーザーアブレーションにより生成されたエアロゾルの元素組成は固体試料とは異なる元素組成を有することがある<sup>72)</sup>。これは元素分別効果と呼ばれ、定量分析の系統誤差の要因となる<sup>73)-75)</sup>。そのため、LA-ICP-MS による定量分析を行う際には、レーザーアブレーション時の元素分別効果の影響を考慮したレーザー条件・最適な標準物質の選択が重要である。元素分別の程度は、元素の揮発性・結合の強さといった物理化学的性質に加え、レーザー波長・パルス幅・レーザー光のエネルギー密度（フルエンス）に依存するため、元素分別効果を最低限に抑えた分析条件の決定が必要である。分析対象試料と標準物質の化学組成が同じもしくは類似していれば元素分別効果の度合いも同程度となるため、適切な標準物質を用いることが望ましい。

定量結果に生じる系統誤差は、分析対象試料と標準物質の化学組成・物性の違いの程度に応じて数%から100%以上となってしまふ。一般的には内標準法による定量分析が実施されており、適切な内標準元素を用いた内標準補正を行うことで、ある程度は系統誤差を低減できる。このように、LA-ICP-MS による定量結果の信頼性は標準物質に依存するといっても過言ではない。すでに紹介したように、現在では様々な標準物質が頒布されており、最適な標準物質を入手できれば高精度・高精度な分析が達成できる。しかし、組成・物性が同じかつトレーサビリティが保証されている固体標準物質を入手することは難しい。また、今後はより組成が複雑な材料や環境試料の分析の需要が高まると推測でき、試料毎に最適な標準物質の開発・生産・維持を継続して行うことは、労力・時間・費用などを考慮すると困難であり現実的ではない。そのため、最適な標準物質を使用しない場合においても、信頼性のある定量値を提供する方法の確立が重要であると考えられる。

標準添加法は化学組成を揃えることで複雑なマトリックスの試料でも高精度・高精度な定量分析を実現する方

法として用いられている。溶液分析の場合では一般的に用いられる方法であるが、固体分析の場合では固体試料の混合が容易ではないため、LA-ICP-MS による標準添加法の適用は困難であった。しかし、近年ガルバノ光学系を搭載したレーザーアブレーション装置が開発されたことで、LA-ICP-MS での標準添加法が可能となった。図 11 にガルバノ光学系を用いたレーザーアブレーション装置の概要図を示す。ガルバノ光学系搭載装置はレーザー光の繰返し周波数が 1 kHz 以上（最大 60 kHz の装置も市販されている）の高繰返し周波数であることに加え、ガルバノミラーを高速で動かすことで複数の試料をほぼ同時にレーザーアブレーションすることができるため、アブレーション後のエアロゾルを混合することが可能となった<sup>76),77)</sup>。ガルバノ光学系を用いることで、分析対象試料・標準物質・希釈用の物質（例えばガラス）を任意の割合で混合し、LA-ICP-MS による標準添加法を実現している。この方法により、分析対象試料と標準物質の組成が異なる場合でも、定量分析の信頼性を向上させることができる。このように、LA-ICP-MS においても標準添加法を用いることで、最適な標準物質を保有していない場合でも精確な定量分析を達成できる。しかし、ガルバノ光学系を搭載したレーザーアブレーション装置が必要であることに加え、照射方法の最適化にある程度知識・経験を要するなど依然として課題は多い。こうした背景から、新製品の普及や高度化を行いつつも、従来のレーザーアブレーション装置を使用し、かつ最適

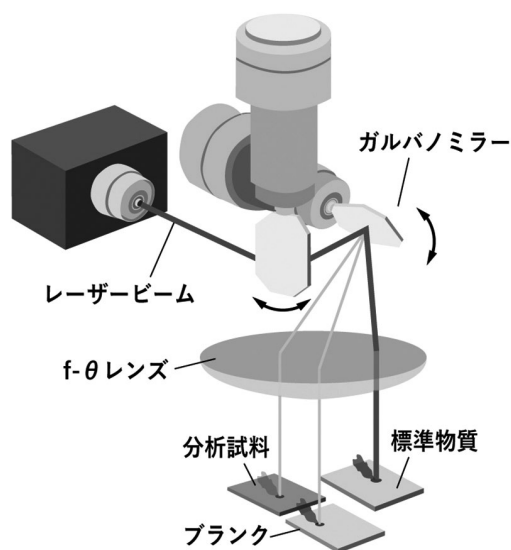


図 11 ガルバノ光学系を用いたレーザーアブレーション装置の概要図

な標準物質の入手が困難な場合でも信頼性のある定量結果を提供できる分析プロトコルの確立が急務である。そのためには、元素分別効果を低減したレーザー条件の検討や汎用的な装置の開発、さらには標準物質の化学組成に依存しないような定量法の確立が必要である。

## 6. まとめ

本稿では、無機元素を対象とした固体試料直接分析法と、組成標準物質の現状について述べた。すでに様々な分析法が開発されており、多くの企業・研究所で利用されている。標準物質も需要に合わせて各種開発・生産されており、幅広く普及していることから固体試料直接分析の重要性が十分に認知されていることが分かる。分析者の目的に合わせた分析法を選択し、最適な条件・最適な標準物質を使用することで信頼性を担保した定量結果を取得することが可能である。

しかし、極微量の元素分析では依然として溶液化処理が必要なケースがあるが、分析者によっては結果が異なる可能性が生じてしまう。定量値の信頼性確保および分析者の安全性確保や時間・費用の面の課題から、直接分析技術が望まれている。極微量の場合でも分析可能な手法としてLA-ICP-MSが注目されており、今後はLA-ICP-MSがますます重要な分析法になると予想される。LA-ICP-MSによる定量分析の確立は、新規材料の品質管理や環境保全、食の安全に繋げることができ、多くの研究分野の発展への貢献を期待できる。

## 謝辞

本調査研究に関してご指導とご助言を賜った成川知弘グループ長ならびにご助言を賜った物質計測標準研究部門環境標準研究グループの皆様、無機標準研究グループの大畑昌輝グループ長に感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 猪熊康夫. 第19回白石記念講座, 日本鉄鋼協会, 15 (1990).
- 2) 相本道宏. *ぶんせき*, 8, 320 (2016).
- 3) 嵯峨幸一郎, 岩元勇人. *材料の科学と工学*, 2, 56 (2019).
- 4) モハマッド B. シャバニー. *ぶんせき*, 8, 423 (2012).
- 5) G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, and A. Catalano. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17, 3782 (2020).
- 6) A. Wani, A. Ara, J. A. Usami. *Interdiscip Toxicol*, 8, 55 (2015).
- 7) R. A. Bernhoft. *J. Environ. Public Health*, Article ID 460508 (2012).
- 8) Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (2002).
- 9) 須藤和冬. *ぶんせき*, 9, 482 (2012).
- 10) 岡井貴司. *ぶんせき*, 8, 416 (2012).
- 11) 川田哲. *ぶんせき*, 10, 540 (2012).
- 12) 中里哲也. *ぶんせき*, 7, 352 (2012).
- 13) 木村和彦. *ぶんせき*, 1, 22 (2015).
- 14) 市川恵一郎, 庵下高宏. *ぶんせき*, 12, 547 (2019).
- 15) 松本健. *ぶんせき*, 2, 60 (2002).
- 16) J. González, C. Liu, X. Mao, R.E. Russo. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 1165 (2004).
- 17) 板前浩, 林広司. *顕微鏡*, 50, 61 (2015).
- 18) D. Mori, and K. Yamada. *J. Adv. Concr*; 5, 285 (2007).
- 19) V. G. Batanova, A. V. Sobolev, and V. Magnin. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 304 012001 (2018).
- 20) 副島啓義. 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社 (1987).
- 21) 日本表面化学会編: 電子プローブ・マイクロアナライザー, 丸善 (1998).
- 22) 三島光晴, 山下俊介. *ぶんせき*, 6, 337 (2013).
- 23) 乙部博英. *ぶんせき*, 11, 520 (2017).
- 24) 橋本哲, 永富隆清, 木村隆. *Journal of Surface Analysis*, 12, 405 (2005).
- 25) 永富隆清, 荻原俊弥, 田沼繁夫. *ぶんせき*, 11, 671 (2013).
- 26) 八田珠郎, 根本清子, 町田雅武. *ぶんせき*, 9, 523 (2013).
- 27) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg. *Nova Acta Regiae Soc. Sci.* 282 (1967).
- 28) 石田英之, 吉川正信, 中川善嗣, 宮田洋明, 加連明也, 萬尚樹. 表面化学, 日本分析化学会編, 共立出版, 182 (2011).
- 29) 山梨眞生, 山内葵, 辻幸一. *ぶんせき*, 4, 146 (2019).
- 30) 中井泉 編集, 蛍光X線分析の実際 第2版, 朝倉書店 (2005).
- 31) 辻幸一, 村松康司 編著, X線分光法, 講談社 (2018).
- 32) 柳瀬和也, 松崎真弓, 澤村大地, 中村和之, 森岡健治, 中井泉, 分析化学, 64, 371 (2015).



- 33) A. Ide-Ektessabi. Applications of Synchrotron Radiation in Cell Micro Biology and Medicine, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007).
- 34) P. J. Parsons, and K. G. McIntosh. *Powder Diff.* 25, 175 (2010).
- 35) 遠山恵夫, S. Piorek. X線分析の進歩, 40, 1 (2009).
- 36) 比屋根肇. *ぶんせき*, 9, 352 (2016).
- 37) 牛久保孝行. *ぶんせき*, 10, 390 (2016).
- 38) D. S. McPhail. *J. Mater.*, 41, 873 (2006).
- 39) S. Messenger, L. P. Keller, F. J. Stadermann, R. M. Walker, and E. Zinner. *Science*, 300, 105 (2003).
- 40) Y. Sano, K. Shirai, N. Takahata, T. Hirata, and N. C. Sturchio. *Anal. Sci.*, 21, 1091 (2005).
- 41) S. Chandra, D. R. Smith, and G. H. Morrison. *Anal. Chem.*, 72, 104 (2000).
- 42) 今宿晋. *ぶんせき*, 6, 243 (2019).
- 43) 中江俊喜. *ぶんせき*, 10, 455 (2019).
- 44) 柏倉俊介. *光学*, 48, 31 (2019).
- 45) B. Campanella, E. Grifoni, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, F. Sorrentino, V. Palleschi. *Spectrochim. Acta Part B*, 134, 52 (2017).
- 46) M. C. McCanta, P. A. Dobosh, M. D. Dyar, H. E. Newsom. *Planet*, 81, 48 (2013).
- 47) 若井田育夫, 大場弘則, 宮部昌文, 赤岡克昭, 大場正規, 田村浩司, 佐伯盛久. *光学*, 48, 13 (2019).
- 48) A. Bolshakov, J. Yoo, C. Liu, J. Plumer, R. Russo. *Appl. Opt.*, 49, C132 (2010).
- 49) S. Piorek. Edited by P. J. Potts, M. West, RSC Publishing, 98 (2008).
- 50) J. Rakovsky, P. Cermak, O. Musset, P. Veisá. *Spectrochim. Acta Part B*, 101, 269 (2014), 51)
- 51) 平田岳史, 坂田周平, 藤本万寿人. *ぶんせき*, 1, 9 (2016).
- 52) 平田岳史, 榎納好岐, 山下修司. *ぶんせき*, 8, 334 (2019).
- 53) N. Miliszkiewicz, S. Walas, and A. Tobiasz. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, 327 (2015).
- 54) J. Dobrowolska, M. Dehnhardt, A. Matusch, M. Zoriy, N. P. Gallagher, P. Koscielniak, K. Zilles, and J. S. Becker. *Talanta*, 74, 717 (2008).
- 55) J. S. Fehrenbacher, H. J. Spero, A. D. Russell, L. Vetter, and S. Eggins. *Chem. Geol.*, 2, 407 (2015).
- 56) J. R. Chirinos, D. D. Oropeza, J. J. Gonzalez, H. Hou, M. Morey, V. Zorba, and R. E. Russo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 1292 (2014).
- 57) ISO Guide 30:2015 Reference materials — Selected terms and definitions
- 58) ISO Guide 31:2015 Reference materials — Contents of certificates, labels and accompanying documentation
- 59) ISO Guide 32:1997 Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials
- 60) ISO Guide 33:2015 Reference materials — Good practice in using reference materials
- 61) ISO Guide 34:2000 General requirements for the competence of reference material producers
- 62) ISO Guide 35:2017 Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
- 63) 富岡賢一, 林部豊. *ぶんせき*, 3, 78 (2020).
- 64) 市川恵一郎, 庵下高宏. *ぶんせき*, 12, 547 (2019).
- 65) C. Sakai. *NEW GLASS*, 27, 20 (2012).
- 66) 鈴木俊夫, 関根朋美, 小林大介, 山本雄一. *Res. Reports Asahi Glass Co., Ltd.*, 63, 11 (2013).
- 67) K. P. Jochum, U. Weis, B. Stoll, D. Kuzmin, Q. Yang, I. Raczek, D. E. Jacob, A. Stracke, K. Birbaum, D. A. Frick, D. Günther, and J. Enzweiler. *Geostand Geoanal Res.*, 35 397 (2011).
- 68) 宇賀神尊信. *コンクリート工学*, 39, 14 (2001).
- 69) E. L. Teuten, J. M. Saquing, D. R. U. Knappe, M. A. Barlaz, S. Jonsson, A. Bjorn, S. J. Rowland, R. C. Thompson, T. S. Galloway, R. Yamashita, D. Ochi, Y. Watanuki, C. Moore, H. V. Pham, T. S. Tana, M. Prudente, R. Boonyatumanond, M. P. Zakaria, K. Akkhavong, Y. Ogata, H. Hirai, S. Iwasa, K. Mizukawa, Y. Hagino, A. Imamura, M. Saha, and H. Takada. *Philos. Trans. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci.*, 364, 2027 (2009).
- 70) 小川勇二郎, 谷口英嗣. *地学雑誌*, 98, 118 (1989).
- 71) 中井泉. *岩石鉱物化学*, 32, 128 (2003).
- 72) P. Arrowsmith. *Anal. Chem.*, 59, 1437 (1987).
- 73) T. Hirata, R. W. Nesbitt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2491 (1995).
- 74) H. R. Kuhn, D. Günther. *Anal. Chem.*, 75, 747 (2003).
- 75) R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, V. Zorba, J. Yoo. *Anal. Chem.*, 85, 6162 (2013).
- 76) B. Fernandez, F. Claverie, C. Pecheyran, J. Alexis, O. F. X. Donard. *Anal. Chem.*, 80, 6981 (2008).
- 77) Y. Makino, Y. Kuroki, and T. Hirata. *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 1794 (2019).

