

# 環境分析用底質標準物質の開発

*Sediment Certified Reference Materials for Environmental Analysis*

独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 無機分析科 環境標準研究室 高津 章子  
AKIKO TAKATSU

*National Metrology Institute of Japan,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*

## 1. はじめに

環境分野で分析される試料は、大気、水、土壌、植物、動物試料など種類が多く、多くの場合複雑な組成を持っている。分析対象とする物質も、重金属のような元素をはじめ、有機金属、種々の有機汚染物質など今や非常に多岐にわたる上、近年の内分泌かく乱化学物質（環境ホルモン）問題に代表されるように、より低濃度の測定が必要とされている。このように日に日に難しい分析が要求される環境分析において、得られた結果すなわち分析値の信頼性の評価が従来にも増して重要である。また、分析値の国際的な相互承認の流れの中、試験所認定制度などにおいて、試験結果の共通化が求められている。このような中で標準物質の果たす役割はますます大きくなりつつある。

環境分析用組成標準物質は、環境分析で用いられる試料に類似したマトリックス中の成分濃度を認証した標準物質であり、分析法のバリデーションや精度管理に用いられる。通常環境分析で扱う試料は、土壌、底質など複雑なマトリックスを有しており、マトリックス効果や妨害など分析上の問題が生ずる場合が多々ある。また、分析機器で測定するためには、その前段階として分解・抽出といった試料処理が必要である場合が多く、この前処理段階の操作の良し悪しが、結果に大きく影響することがしばしば起こる。組成標準物質を用いることは、このような前処理を含めた分析方法の評価に直接的かつ有効な手段である。また、環境分析では、より簡便に高感度に分析を行うといった観点からの極微量分析法に対するアプローチも多々見られ、このような新しい分析法の開発においても、標準物質は分析法の評価や従来までの分析法によるデータとの

互換性の確保という観点から、非常に有効なものである。

産業技術総合研究所（産総研）では、設立と同時に計量標準総合センター（NMIJ；以下NMIJと略す）を発足させ、環境分析用組成標準物質の開発にも取り組むことになった。ここでは、産総研において最近開発した底質標準物質を中心に、環境分析用組成標準物質開発の取り組みについて紹介する。

## 2. 標準物質

標準物質に関しては、ISO/REMCO（国際標準化機構標準物質委員会）が、ガイド類を策定しており、それらを翻訳したものがJIS Qシリーズとして制定されている。標準物質（RM）の定義として、JIS Q 0030:1997（ISO Guide 30:1992）「標準物質に関連して用いられる用語および定義」によれば、「測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与することに用いるために一つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料又は物質」とある。また、認証標準物質（CRM）は、「認証書の付いた標準物質で、一つ以上の特性値がその特性を表す単位を正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認証値にはある表記された信頼水準での不確かさが付いているもの」とされている。

標準物質の満たすべき要件としては、以下のような項目があげられる。

- ・ 認証値が確定し、その不確かさが明示されている。
- ・ 認証方法が明示されている。
- ・ 均質である。
- ・ 使用目的が明示されている。

- ・品質の変化が少ない(安定)。
- ・有効期限が明示されている。
- ・使用する際の注意事項が示されている。

環境分析で用いられる標準物質の中には、キャリブレーション用の標準ガス、標準液や純度を保証した試薬といったものから、岩石や金属、生体・環境試料といったマトリックス中の物質の濃度を保証したものまで、また、形態もガス、溶液、固体と様々なものが含まれる。

これら標準物質の使用目的は大きく次の2つに分けることができる。

(1) 分析・計測機器の校正

(2) 分析・計測方法の評価

このうち(1)は分析機器や計測器が与える信号を濃度に変換することが目的であり、こうした用途に用いられる標準物質として、計量法トレーサビリティ制度に基づいて供給される標準ガス、標準液(金属標準液、非金属イオン標準液、pH標準液、有機標準液)がある。また、(2)の目的には、実際の分析試料と化学組成の似た「組成標準物質」を用いることが有効である。従って、「組成標準物質」には同じ分析対象に対して種々のマトリックスや濃度レベルのものがある。

### 3. 標準物質をめぐる国際動向

メートル条約に基づく計量標準分野の新たな国際動向として、加盟国の間で「国家計量標準と国家計量標準研究所の発行する校正証明書の相互承認取り決め」(グローバルMRA (Mutual Recognition Arrangement))により、各国の国家計量標準の同等性を確認しあい、各計量機関が発行する校正証明書を相互に受け入れることを目指した活動が展開されている。このためには、主要な物質量の国際比較を実施して参加機関の技術能力と測定結果の同等性を確認すること、およびその機関において品質システムが整備されていることが求められる。さらに、これらの結果は、国際度量衡局(BIPM)の国際データベース(KCDB: Key Comparison Database)として登録し、公開することにより国際的な活用をはかることが進められている。

化学分野に関しては、1993年に国際度量衡委員会/物質質量諮問委員会(CIPM/CCQM)が創設され、CCQMの活動の一環として数多くの各国標準研究所間の各種マトリックス中微量物質の測定値について国際比較が

行われ、国際整合化の取り組みがなされている。また、標準物質についても国際相互承認を行い、物質質量における計量標準と同様にデータベースとして登録され、公開されている。ここでは、各国の標準研究所(又は標準研究所によって指名された機関)が自身の技術能力について国際比較により測定能力(標準物質の値付け能力)およびその結果の同等性を示し、その能力によって値付けされた標準物質の内容(認証値)を登録し、相互承認する。NMIJは、日本における国家標準研究所という立場から、これらの活動に積極的に参加すると共に、国際相互承認されうる標準物質の開発・供給を目指している。

### 4. NMIJ環境組成標準物質の開発の流れと値付け方法

環境組成標準物質の開発の流れを図1に示した。NMIJ認証標準物質の開発にあたっては、これらの工程のうち、原料採取および調製作業は主に協力機関に外注する形で行っており、均質性試験から認証(さらには頒布)までをNMIJの中で一貫して行っている。このうち、技術的な部分(均質性試験から特性値の算出まで)は主に産総研計測標準研究部門が担当しており、最終的な認証は所外の委員を含むNMIJ認証委員会で行っている。

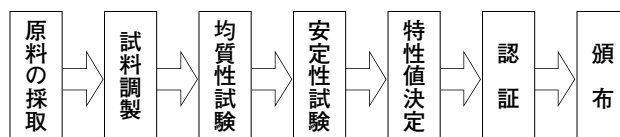


図1 環境組成標準物質の開発の流れ

組成標準物質の調製方法としては、大きく分けると天然試料を原料に作製する場合と、模擬試料を作製する場合、または天然試料に添加した形で調製するものが考えられる。模擬試料および添加試料は、濃度をコントロールすることができるという点では有効であり、天然試料は目的成分濃度が低く、安定性に問題がある場合には必要な調製法である。しかし、添加したものは、天然試料とは存在形態などが異なることも考えられ、実際の試料と分析化学的挙動が異なる可能性があるという問題がある。そこでNMIJでは、できるだけ天然試料をそのままに調製することになっている。

自然の試料から調製する環境組成標準物質には調製値といったものはないため、分析値をもとに認証値を決定していく必要がある。分析対象がきちんと定義でき、「真

の値」が存在するものについては、実際の現場で分析される方法がどのようなものであれ、できるだけ原理的に正確な方法で、可能な限りトレーサビリティの確保されたアプローチが可能であるはずである。この「原理的に正確な方法」として、定義されているのが一次標準測定法と呼ばれる方法であり、いくつかの方法があげられているが、これらのうち組成標準物質の値付けに利用可能なのが、同位体希釈質量分析法 (IDMS) である。この方法は、NMIJにおける組成標準物質開発の取り組みにおいても値付けの中心的手法と位置付けている。また、グローバル MRAにおける相互承認に対応するため、可能な限り後述の国際比較でその国際整合性を確認することになっている。

さらに、値の信頼性といった観点からは、複数の方法を用いることが必要と考えられる。なぜならば、一次標準測定法といえども、分解、抽出といった試料前処理段階の不完全さや、汚染などの問題があるため、特にマトリックス中微量成分の分析においては、完全という保証はないからである。従って、認証に当たっては、複数の方法での測定を用いることを基本にしている。すなわち、認証値を決定する方法としては、以下の3つのいずれかを用いることにしている。

- (1) NMIJによる複数(条件)の一次標準測定法によるもの。
- (2) NMIJによる一次標準測定法を基本とし、NMIJでの精確さが確認された他の方法を確認方法として用いたもの。
- (3) 複数の精確さが確認された方法 (NMIJでの測定を必ず含む) によるもの。

## 5. 海底質標準物質 NMIJ CRM 7301-aおよびNMIJ CRM 7302-a

現在までに2種類の海底質標準物質の開発を終了した。これらの概要を次に紹介する。これらはいずれも60g入りの形で産総研計量標準総合センターより頒布(有料)を行っている。(写真1)



写真1 NMIJ CRM 7302-a 海底質(有害金属分析用)

### 5.1 「NMIJ CRM 7301-a 海底質(ブチルスズ分析用)」の開発

本標準物質は、九州北部地方の湾内にて採取した底泥(底質)を、風乾し、粉碎後、 $104\mu\text{m}$ のふるいを通してものを混合した後、褐色ガラス瓶に詰めたものである。認証した項目はトリブチルスズ、ジブチルスズ、モノブチルスズの3種類のブチルスズ含有量であり、本標準物質の認証値とその不確かさを表1に示した。

表1 「NMIJ CRM 7301-a 海底質(ブチルスズ分析用)」認証値と不確かさ

|            | 認証値 (mg/kg as Sn) |
|------------|-------------------|
| トリ n-ブチルスズ | 0.044 ± 0.004     |
| ジ n-ブチルスズ  | 0.056 ± 0.006     |
| モノ n-ブチルスズ | 0.058 ± 0.013     |

本標準物質の開発においては、Sn-118濃縮同位体を用いてSn-118濃縮ブチルスズ化合物を合成し<sup>1)</sup>、それを用いてガスクロマトグラフィー/誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法<sup>2)</sup>およびガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)<sup>3)</sup>を用いる2つのIDMSを開発した。IDMSといえども特に微量成分の分析においては、偏りが生ずる可能性は否定できないため、2つの方法で測定を行い、それらの重み付け平均値を認証値とした。この方法により、標準物質としては比較的低濃度の、現在の日本の環境レベルに近い濃度レベルのブチルスズ分析用底質標準物質を開発することができた。このようなアプローチでの認証標準物質は、世界的に見てもあまり例がないものである。

なお、本標準物質は滅菌処理を行っておらず、また、冷凍庫での保管を行う必要がある。

### 5.2 「NMIJ CRM 7302-a 海底質(有害金属分析用)」の開発

本標準物質は、5.1と同様に九州北部地方の湾内にて採取した底泥(底質)を、風乾し、粉碎後、 $104\mu\text{m}$ のふるいを通してものを混合した後、褐色ガラス瓶に詰め、滅菌のためガンマ線照射を行ったものである。アンチモン(Sb)、ヒ素(As)、カドミウム(Cd)、コバルト(Co)、銅(Cu)、鉛(Pb)、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、銀(Ag)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)の11元素の含有量を認証した。11元素の認証値は、同位体希釈ICP質量分析法<sup>4,5)</sup>を軸にICP発光分析法、原子吸光分析法、ICP質量分析法(検量線法)のうちから複数の測定方法を用いて値付けを行った。同位体希釈質量分析法の適用ができないAs, Coについては、3種類以上の異なる測定方法を用いた。本標準物質の認証値とその不確かさを表2に示した。

表2 「NMIJ CRM 7302-a 海底質(有害金属分析用)」認証値と不確かさ

| 元素 | 認証値 (mg/kg) |
|----|-------------|
| Sb | 1.22 ± 0.05 |
| As | 22.1 ± 1.4  |
| Cd | 1.32 ± 0.04 |
| Co | 12.4 ± 1.5  |
| Cu | 57.8 ± 2.3  |
| Pb | 82.7 ± 3.8  |
| Mo | 1.98 ± 0.24 |
| Ni | 25.8 ± 1.2  |
| Ag | 0.49 ± 0.02 |
| Sn | 18.5 ± 0.8  |
| Zn | 401 ± 16    |

## 6. 標準物質の国際整合化

上述の国際相互承認の枠組み(グローバル MRA)に関連して、現在までに数多くの国際比較が行われている。環境分野に関連したマトリックス中微量成分測定 of 国際比較の動きも活発であり、開発した標準物質 NMIJ CRM 7302-a に関連した国際比較としては、2000年に CCQM-K13「底質中 Pb, Cd」が基幹比較として行われている<sup>6,7)</sup>。また、NMIJ CRM 7301-a に関連しては、2001年に底質中トリブチルスズについての国際比較が、基幹比較の前段のパイロットスタディ(CCQM-P18)という形で行われ<sup>8)</sup>、現在、それに続いて基幹比較が行われつつある。国際比較(基幹比較)の結果は、CIPM-MRAのAppendix Bというデータベースに登録されることになっており、CCQM-K13の結果も、国際度量衡局(BIPM)のホームページ(<http://www.bipm.org/>)のkey comparison database(KCDB)に機関名を含めて登録され、閲覧可能である。

また、NMIJでは、JIS Q 0034:2001(ISO Guide 34:2000)に基づいた品質システムを確立し、外国標準研究所の研究者の技術レビューを受けるなど、開発した標準物質の国際相互承認へ向けて準備が進んでいる。現在のところ、標準物質の国際相互承認と実際の環境分析がどのように結びつくかは不明であるが、分析結果の国際的な同等性を確保する一步になると考えられる。

## 7. おわりに

環境分析では、現在のその場所での汚染状況の把握のみならず、時間や空間を超えて、環境の状況を把握することは今後ますます必要となるであろう。分析データを今後とも生かしていくためには、分析結果の互換性や信頼性が確保されていることが必要である。標準物質はもちろんそのとき

どきの分析法のバリデーションに欠かせないものであるが、より広く分析値の整合化にも役立てることができるよう、時代にマッチした標準物質の開発を行っていきたいと考えている。

NMIJ環境組成標準物質の開発は、最初の一步を踏み出したところである。組成標準物質は分析の現場で使っていただければはじめて価値があるといえるものであり、機会があれば、みなさまの分析値の信頼性向上のために役立てていただければ幸いである。

## 文献

- 1) 渡邊、稲垣、高津、青柳、岡本、加藤、日本分析化学会第50年会講演要旨集 p.9 (2001).
- 2) 稲垣、渡邊、高津、青柳、岡本、日本分析化学会第50年会講演要旨集 p.9 (2001).
- 3) 青柳、稲垣、渡邊、高津、岡本、日本分析化学会第50年会講演要旨集 p.250 (2001).
- 4) K.Inagaki, A.Takatsu, A.Uchiumi, A.Nakama, K.Okamoto, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1370-1374 (2001).
- 5) K.Inagaki, A.Takatsu, A.Uchiumi, A.Nakama, K.Okamoto, *Anal. Sci.*, Vol. **17** suppl., i991-i994 (2001).
- 6) I.Papadakis, P.D.P. Taylor, Y.Aregbe, *Metrologia*, **39**, *Tech.Suppl.*, 08004 (2002).
- 7) 稲垣、高津、仲間、内海、岡本、分析化学 **50**, 829-835 (2001).
- 8) R.Sturgeon, R.Wahlen, *Metrologia*, **39**, *Tech.Suppl.*, 08003 (2002).

## 参考文献 標準物質に関連するJIS規格など

標準物質に関しては、ISO/REMCO(国際標準化機構標準物質委員会)が、ガイド類を策定しており、それらを翻訳したものがJISQシリーズとして制定されている。

- ・JIS Q0030:1997(ISO Guide 30:1992) 標準物質に関連して用いられる用語及び定義
- ・JIS Q0031:1997(ISO Guide 31:1981) 標準物質の認証書の内容
- ・JIS Q0032:1998(ISO Guide 32:1997) 化学分析における校正及び標準物質の使い方
- ・JIS Q0033:1997(ISO Guide 33:1989) 認証標準物質の使い方
- ・JIS Q0034:2001(ISO Guide 34:2000) 標準物質生産者の能力に関する一般的要求事項
- ・JIS Q0035:1997(ISO Guide 35:1989) 標準物質の認証—一般的及び統計学的原則

## 付記

上記NMIJ/AIST CRMのお申し込み、お問い合わせ先

独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター

計量標準管理部 標準供給保証室

〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1

電話:0298-61-4346、ファックス:0298-61-4018