

標準物質協議会

# 会報

2021・3  
第 88 号

Japan Association of Reference Materials

## 目次

- |                         |    |
|-------------------------|----|
| 1. 金属標準液及び非金属イオン標準液の安定性 | 1  |
| 2. 最近のトピックスから           | 11 |
| 3. 編集後記                 | 12 |

## 金属標準液及び非金属イオン標準液の安定性

標準物質協議会 事務局

本稿は、公益社団法人日本分析化学会及び著者の許可を得て、学術誌である「分析化学 (BUNSEKI KAGAKU)」誌から転載したもので、標

準物質協議会 事務局が Vol. 69 , No.10・11, pp. 567-575 (2020)の掲載論文の内容を変更せずに編集したものです。

## 金属標準液及び非金属イオン標準液の安定性

鈴木 俊宏<sup>\*1</sup>, 三浦 勉<sup>1</sup>, 山内 喜通<sup>1</sup>, チョン 千香子<sup>1</sup>, 朝海 敏昭<sup>1</sup>, 大畑 昌輝<sup>1</sup>

37種類の金属標準液及び12種類の非金属イオン標準液について、長期保管での安定性を評価した。標準液の容器は、標準液の種類に応じて樹脂製またはガラス製のものを使用し、樹脂製容器をアルミラミネート袋に密封した場合も検討した。また、保管条件は室温保管と冷蔵保管とを検討した。安定性試験では、容器内の溶液質量及び標準液の対象元素またはイオンの濃度（質量分率）をモニタリングした。モニタリングした溶液質量は、溶媒の蒸発により減少傾向が見られたため、その減少速度から濃縮の影響を評価した。また、モニタリングした溶液質量と濃度（質量分率）との積として、標準液の対象元素またはイオンの容器内質量を算出し、その保管期間に対する依存性を評価することで対象元素またはイオンの安定性を評価した。これら二つの評価結果を考慮して、各種標準液を長期保管したときの安定性の不確かさを評価した。

### 1 緒 言

金属標準液及び非金属イオン標準液は、定量分析の基準として広く用いられており、多くの金属元素または非金属イオンについては、各国の国家計量標準機関の頒布する認証標準物質（certified reference material, CRM）や計量法トレーサビリティ制度（Japan Calibration Service System, JCSS）に基づく標準液などの信頼性の高い標準液も利用可能となっている。そうした標準液では、対象元素またはイオン（以後、元素等と略す）の濃度（質量分率）が国際単位系にトレーサブルな特性値として値付けされているが、その開発では、特性値の安定性を適切に評価し、特性値の不確かさに反映させなければならない<sup>1</sup>。

標準液の保管中に対象元素等の濃度（質量分率）が変動する要因は、対象元素等の量の変動<sup>2</sup>と、溶媒の蒸発による濃縮<sup>3</sup>とが考えられる。前者を引き起こす要因としては、対象元素等の沈殿、分解、揮散、容器壁面への吸着、容器または外部からの汚染等が考えられる。標準物質の安定性試験では一般に、認証している特性値そのものをモニタリングして安定性の評価を行うが、標準液では、対象元素等の量の減少と溶媒の蒸発による濃縮とが互いに打ち消し合っただけの見掛け上の濃度（質量分率）の変動を小さくする可能性があり、標準液の濃度（質量分率）のみをモニタリングする安定性試験では、濃度変化の原因特定やその影響の評価が十分に行えない可能性がある。

本研究では、標準液の対象元素等の質量分率（約1 g/kg、臭素酸イオン標準液のみ約2 g/kg）と容器内の溶液質量（約100 g）とをそれぞれモニタリングし、両者の積として算出

される対象元素等の容器内質量についての安定性を評価した。また、容器内の溶液質量のモニタリング結果から、溶媒の蒸発による濃縮の影響も評価した。このような評価は、計量標準総合センター（NMIJ）がCRMとして頒布している37種類の金属標準液及び12種類の非金属イオン標準液に対して行った。最終的に、各種標準液を長期保管したときの不安定性の要因と、その安定性の不確かさを評価したので報告する。

### 2 実 験

#### 2.1 装置・器具

<sup>てんびん</sup>天秤は、メトラー・トレド製精密電子天秤 AT201 及び PR1203 を3年周期でJCSS校正をして使用した。また、天秤の使用毎にJCSS校正をした分銅を用いて<sup>ひょうりょう</sup>秤量値の精確さを確認した。天秤による秤量値は、空気中での浮力を補正して用いた。その浮力補正に用いる溶液密度は、京都電子製密度比重計 DA-650 で測定した。標準液に含まれる対象元素等の質量分率の測定において、滴定には京都電子製自動滴定装置 AT-420、イオンクロマトグラフィーには Thermo Fisher Scientific 製 Dionex ICS-5000 または ICS-5000+, ICP-OES には Perkin Elmer 製 Optima 4300DV を使用した。

標準液の保管に使用する容器として、高密度ポリエチレン（HDPE）容器はサンプラテック製 PE 細口瓶（容量100 mL）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）-テトラフルオロエチレンプラスチック（PFA）容器はアズワン製ビッグボーイ（容量100 mL）、ガラス瓶はマルエム製細口規格瓶 LT-100（容量100 mL）を用いた。標準液の入った容器を密封するアルミラミネート袋には、生産日本社製 AL-11 を使用した。

\*E-mail : toshihiro.suzuki@aist.go.jp

<sup>1</sup> 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 : 305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第三

## 2-2 試薬

標準液の原料物質は、Table 1 に示す高純度物質を独自に純度評価して用いた。標準液の調製値は、Table 1 に示す純度値を用いて質量比混合法により決定した。ただし、臭素酸イオン、塩素酸イオン、シアン化物イオン、マグネシウム及び硫酸イオンの標準液については、調製後の標準液に対して Table 1 に示す分析方法で直接値付けを行った。酸等の試薬は JIS 特級のものを使用し、水はメルクミリポア製 Milli-Q Advantage A10 による精製水を用いた。

## 2-3 安定性試験の方法

金属標準液または非金属イオン標準液は、それぞれの原料物質を酸等に溶解したのち、Table 2 に示す質量分率及び溶媒組成となるように調製し、Table 2 に示す材質及び容量の容器に小分けし、トルクレンチを用いて蓋を 2.0 N・m のトルクで締めて、安定性試験の検体とした。安定性試験は、標準液の入った容器を室温 (25 °C ±10 °C)、冷蔵 (8 °C ±2 °C) またはアルミラミネート袋密封冷蔵 (8 °C ±2 °C) の 3 種類の条件で保管し、溶液質量及び対象元素等の質量分率をモニタリングした。

小分け前に秤量した空の容器の質量  $m_b$ 、小分け直後の溶液及び容器の合計質量  $m_0$  及び一定期間 ( $t$  年) 保管後の溶液及び容器の合計質量  $m_t$  から、溶液質量の相対変化量  $M_{\text{solution}}$  を次式で算出した。

$$M_{\text{solution}} = \frac{m_t - m_0}{m_0 - m_b} \quad (1)$$

また、一定期間 ( $t$  年) 保管後の対象元素等の質量分率は、同じ原料物質から新たに調製した標準液の質量分率を基準に、Table 2 に示す分析方法で定量した。このとき、検体の調製時の質量分率  $f_0$  と、 $t$  年保管後に測定された質量分率  $f_t$  とから、対象元素等の容器内質量の相対変化量  $M_{\text{solute}}$  を次式で算出した。

$$M_{\text{solute}} = \frac{(m_t - m_b)f_t - (m_0 - m_b)f_0}{(m_0 - m_b)f_0} \quad (2)$$

これらの指標を 49 種類の標準液に対して数年間に渡ってモニタリングした。

## 3 結果と考察

### 3-1 標準液の溶液質量の安定性

HDPE 容器に入れた標準液は、保管期間と共にその質量の減少が観測されたが、それは容器の口のわずかな隙間や壁面を通じた溶媒の蒸発によるものと考えられる。HDPE 容器に入れた各種標準液について、溶液質量の相対変化量  $M_{\text{solution}}$  は、保管期間  $t$  と共に直線的に減少したため、最小

二乗法を用いて原点を通る直線モデルで直線回帰を行った。このとき回帰直線のこう配は、溶液質量の減少速度を表す。標準液の種類ごとにそれぞれの保管条件で算出した回帰直線のこう配の値を、各種標準液の溶媒の合計酸濃度に対してプロットした図を Fig. 1 に示す。グラフ上のプロットはそれぞれの保管条件ごとに横軸にほぼ平行な分布を示したため、溶液質量の減少速度は、標準液の保管条件 (保管温度) には依存するが、標準液の種類や合計酸濃度にはほとんど依存しないことが示された。溶液質量の減少速度の溶媒組成に対する依存性が低いのは、容器の密閉度に依存する容器内部から外部への拡散が律速になっているためと推測される。そこで、HDPE 容器に保管したすべての種類の標準液から得られた溶液質量の相対変化量  $M_{\text{solution}}$  を、保管期間  $t$  に対して一律にプロットした図を Fig. 2 に示す。また、それらのプロットに対して、同様に直線回帰を行ったときのこう配の値を Table 3 に示す。HDPE 容器に入れた標準液を室温で保管した場合には、1 年あたり約 0.13% の溶液質量が減少したが、冷蔵保管により溶液質量の減少量は室温保管した際の減少量の約 1/10 に抑えられ、さらにアルミラミネート袋に密封して冷蔵することで溶液質量の減少はほぼ無視できる程度 (年あたり 0.001% 以下) にまで抑えられることが確認された。

PFA 容器については、チタン標準液をアルミラミネート袋に密封して冷蔵した場合のみの試験であるが、その溶液質量の減少速度は HDPE 容器の場合と同程度であった。また、ガラス容器については、容器自体の質量が大きいため最小表示桁 1 mg の天秤を用いた秤量となり、秤量の不確かさがやや大きい、その不確かさの範囲内では有意な溶液質量の変化は認められなかった。

### 3-2 標準液中の対象元素等の質量の安定性

保管期間  $t$  を  $x$  軸に、対象元素等の容器内質量の相対変化量  $M_{\text{solute}}$  を  $y$  軸にプロットし、ISO Guide 35<sup>13)</sup> の傾向 (トレンド) の解析に従って安定性を評価した。ただし、 $M_{\text{solute}}$  は、その定義から保管開始時 ( $t=0$ ) においてはゼロであるため、原点を通る直線モデル ( $y=bx$ ) で評価した。安定性試験から得られた一連の  $t$  及び  $M_{\text{solute}}$  のデータセットをそれぞれ  $X_i$  及び  $Y_i$  とおくと、回帰直線のこう配  $b$  及びこう配の標準偏差  $s(b)$  はそれぞれ次式で算出される。

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i}{\sum_{i=1}^n X_i^2} \quad (3)$$

Table 1 Raw materials for standard solutions

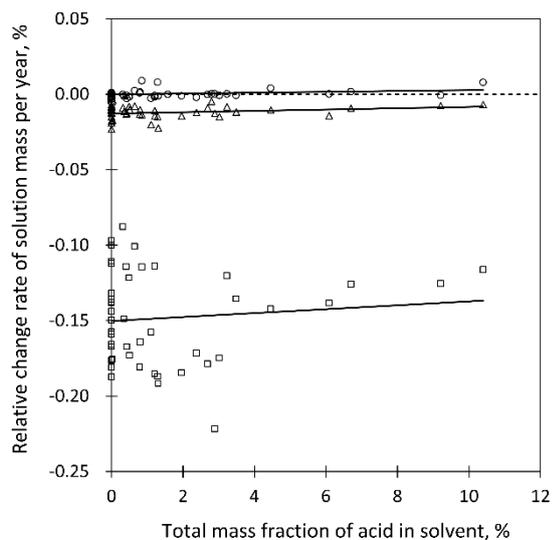
Standard solution	Raw material	Supplier <sup>b)</sup>	Purity <sup>c)</sup>	Method for purity evaluation	Pretreatment
Ag	Metal silver	D	100.001 % ± 0.018 %	Gravimetric analysis	Surface etching
Al	Metal aluminum	B	99.999 % ± 0.001 %	Impurity assessment	Surface etching
As	Arsenic trioxide <sup>a)</sup>	A	100.001 % ± 0.015 %	Redox coulometry	110 °C × 2 h
B	Boric acid	B	99.97 % ± 0.06 %	Neutralization coulometry	None
Ba	Barium carbonate	G	100.00 % ± 0.16 %	Chelatometric titrimetry	110 °C × 2 h
Be	Beryllium oxide	B	100.03 % ± 0.11 %	Gravimetric analysis	110 °C × 3 h
Bi	Metal bismuth	H	100.000 % ± 0.001 %	Impurity assessment <sup>d)</sup>	Surface etching
Br <sup>-</sup>	Potassium bromide	F	99.983 % ± 0.015 %	Gravimetric analysis	500 °C × 2 h
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Potassium bromate	B	—	Redox titrimetry <sup>d) 5)</sup>	None
Ca	Calcium carbonate <sup>a)</sup>	A	99.824 % ± 0.030 %	Chelatometric titrimetry	110 °C × 2 h
Cd	Metal cadmium	B	100.000 % ± 0.001 %	Impurity assessment	Surface etching
Cl <sup>-</sup>	Sodium chloride <sup>a)</sup>	A	100.000 % ± 0.047 %	Precipitation coulometry	600 °C × 2 h
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Sodium chlorate	B	—	Redox titrimetry <sup>d) 6)</sup>	None
CN <sup>-</sup>	Potassium cyanide	B	—	Complexometric titrimetry <sup>d) 7)</sup>	None
Co	Metal cobalt	D	100.00 % ± 0.01 %	Impurity assessment	Surface etching
Cs	Cesium chloride	B	99.999 % ± 0.009 %	Gravimetric analysis	400 °C × 3 h
Cu	Metal copper	E	99.998 % ± 0.002 %	Impurity assessment	Surface etching
Fe	Metal iron	I	99.994 % ± 0.003 %	Impurity assessment	Surface etching
Ga	Metal gallium	E	99.975 % ± 0.029 %	Impurity assessment	Surface etching
Hg	Mercury(II) chloride	B	99.901 % ± 0.048 %	Chelatometric titrimetry	None
I <sup>-</sup>	Potassium iodide	F	99.963 % ± 0.015 %	Precipitation coulometry	3 days under vacuum
In	Metal indium	B	99.983 % ± 0.020 %	Impurity assessment	Surface etching
K	Potassium chloride	B	99.988 % ± 0.002 %	Gravimetric analysis	500 °C × 4 h
Li	Lithium carbonate	G	99.763 % ± 0.028 %	Gravimetric analysis	200 °C × 24 h
Mg	Magnesium sulfate heptahydrate	B	—	Chelatometric titrimetry <sup>d)</sup>	None
Mn	Metal manganese	D	100.00 % ± 0.01 %	Impurity assessment	Surface etching
Mo	Metal molybdenum	J	99.985 % ± 0.017 %	Impurity assessment	Surface etching
Na	Sodium chloride	K	99.989 % ± 0.011 %	Gravimetric analysis	600 °C × 2 h
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium chloride <sup>a)</sup>	A	99.977 % ± 0.067 %	Redox coulometry <sup>8)</sup>	6 h in dry desiccator
Ni	Metal nickel	E	99.980 % ± 0.023 %	Impurity assessment	Surface etching
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Sodium nitrite	C	99.57 % ± 0.18 %	Gravimetric analysis <sup>9)</sup>	110 °C × 4 h
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Potassium nitrate	C	99.71 % ± 0.14 %	Gravimetric analysis <sup>9)</sup>	130 °C × 4 h
Pb	Metal lead	D	99.998 % ± 0.002 %	Impurity assessment	Surface etching
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Potassium dihydrogen phosphate	B	100.12 % ± 0.18 %	Neutralization coulometry	110 °C × 5 h
Rb	Rubidium chloride	B	99.33 % ± 0.09 %	Gravimetric analysis	500 °C × 1 h
Sb	Antimony trioxide	E	99.828 % ± 0.017 %	Redox coulometry <sup>10)</sup>	105 °C × 3 h
Se	Metal selenium	E	99.998 % ± 0.0003 %	Impurity assessment <sup>11)</sup>	Surface etching
Si	Silicon dioxide	B	99.65 % ± 0.07 %	Gravimetric analysis	800 °C × 1 h
Sn	Metal tin	B	99.999 % ± 0.001 %	Impurity assessment	Surface etching
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sodium sulfate	B	—	Ion chromatography <sup>d)</sup>	500 °C × 1 h
Sr	Strontium carbonate	B	100.02 % ± 0.08 %	Chelatometric titrimetry	110 °C × 2 h
Te	Metal tellurium	A	99.992 % ± 0.017 %	Gravimetric analysis <sup>12)</sup>	Surface etching
Ti	Metal titanium	E	99.939 % ± 0.003 %	Impurity assessment	Surface etching
Tl	Thallium(I) nitrate	B	99.87 % ± 0.26 %	Chelatometric titrimetry	110 °C × 4 h
TOC	Potassium hydrogen phthalate <sup>a)</sup>	A	100.003 % ± 0.043 %	Neutralization coulometry and gravimetric analysis	120 °C × 1 h
V	Metal vanadium	D	99.91 % ± 0.02 %	Impurity assessment	Surface etching
Y	Yttrium oxide	B	99.591 % ± 0.046 %	Chelatometric titrimetry	800 °C × 2 h
Zn	Metal zinc <sup>a)</sup>	A	99.995 % ± 0.008 %	Impurity assessment	Surface etching
Zr	Metal zirconium	L	99.968 % ± 0.040 %	Chelatometric titrimetry	Surface etching

a) NMIJ CRM, whose purity is certified value of CRM. b) A, National Metrology Institute of Japan; B, Wako Pure Chemical Industries; C, Kanto Chemical; D, Osaka Asahi Metal Mfg.; E, Sumitomo Metal Mining; F, Sigma-Aldrich; G, Soekawa Chemical; H, Mitsubishi Metal; I, Showa Denko; J, Tokyo Tungsten; K, Manac Incorporated; L, Nikko Materials. c) Independently measured values and expanded uncertainties ( $k=2$ ). d) This method was directly applied to the measurement of the standard solution.

Table 2 Preparation conditions of standard solutions and analytical methods for stability tests

Standard solution	Mass fraction /g kg <sup>-1</sup>	Solvent	Bottle material <sup>a)</sup>	Bottle size/mL	Analytical method for stability test	Typical repeatability <sup>b)</sup>
Ag	1.0	Nitric acid 0.7 %	HDPE	100	Precipitation titrimetry	0.04 %
Al	1.0	Nitric acid 0.8 % and hydrochloric acid 1.1 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %
As	1.0	Ammonia water neutralized with HCl	HDPE	100	Redox titrimetry	0.03 %
B	1.0	Water	HDPE	100	Neutralization titrimetry	0.01 %
Ba	1.0	Nitric acid 0.5 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.03 %
Be	1.0	Sulfuric acid 4.5 %	HDPE	100	ICP-OES	0.09 %
Bi	1.0	Nitric acid 6.7 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
Br <sup>-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.10 %
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.0	Water	HDPE	100	Redox titrimetry	0.01 %
Ca	1.0	Nitric acid 0.3 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.03 %
Cd	1.0	Nitric acid 1.3 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %
Cl <sup>-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.05 %
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Redox titrimetry	0.03 %
CN <sup>-</sup>	1.0	Potassium hydroxide 2.8 %	HDPE	100	Complexometric titrimetry	0.03 %
Co	1.0	Nitric acid 1.2 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
Cs	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.08 %
Cu	1.0	Nitric acid 0.8 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
Fe	1.0	Nitric acid 1.1 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %
Ga	1.0	Nitric acid 3.0 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %
Hg	1.0	Nitric acid 0.3 %	Glass	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
I <sup>-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.04 %
In	1.0	Nitric acid 3.2 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %
K	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.12 %
Li	1.0	Nitric acid 0.4 %	HDPE	100	Ion chromatography	0.15 %
Mg	1.0	Water	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
Mn	1.0	Nitric acid 0.8 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
Mo	1.0	Nitric acid 1.4 % and hydrochloric acid 1.3 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.07 %
Na	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.12 %
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.03 %
Ni	1.0	Nitric acid 1.2 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.10 %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.11 %
Pb	1.0	Nitric acid 2.4 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.10 %
Rb	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.09 %
Sb	1.0	Hydrochloric acid 9.2 %	HDPE	100	Redox titrimetry	0.03 %
Se	1.0	Nitric acid 1.3 %	HDPE	100	Redox titrimetry	0.04 %
Si	1.0	Sodium carbonate solution	HDPE	100	ICP-OES	0.12 %
Sn	1.0	Hydrochloric acid 10 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.08 %
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	Water	HDPE	100	Ion chromatography	0.09 %
Sr	1.0	Nitric acid 0.5 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %
Te	1.0	Hydrochloric acid 3.5 %	HDPE	100	Redox titrimetry	0.06 %
Ti	1.0	Nitric acid 1.1 % and hydrofluoric acid 0.4 %	PFA	100	ICP-OES	0.07 %
Tl	1.0	Nitric acid 6.1 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.06 %
TOC	1.0	Water	Glass	100	Ion chromatography	0.24 %
V	1.0	Nitric acid 0.9 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %
Y	1.0	Nitric acid 0.4 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
Zn	1.0	Nitric acid 0.4 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.01 %
Zr	1.0	Sulfuric acid 2.9 %	HDPE	100	Chelatometric titrimetry	0.02 %

a) HDPE, high density polyethylene; PFA, perfluoroalkoxy alkane. b) Expressed as relative standard deviation of measurements.



**Fig. 1** Dependence of solvent evaporation rate on total acid concentration of standard solutions

Storage conditions: ○, HDPE bottle was sealed in an aluminum-laminated plastic bag and stored refrigerated; △, HDPE bottle was stored refrigerated; □, HDPE bottle was stored at room temperature. This graph plots each standard solution shown in Table 2 according to its total acid concentration.

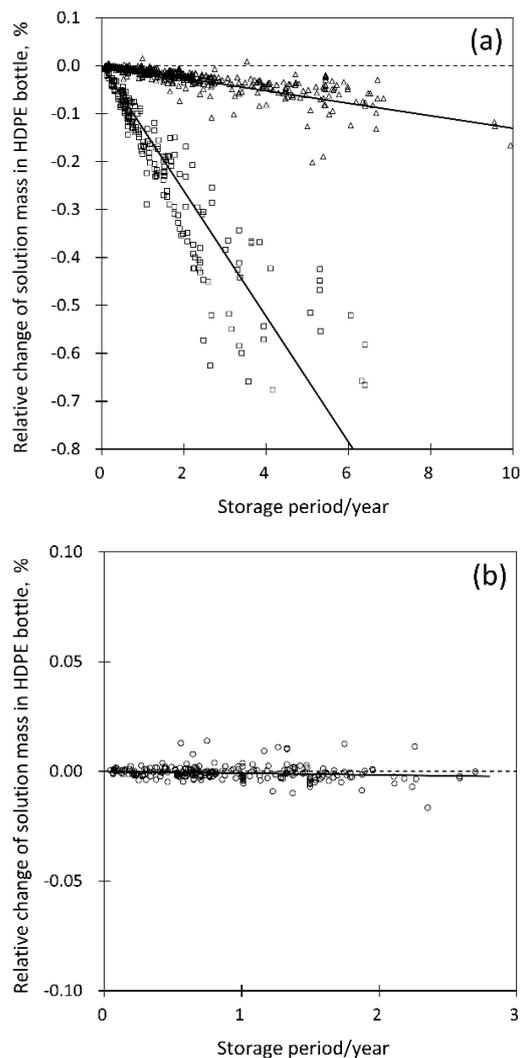
$$s(b) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n X_i^2}} \quad (4)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - bX_i)^2}{n-1} \quad (5)$$

このとき、次式を満たせば、この配は有意ではないと見なされ、不安定性はないと判断される。

$$|b| < t_{0.95, n-1} \times s(b) \quad (6)$$

ここに、 $t_{0.95, n-1}$ は、自由度  $n-1$  で 95%信頼水準における学生  $t$  係数である。例として、銀標準液に対する 1.7 年までの安定性試験から得られた結果について、保管期間を  $x$  軸に、銀の容器内質量の相対変化量を  $y$  軸にプロットしたものを Fig. 3 に示す。このプロットに対する回帰直線のこの配  $b$  は  $-0.002$  %/year、この配の標準偏差  $s(b)$  は  $0.011$  %/year と算出され、このときの  $t_{0.95, 13}$  は 2.16 である。よって、式(6)を満たすことから、この回帰直線のこの配は有意とは言えず、少なくとも 1.7 年までの保管において銀標準液中の銀の質量に不安定性は見られない。同様の回帰分析を各種標準液に対して行った結果を Table 4 に示す。安定性試験を行った 49 種類の標準液のうち 37 種類の標準液では、回帰直線のこの配は有意ではないと判定され、少なくとも安定性試験を行った期間までの保管において



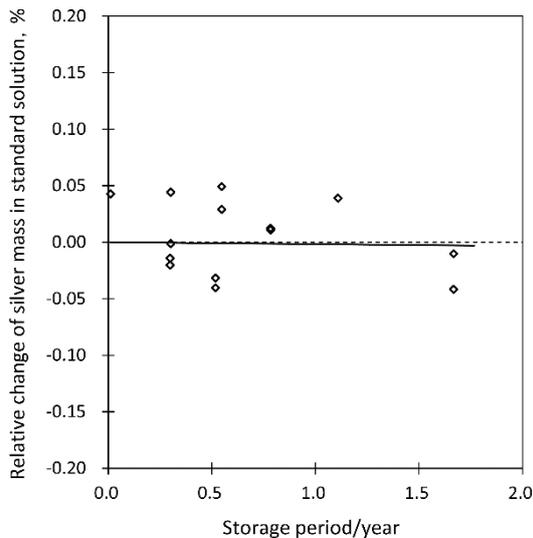
**Fig. 2** Evaporation of solvent in standard solution for each storage condition

(a) storage conditions: △, HDPE bottle was stored refrigerated; □, HDPE bottle was stored at room temperature. (b) storage condition: ○, HDPE bottle was sealed in an aluminum-laminated plastic bag and stored refrigerated.

**Table 3** Mass change rate of standard solution in HDPE bottle

Storage condition	Sealed <sup>a)</sup>	Rate of mass change per year	Standard uncertainty of the rate
room temp.	-	-0.131 %	0.002 %
8 °C ± 2 °C	-	-0.0130 %	0.0002 %
8 °C ± 2 °C	○	-0.00078 %	0.00018 %

a) in an aluminum-laminated plastic bag.



**Fig. 3** Stability of silver mass in silver standard solution  
The solid line is the regression line passing through the origin by the least squares method.

不安定性はないと判断された。しかしながら 12 種類の標準液 (As, B,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ , Cu, F, In,  $\text{NO}_2^-$ , Pb,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Te, Zr) では、回帰直線のこう配は有意となり、保管期間とともに対象元素等の容器内質量が変動していると判定された。ただし、ホウ素、シアン化物イオン及び亜硝酸イオン以外の標準液では、こう配の絶対値が  $0.022\%/year$  以下と非常に小さく、安定性の評価に用いた分析方法 (Table 2) の測定精度を考慮すると、測定のはらつきに起因する偶然の一致でこう配が有意と判定された可能性もある。また、評価されたこう配で実際に対象元素等の容器内質量が経年変化していたとしても、実用上はほぼ無視できる程度である。一方、ホウ素、シアン化物イオン及び亜硝酸イオンの標準液では、安定性の評価に用いた分析方法の測定精度を考慮しても明らかに大きなこう配が観測されており、これらの標準液では保管中に対象元素等が無視できない程度で溶液中から失われていることが示された。なお、対象元素等の容器内質量の安定性評価では、ほとんどの標準液において保管条件 (保管温度) の違いによる差が見られなかったため、すべての保管条件から得られた結果を一律にプロットして回帰分析を行ったが、シアン化物イオン<sup>2)</sup>及び亜硝酸イオンの標準液については、保管温度による有意な差が見られたため、冷蔵保管での試験結果のみを用いて回帰分析を行った。また、水銀標準液について、HDPE 容器で冷蔵保管した場合には、水銀の容器内質量について明らかな減少傾向 ( $-0.17\%/year$ ) が見られたが、ガラス容器を用いることで有意なこう配は見られなくなった。

### 3.3 安定性の不確かさの評価

標準液の特性値である対象元素等の質量分率は、対象元素等の容器内質量を溶液質量で除して算出される量であるため、質量分率の安定性の不確かさは対象元素等の容器内質量の安定性の不確かさと溶液質量の安定性の不確かさを、不確かさの伝播則<sup>14)</sup>に従って合成して算出する方針を採用した。厳密には、対象元素等の容器内質量と溶液質量とは相関があり、この算出は過大評価となるが、溶液質量に対する対象元素等の容器内質量の寄与はわずかであり、溶液質量の変化はほぼ溶媒の蒸発のみによるため、相関の影響は無視できる。

溶液質量についての安定性の不確かさは、保管期限までの溶液質量の変動幅に矩形分布を仮定して見積もることが妥当に思われるが、溶液質量の減少速度はばらつきが大きいため、十分に安全を考慮した評価として、保管期限までの変動幅をそのまま標準不確かさとする評価を採用し、次式で溶液質量についての安定性の標準不確かさ  $u_{\text{solution}}$  を算出した。

$$u_{\text{solution}} = (|R_{\text{solution}}| + u_{R_{\text{solution}}}) \times t_{\text{exp}} \quad (7)$$

ここに、 $R_{\text{solution}}$  は 1 年あたりの溶液質量の変化率、 $u_{R_{\text{solution}}}$  はその標準不確かさ、 $t_{\text{exp}}$  は設定した保管期限 (年) を表す。Table 3 より、HDPE 容器を用いた場合で保管期限を 1 年としたときの  $u_{\text{solution}}$  の値は、室温保管で  $0.13\%$ 、冷蔵保管で  $0.013\%$ 、アルミラミネート袋密封冷蔵保管で  $0.00096\%$  と見積もられた。

対象元素等の容器内質量についての安定性の不確かさは、Table 4 において回帰直線のこう配  $b$  が有意ではないと判定された標準液では、少なくとも安定性を確認した期間よりも短い保管期限を設定する場合において、ISO Guide 35 に従って対象元素等の容器内質量についての安定性の標準不確かさ  $u_{\text{solute}}$  を次式で算出できる。

$$u_{\text{solute}} = s(b) \times t_{\text{exp}} \quad (8)$$

一方、こう配  $b$  が有意と判定された標準液では、前述の溶液質量についての安定性の標準不確かさの算出と同様に次式で  $u_{\text{solute}}$  を算出した。

$$u_{\text{solute}} = (|b| + s(b)) \times t_{\text{exp}} \quad (9)$$

各種標準液について保管期限を 1 年としたときの  $u_{\text{solute}}$  の値を Table 4 に示す。明確な不安定性が確認されたホウ素、シアン化物イオン及び亜硝酸イオン以外の標準液では、その値は概ね  $0.03\%$  以下であった。

最終的に長期保管での安定性の標準不確かさ  $u_{\text{lis}}$  は、対象元素等の容器内質量についての安定性の標準不確かさ

Table 4 Trend analysis of mass of target element or ions in the standard solution

Standard solution	Slope of linear regression per year <sup>a)</sup>	Number of data	Observation period /year	Statistical significance of the slope	$u_{\text{solute}}$ per year of expiration <sup>b)</sup>
Ag	-0.002 % ±0.011 %	14	1.7	no	0.011 %
Al	-0.002 % ±0.002 %	10	11.7	no	0.0017 %
As	-0.012 % ±0.004 %	13	5.7	Significant	0.016 %
B	-0.050 % ±0.005 %	5	4.8	Significant	0.055 %
Ba	-0.004 % ±0.004 %	8	6.6	no	0.0038 %
Be	0.008 % ±0.012 %	4	5.8	no	0.012 %
Bi	-0.003 % ±0.002 %	10	11.9	no	0.0016 %
Br <sup>-</sup>	-0.007 % ±0.009 %	7	4.9	no	0.0085 %
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.008 % ±0.001 %	43	6.4	Significant	0.0092 %
Ca	0.002 % ±0.002 %	10	9.8	no	0.0023 %
Cd	-0.002 % ±0.002 %	11	11.6	no	0.0025 %
Cl <sup>-</sup>	0.007 % ±0.004 %	7	5.0	no	0.0039 %
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.001 % ±0.002 %	35	6.1	no	0.0019 %
CN <sup>-</sup>	-3.0 % ±0.1 %	2	0.5	Significant	3.1 %
Co	-0.001 % ±0.001 %	13	12.0	no	0.0014 %
Cs	0.001 % ±0.004 %	6	7.1	no	0.0041 %
Cu	-0.006 % ±0.002 %	13	12.0	Significant	0.0081 %
Fe	-0.005 % ±0.003 %	11	11.6	no	0.0026 %
Ga	-0.001 % ±0.003 %	10	6.7	no	0.0033 %
Hg	0.019 % ±0.014 %	4	1.2	no	0.014 %
I <sup>-</sup>	-0.015 % ±0.005 %	23	2.3	Significant	0.020 %
In	-0.005 % ±0.002 %	14	5.7	Significant	0.0072 %
K	0.004 % ±0.003 %	7	4.5	no	0.0029 %
Li	-0.003 % ±0.002 %	6	6.4	no	0.0017 %
Mg	0.013 % ±0.032 %	5	1.8	no	0.032 %
Mn	0.005 % ±0.003 %	10	9.5	no	0.0034 %
Mo	0.007 % ±0.009 %	8	2.0	no	0.0087 %
Na	0.001 % ±0.004 %	7	4.1	no	0.0038 %
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.011 % ±0.005 %	8	1.9	no	0.0052 %
Ni	0.003 % ±0.001 %	13	10.3	no	0.0014 %
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0.33 % ±0.07 %	12	0.5	Significant	0.41 %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.005 % ±0.004 %	12	4.8	no	0.0043 %
Pb	0.003 % ±0.001 %	9	10.8	Significant	0.0036 %
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.009 % ±0.003 %	8	5.6	Significant	0.013 %
Rb	0.001 % ±0.002 %	6	6.9	no	0.0016 %
Sb	-0.001 % ±0.006 %	6	2.7	no	0.0060 %
Se	0.007 % ±0.004 %	6	10.0	no	0.0037 %
Si	0.019 % ±0.019 %	4	2.0	no	0.019 %
Sn	-0.024 % ±0.012 %	10	5.9	no	0.012 %
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.003 % ±0.011 %	6	3.1	no	0.011 %
Sr	-0.005 % ±0.003 %	5	3.1	no	0.0031 %
Te	0.007 % ±0.003 %	12	10.3	Significant	0.010 %
Ti	0.005 % ±0.016 %	4	1.3	no	0.016 %
Tl	0.003 % ±0.013 %	5	3.2	no	0.013 %
TOC	0.032 % ±0.019 %	10	1.0	no	0.019 %
V	-0.004 % ±0.006 %	11	5.5	no	0.0060 %
Y	0.037 % ±0.020 %	6	1.1	no	0.020 %
Zn	-0.0004 % ±0.0005 %	11	14.2	no	0.0005 %
Zr	0.022 % ±0.001 %	6	2.5	Significant	0.024 %

a) The values after "±" represent standard deviation of the slope. b) Relative standard uncertainty of mass of target element or ion in the standard solution per year of expiration.

$u_{\text{solute}}$  と溶液質量についての安定性の標準不確かさ  $u_{\text{solution}}$  とを次式で合成して算出した。

$$u_{\text{ITS}} = \sqrt{u_{\text{solute}}^2 + u_{\text{solution}}^2} \quad (10)$$

シアン化物イオン標準液及び亜硝酸イオン標準液については、長期保管の安定性に対して対象イオン自体の不安定性の影響が大きく、いずれの保管条件においても  $u_{\text{solute}}$  の寄与率が 90% 以上であった。このことは、これらの標準液を安定に保管するためには、分解、酸化または揮発等によるものと推測される対象イオンの損失を、抑制することが必要であることを示している。一方、他の多くの標準液については、室温保管での  $u_{\text{solution}}$  の寄与率が 95% 以上と支配的であったが、冷蔵保管では  $u_{\text{solution}}$  の寄与率が減少し、 $u_{\text{solute}}$  と  $u_{\text{solution}}$  はどちらも無視できない程度の寄与となり、アルミラミネート袋に密封して冷蔵保管した場合は、ほとんどの標準液で  $u_{\text{solution}}$  の寄与は無視できる程度となった。これらの事実は、ほとんどの標準液において室温保管での溶媒の蒸発による濃縮は支配的な不安定性の要因であるが、冷蔵やアルミラミネート袋への密封によりそれを効果的に抑制できることを示している。

#### 4 結 言

室温保管において溶媒の蒸発による濃縮は、ほとんどの標準液で不安定性の主要因であったが、アルミラミネート袋に密封して冷蔵保管することで、その影響を極めて低く抑えることができることを示した。ただし、この結果は未開封の検体によるため、実際の標準液の使用のように途中で開封された場合や、容器内の液量が少なくなった状態で再度保管された場合には、この結果よりも高い濃縮が起こり得ることを考慮する必要がある。対象イオンそのものに明確な不安定性が認められたシアン化物イオンと亜硝酸イオンの標準液は、評価された安定性の不確かさの値も大きく、長期保管は推奨されない。一方、As, Ba, Be, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca,

Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cs, Ga, In, Li, Mn, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Rb, Sn, V の標準液については 5 年以上の保管における、対象元素等の安定性が 1 年あたり 0.016% 以下の標準不確かさで評価され、さらに、Al, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, Te, Zn の標準液については 10 年以上の保管における、対象元素等の安定性が 1 年あたり 0.01% 以下の標準不確かさで評価された。これらの標準液については、適切な保管条件を設定して溶媒の蒸発による濃縮を抑制すれば、長期の保管期限を設定できる可能性がある。

#### 文 献

- 1) International Standards Organization: ISO 17034:2016, "General requirements for the competence of reference material producers" (2016).
- 2) 鈴木俊宏, 日置昭治, 倉橋正保: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 51 (2003).
- 3) Y. Yamauchi, A. Hioki: *Accred. Qual. Assur.*, **13**, 415 (2008).
- 4) A. Hioki, N. Fudagawa, M. Kubota, A. Kawase: *Anal. Chim. Acta*, **209**, 281 (1988).
- 5) T. Asakai, A. Hioki: *Anal. Methods*, **5**, 21, 6240 (2013).
- 6) T. Asakai: *Microchem. J.*, **142**, 9 (2018).
- 7) T. Suzuki, A. Hioki, M. Kurahashi: *Anal. Chim. Acta*, **476**, 159 (2003).
- 8) T. Asakai, T. Suzuki, T. Miura, A. Hioki: *Microchem. J.*, **114**, 203 (2014).
- 9) A. Hioki, T. Watanabe, K. Terajima, N. Fudagawa, M. Kubota, A. Kawase: *Anal. Sci.*, **6**, 757 (1990).
- 10) A. Hioki, M. Kubota, A. Kawase: *Analyst*, **117**, 997 (1992).
- 11) E. Toda, A. Hioki, M. Kubota: *Anal. Chim. Acta*, **333**, 51 (1996).
- 12) T. Suzuki, A. Hioki: *Anal. Chim. Acta*, **555**, 391 (2006).
- 13) JIS Q 0035 (ISO Guide 35: 2006), 標準物質—認証のための一般的及び統計的な原則 (2008).
- 14) International Standards Organization: ISO/IEC Guide 98-3:2008, "Uncertainty of Measurement - Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995)" (2008).

## Stability of Metal and Non-metal Ion Standard Solutions

Toshihiro SUZUKI\*<sup>1</sup>, Tsutomu MIURA<sup>1</sup>, Yoshiyasu YAMAUCHI<sup>1</sup>,  
Chikako CHEONG<sup>1</sup>, Toshiaki ASAKAI<sup>1</sup> and Masaki OHATA<sup>1</sup>

\* E-mail: toshihiro.suzuki@aist.go.jp

<sup>1</sup> National Metrology Institute of Japan (NMIJ), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8563

(Received March 30, 2020; Accepted July 31, 2020)

The stability of long-term storage was evaluated for 37 metal standard solutions and 12 non-metal ion standard solutions. A Resin bottle or a glass bottle was used, depending on the kind of the standard solution. In addition, a case where the resin bottle was sealed in an aluminum-laminated plastic bag was also examined. The storage conditions were room temperature storage and refrigerated storage. In the stability test, the solution mass in the bottle and the mass fraction of the target element or ions in the solution were monitored. Since the solution mass showed a decreasing tendency due to a evaporation of the solvent, the influence of the evaporation on the mass fraction of the target element or ions was evaluated based on the decrease rate of the solution mass. In addition, the stability of the target element or ions was evaluated by calculating the mass of the target element or ions in the standard solution as the product of the solution mass and the mass fraction of the target element or ions, and by estimating the dependence of the mass on storage period. In consideration of these two evaluation results, the uncertainty of the long-term stability of the standard solution was evaluated.

*Keywords:* metal standard solution; non-metal ion standard solution; long-term storage; stability; uncertainty.

## 最近のトピックスから

一般財団法人化学物質評価研究機構  
四角目 和広

### 1. 令和2年度標準物質協議会 講演会の開催

令和2年度の活動の一環として、標準物質協議会 講演会が令和3年3月16日にWEB形式で開催されました。

- ・講演1; ISO/RECMOの動向と関連文書(産業技術総合研究所 朝海敏昭様)
- ・講演2; プラスチックの生分解とマイクロプラスチック(化学物質評価研究機構 菊地貴子様)

標準物質協議会としては、はじめてのWEB開催となりましたが、大きなトラブルもなく終了できました。当日の講演資料は、次号以降の会報に掲載予定です。

### 2. 第3期知的基盤整備計画

前号でも記載しましたが、現在、第3期知的基盤整備計画(2021年度から2030年度)の策定が進められています。会員の皆さまには、経済産業省より意見募集(パブリックコメント)が行われていることをメールにてご案内しました。

第3期知的基盤整備計画に関する詳細は、以下URLをご参照ください。

[https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sa\\_ngyo\\_gijutsu/chiteki\\_kiban/index.html](https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sa_ngyo_gijutsu/chiteki_kiban/index.html)

### 3. 計測標準フォーラム 講演会の開催

前号で「Intermeasure2021(計量計測展)」の併催事業として、「計測標準フォーラム第18回講演会～健康な生活を支える計量標準・計測技術～」の開催予定とお伝えしましたが、新型コロナウイルスの影響を受け、「Intermeasure2021(計量計測展)」が中止となり、急遽、「計測標準フォーラム第18回講演会～健康な生活を支える計量標準・計測技術～ NMIJ計量標準セミナー共催」として、WEB開催(2021年3月8日～3月12日)となりました。なお、これまでもご案内していますが、標準物質協議会は計測標準フォーラムの会員機関です。

## 編集後記

通勤途中の桜は、間もなく満開を迎えようとしていますが、今年の桜も仲間や家族と宴会花見とはいかないようです。新型コロナウイルス禍の甚大な影響を受けるものの、季節は毎年の移り変わりにあることをあらためて実感します。

会報第 88 号をお届けいたします。

鈴木俊宏様を第一著者とする分析化学誌の論文をご寄稿（転載）いただきました。これだけ多くの無機標準液について長期間にわたる保存安定性試験を行った論文データは、ほとんど見当たらず、大変有意義なデータと思います。個人的には、標準物質、特に標準液に関する各種データ取

得に係わったきた者として、根気強く長期間にわたる精確なデータ取得と論文化に取り組まれたことに敬意を表したいと思います。

新型コロナウイルス禍の影響を受け、標準物質協議会の活動が制限されている状況ではありますが、皆様方のご協力によりまして WEB での講演会を開催できましたこと、また、会報第 88 号を発行することができましたこと感謝申し上げます。会報につきましては、引き続き、皆様からのご寄稿をいただきたく、よろしく願い申し上げます。

(四角目)



(パンジーとホトケノザ 埼玉県杉戸町)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp