

ICP-MS による元素の定量分析法と 合成不確かさ評価の実践

環境、食品、マテリアルなどの分野において、元素の定量分析が求められる。本稿は誘導結合プラズマ質量分析計によって取得される元素信号の特徴を考慮し、スペクトル干渉と非スペクトル干渉の対策を解説する。また、実用的な定量法として、内部標準補正を併用した検量線法の実践を紹介し、不確かさ評価法を説明する。なお、検量線の傾きと切片の求め方および濃度値の不確かさの評価に関して、表計算ソフト Excel を用いた方法を紹介する。

朱彦北

1 はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法（inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS）の装置は、強力なイオン化源であるアルゴンプラズマと質量電荷比に基づいてイオンを同定する質量分析計によって構成される。アルゴンプラズマは極めて高温（約 6000～7000 K）であり、元素周期表中のすべての元素のイオン化が可能である。イオン化率は元素のイオン化ポテンシャルに依存するが、金属、半金属、非金属のいずれもイオン化されて分析可能である。また、分光器を用いた分光分析に比べ、質量分析計はイオンの分析に対して高い選択性を有し、異なる質量数を有する同位体の分析にも有効である。したがって、ICP-MS は多くの分野において高感度な多元素分析法として普及してきた¹⁾。

ICP-MS による元素分析は、定性分析、定量分析、同位体分析がいずれも可能である。近年では、ミリ秒以下の積分時間での時系列信号を用いた単一粒子分析にも展開されている。しかしながら、環境試料および食品における有害元素の評価や、医薬品およびマテリアルにおける規制対象元素の評価において、いずれも定量的な結果が重要である。

適切な試料導入系を用いれば、気体、液体、固体のいずれも ICP-MS による元素分析可能であるが、多くの定量分析現場は試料を溶液化して分析している。また、高速液体クロマトグラフィー（high performance liquid chromatography, HPLC）システムを併用することによって、元素の形態別分析も可能である。

本稿では、汎用性の観点から、溶液化した試料を用いることを前提に、ICP-MS による元素の定量分析について解説する。なお、基本原理は HPLC システムを併用した形態別の定量分析にも適用可能であるが、その詳細

は省略する。

2 装置構成と測定信号

2.1 ICP-MS 装置の概要

ICP-MS 装置は、ネブライザー、スプレーチャンバー、プラズマトーチ、コーン、イオンレンズ、質量分離部、検出器などによって構成されている。図 1 に汎用的な四重極型 ICP-MS 装置の構造概要を示す。なお、干渉軽減手段としたコリジョン・リアクションセル（collision reaction cell, CRC）付きの機種を示している。また、四重極型 ICP-MS と異なる質量分離部を有する磁場・電場二重収束（または高分解能）型 ICP-MS、飛行時間型 ICP-MS、タンデム四重極型 ICP-MS も広く利用されている。

ICP-MS 装置において、ネブライザーによって溶液を噴霧し、スプレーチャンバーを通すことによって大きい液滴を落とし、残りの微細液滴がプラズマトーチの内管（即ちインジェクター）からプラズマの中心に導入され、プラズマ内で液滴成分が気化・原子化を経てイオン化され、コーンの先端の細孔を通して真空状態の質量分離部に導入される。後段のスキーマコーンを通過したプラズマ成分（液滴成分を含む）は電気中性であるが、イオン

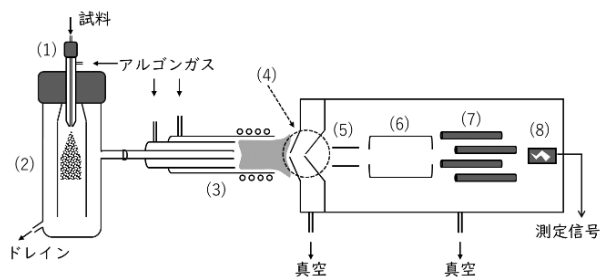


図1 四重極型 ICP-MS の構造概要

(1) ネブライザー、(2) スプレーチャンバー、(3) プラズマトーチ、(4) コーン、(5) イオンレンズ、(6) CRC、(7) 四重極、(8) 検出器。

レンズを通過することによって正の電荷を持つイオンだけさらに後段の CRC に進み、CRC を制御することにより干渉イオンを軽減させ、さらに四重極を通過することによって、指定された質量電荷比を持つ目的イオンが検出器に到達し、測定信号として検出される。

2.2 ICP-MS の測定信号例

ICP-MS はイオンの質量電荷比 (m/z) の違いによって元素を識別し、その信号強度と溶液中の元素濃度の相関から未知試料溶液中の元素濃度が求められる。ICP-MS の測定信号例を図 2 に示す。

一般的に、 $^{16}\text{O}^+$ や $^{40}\text{Ar}^+$ のような莫大な信号強度で得られるイオンは検出器の劣化を避けるために測定禁止とされる場合が多い。本稿は、ICP-MS の測定信号の特徴を知る機会として、図 2 には測定禁止イオンも含めた信号を示している。また、図 2 には質量電荷比 10~100 のイオンについて示しているが、ほとんどの ICP-MS 装置は質量電荷比 2~260 の範囲をカバーしている。

アルゴンプラズマが 6000 K 以上の超高温のため、ほとんどの元素は一つの電荷を持つイオンとして高い感度で測定できる。この場合、目的イオンの質量電荷比は当該元素の同位体の相対原子質量に等しい、例えば $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{24}\text{Mg}^+$ 、 $^{39}\text{K}^+$ 、 $^{44}\text{Ca}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$ はそれぞれの質量電荷比は 23, 24, 39, 44, 57 であるため、図 2 の横軸の違いによって同定される。

図 2 に示すように、超純水だけを ICP-MS に導入しても、かなり高い信号強度を示すイオンが検出された。特に、 10^8 CPS (Counts per second) 以上の信号強度を示す $^{16}\text{O}^+$ や $^{40}\text{Ar}^+$ のほか、質量電荷比 14, 17, 18, 41 のイオンもそれぞれ 10^6 CPS 以上の信号強度を示している。後者はそれぞれ $^{14}\text{N}^+$ 、 $^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 、 $^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$ (一部 $^{18}\text{O}^+$)、 $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ に由来する。また、質量電荷比 32, 56, 80 において顕著に高い信号強度を示すのはそれぞれ $^{16}\text{O}_2^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}_2^+$ に由来する。

ICP-MS の測定信号において、目的イオンは質量電荷

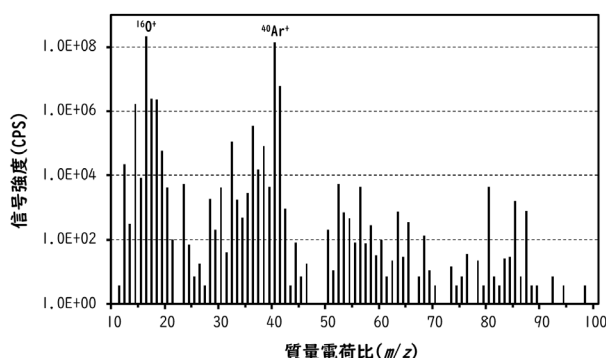


図 2 四重極型 ICP-MS の測定信号例

ICP-MS 装置, Agilent 7700; CRC ガス, 不使用; 高周波出力, 1550 W; キャリーガス, 0.8 mL/min; メークアップガス, 0.4 mL/min; 試料, 超純水。

比によって同定されるが、異なる元素の同位体が同じ質量電荷比に現れることも多い。例えば $^{46}\text{Ca}^+$ と $^{46}\text{Ti}^+$ 、 $^{87}\text{Rb}^+$ と $^{87}\text{Sr}^+$ 、 $^{112}\text{Cd}^+$ と $^{112}\text{Sn}^+$ などが挙げられる。また、ある質量電荷比における信号強度に寄与するのは単原子イオンに限らず、多原子イオンも考慮しなければならない。例えば、 $^{32}\text{S}^+$ と $^{16}\text{O}_2^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ と $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{112}\text{Cd}^+$ と $^{86}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ などが挙げられる。このように、同じ質量電荷比を持つイオン同士は測定信号が重なるため、互いにスペクトル干渉を与える。定量分析における対策が欠かせない。

ICP-MS は、図 2 に示す信号強度対質量電荷比の測定信号例以外に、経過時間に対する質量電荷比毎の信号強度変化を示す時系列分析にも有効である。時系列分析はフローインジェクションやクロマトグラフィーなどとの組み合わせで使用される場合が多いが、本稿は省略する。

2.3 検出器の計数・計測モード

現在、ICP-MS 装置の検出器は 10 桁の直線性を有することが、ほとんどのメーカーによって強調されている。典型的には低い信号強度範囲にパルス計数モードと高い信号強度範囲にアナログ計測モードとの組み合わせによって実現される。通常、パルス計数モードは 0~ 10^6 CPS の範囲内で良い直線性を示すが、アナログ計測モードは 10^4 ~ 10^9 CPS の範囲内で良い直線性を示す。検出器の計数・計測モード違いによって、元素濃度に対する信号強度の応答特性が異なるため、0~ 10^9 CPS の広い範囲内の直線性はパルス計数/アナログ計測 (pulse/analog, P/A) の補正によって実現される。例えば、パルス計数とアナログ計測の両方が直線性を示す 10^4 ~ 10^6 CPS 範囲内において、それぞれのモードで得られた信号強度と元素濃度の相関性を求めて、P/A 補正係数が算出できる。

多くの ICP-MS 装置は指定の元素標準液を用いて、パルス計数とアナログ計測による信号強度を取得し、P/A 補正係数の算出と測定結果への適用が自動的に行われる。しかしながら、意図しないミスなどによって誤った P/A 補正係数が適用されることも考えられる (即ち P/A 補正の誤り)。

高い濃度の試料や標準液の導入によるメモリー効果のリスクも考慮し、P/A 補正の誤りを避けるために、定量分析の最大信号強度を 10^6 CPS 以下の範囲内に抑えておくことを勧める。

2.4 目的イオンの選択

アルミニウム、マンガン、ヒ素などの単核種元素を除き、多くの元素は複数の安定同位体が存在し、そのイオンを測定することによって該当元素の定量分析ができる。アルゴンプラズマをイオン化源とした ICP-MS は、ほとんどの元素をイオン化し、その同位体の質量電荷比

表1 鉄, 銅, 亜鉛, 鉛の安定同位体

元素	安定同位体のイオン	同位体存在度 (%)	干渉イオンの例
鉄	$^{54}\text{Fe}^+$	5.85	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$
	$^{56}\text{Fe}^+$	91.75	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
	$^{57}\text{Fe}^+$	2.12	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	$^{58}\text{Fe}^+$	0.28	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$
銅	$^{63}\text{Cu}^+$	69.15	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$
	$^{65}\text{Cu}^+$	30.85	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$
亜鉛	$^{64}\text{Zn}^+$	49.17	$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$, $^{64}\text{Ni}^+$
	$^{66}\text{Zn}^+$	27.73	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$
	$^{67}\text{Zn}^+$	4.04	$^{134}\text{Ba}^{2+}$
	$^{68}\text{Zn}^+$	18.45	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$
	$^{70}\text{Zn}^+$	0.61	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
鉛	$^{204}\text{Pb}^+$	1.04	$^{204}\text{Hg}^+$
	$^{206}\text{Pb}^+$	20.84	$^{205}\text{Tl}^1\text{H}^+$
	$^{207}\text{Pb}^+$	17.62	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
	$^{208}\text{Pb}^+$	51.28	$^{192}\text{Os}^{16}\text{O}^+$

に基づいて元素を同定できる。

水質検査項目である鉄, 銅, 亜鉛, 鉛の安定同位体について表1にまとめる。ICP-MSによる定量分析に際して目的イオンの選択は以下のことを考慮しなければならない。

- ① 同重体（即ち異なる元素で同じ相対原子質量を持つ同位体）存在の有無。例えば、表1中の $^{64}\text{Zn}^+$ と $^{204}\text{Pb}^+$ はそれぞれ $^{64}\text{Ni}^+$ と $^{204}\text{Hg}^+$ と同じ質量電荷比を持ち、元素の同定において懸念があるため、定量分析に用いることを勧めない。
- ② 同位体の存在度。同位体の存在度が高いほどそのイオンの信号強度も高く、より高い分析感度が得られるため、該当元素の定量分析に優先的に選択できる。
- ③ 多原子イオンや2価イオン（例 $^{134}\text{Ba}^{2+}$ ）による干渉イオンの影響。アルゴンプラズマが強力なイオン化源であるゆえに、プラズマガスや溶媒成分、試料中の共存成分もイオン化されるため、様々な干渉イオンも生じる。クールプラズマやCRC技術の活用によって、干渉イオンの影響を無視できるレベル（例、試料中の該当元素由来の信号強度の1%以下）まで抑制できれば、該当元素の定量分析に選択できる。また、干渉イオンの影響が無視できない場合、干渉を定量的に補正できれば使用してもよい。

2・5 積分時間の設定

図2にはICP-MSによる測定の実信号強度単位はCPSで表されていて、1秒間あたりのカウント数である。同じ信号強度値であっても、積分時間の違いによってその再現性が異なる。

検出器による計数の標準偏差はおおよそカウント数の平方根に等しい。すなわち、10000カウントだったら、

その標準偏差は約100カウントであり、相対値が1%程度になる。例えば、積分時間0.1秒と1.0秒で得られた10000CPSはいずれも1秒間当たりのカウント数は10000であるが、検出器によって計数されたのはそれぞれ1000カウント（0.1秒間）と10000カウント（1.0秒間）になるため、相対標準偏差がそれぞれ約3.2%と1.0%になる。

一般的に、定量分析のため積分時間を1.0秒に設定すればよいが、100000CPS以上の高い信号強度が予想されれば0.1秒に設定しても1.0%程度の相対標準偏差で測定できる。逆に1000CPS以下の低い信号強度が予想される場合は、より長い積分時間（例えば5秒）に設定することによって、測定値の相対標準偏差を抑えることができる。

当然ながら、積分時間が長ければ測定時間も長くなるので、精度目標に合わせて妥当な積分時間を設定することが大切である。また、同位体ごとの積分時間設定が可能であるため、それぞれの予想信号強度に合わせて設定してもよい。

定量分析には、複数回の繰り返し測定に基づいて平均値と標準偏差の算出が必要である。一般的に、繰り返し回数は3以上に設定される。なお、検出限界（detection limit, DL）を求める際に、バックグラウンド（目的元素濃度が0の標準液）を10回繰り返し測定し、その標準偏差（ σ ）を算出し、 3σ に相当する濃度を検出限界とする。また、標準偏差は、表計算ソフトExcelのStdev関数を用いて容易に求められる。

2・6 数式によるスペクトル干渉の補正法

「2・4 目的イオンの選択」において干渉イオンの補正について触れたが、ここに数式を用いた補正法を紹介する。

食品・環境分野において規制対象元素のひとつであるカドミウムは、安定同位体 $^{110}\sim^{114}\text{Cd}$ はいずれも10%以上の存在度を有し、カドミウムの定量分析に用いることが可能である。しかしながら、 $^{112}\sim^{114}\text{Cd}$ はそれぞれ ^{112}Sn , ^{113}In , ^{114}Sn の同重体による干渉を受けるため、カドミウムの定量分析に用いるときに注意が必要である。一方、 ^{110}Cd と ^{111}Cd のイオンはそれぞれ $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$ と $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ による多原子イオン干渉を受ける。ここに $^{110}\text{Cd}^+$ の測定における $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ の干渉補正を数式で説明する。

数式補正のため、カドミウムの検量線作成用の元素標準液や試料溶液以外に、モリブデンの標準液（例えば10 ng/g Mo 標準液）を用意する必要がある。

この10 ng/g Mo 標準液をICP-MSに導入し、質量電荷比94（目的イオン $^{94}\text{Mo}^+$ ）と110（目的イオン $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ ）における信号強度を測定する。式（1）に基づいて干渉補正のファクターを求めることができる。な

お、 f , ^{110}Si と ^{94}Si はそれぞれ干渉補正のファクター、 $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ と $^{94}\text{Mo}^+$ の信号強度を示す。

$$f = ^{110}\text{Si}/^{94}\text{Si} \dots\dots\dots (1)$$

試料溶液を ICP-MS に導入し、質量電荷比 94 と 110 における信号強度を測定すれば、 $^{110}\text{Cd}^+$ の測定における $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ の干渉は式 (2) を用いて補正できる。なお、 $^{110}\text{Si}^*$, $^{110}\text{Si}^0$, $^{94}\text{Si}_{\text{sam}}$ はそれぞれ補正後の $^{110}\text{Cd}^+$ 信号強度、補正前の $^{110}\text{Cd}^+$ 信号強度、と $^{94}\text{Mo}^+$ の信号強度を示す。

$$^{110}\text{Si}^* = ^{110}\text{Si}^0 - ^{94}\text{Si}_{\text{sam}} \cdot f \dots\dots\dots (2)$$

3 定量分析法

ICP-MS によって得られたイオンの信号強度に基づいて、試料溶液中の元素濃度を決定する手法は複数あるが、本稿に汎用的な内部標準補正を併用した検量線法を紹介する。

3.1 内部標準補正

マトリックスによる影響や測定中の信号ドリフトを補正するため、内部標準元素を用いることが多い。内部標準元素の要件として、目的元素と相互にスペクトル干渉を起こさないこと、試料中の含有量が無視できること、ICP-MS 分析中の挙動が目的元素に近いことなどがあげられる。

スペースチャージ効果の観点から、内部標準元素と目的元素の質量電荷比が近いほうが望ましい。しかしながら、ロバストな分析条件を採用することによってスペースチャージ効果は無視できるレベルに抑えることができれば、質量電荷比の差に依存せず内部標準元素を選ぶこ

とも可能である。一方、分析条件や目的元素の化学性質によってイオン化干渉の可能性が高い場合には、目的元素と近いイオン化ポテンシャルの元素を優先にすることが望ましい。例えばクーラプラズマ条件下で $^{23}\text{Na}^+$ の分析には、質量電荷比の近い $^{24}\text{Mg}^+$ よりも、イオン化挙動が類似の $^{85}\text{Rb}^+$ を優先に選択する。

内部標準元素の選択の妥当性評価には、内部標準元素と目的元素の両方が十分な信号強度を示す試料溶液または標準液を、測定バッチ内で間隔を空けて複数回測定し、目的元素と内部標準元素の信号強度比の変動が十分に小さいこと（例えば相対標準偏差 3 % 以内）を確認することが有効である。

ICP-MS を用いて銅の分析における内部標準補正の計算例を表 2 にまとめる。なお、目的イオンと内部標準イオンはそれぞれ $^{63}\text{Cu}^+$ と $^{59}\text{Co}^+$ である。試料名に示すように、「標準液 4」を繰り返して測定しており、 $^{63}\text{Cu}^+$ と $^{59}\text{Co}^+$ の信号強度比を用いて目的イオンと内部標準イオンの相対的な変動を確認できる。表中の信号強度比は 0.4109~0.4117 の狭い範囲にあり、相対標準偏差が約 0.10 % であり、 $^{63}\text{Cu}^+$ と $^{59}\text{Co}^+$ の信号強度のドリフトの挙動が高度に一致していて、内部標準の選択が妥当であることがわかる。

$^{59}\text{Co}^+$ の信号強度と各溶液中の Co 濃度から $^{59}\text{Co}^+$ の感度 (S_{Co}) が算出できる。内部標準補正係数 (f_{Is}) は式 (3) に基づいて算出できる。

$$f_{\text{Isi}} = S_{\text{Co}^*}/S_{\text{Coi}} \dots\dots\dots (3)$$

なお、 f_{Isi} , S_{Co^*} と S_{Coi} はそれぞれ対象試料の補正係数、基準試料と対象試料中の Co の感度 (S_{Co}) である。表 2 には、「標準液 4-1」を基準試料とした計算例を示

表 2 ICP-MS による測定信号と内部標準補正計算例

試料名	信号強度 (CPS)		信号強度比 $^{63}\text{Cu}^+ / ^{59}\text{Co}^+$	Co 濃度 (ng/g)	$^{59}\text{Co}^+$ 感度 (CPS・g/ng)	内部標準 補正係数	$^{63}\text{Cu}^+$ 補正後 信号強度 (CPS)
	$^{59}\text{Co}^+$	$^{63}\text{Cu}^+$					
標準液 4-1	98141	40338	0.4110	7.416	13234	1.0000	40338
標準液 1	106501	407.0		7.822	13616	0.9720	395.6
標準液 2	100814	31977		7.592	13279	0.9966	31870
標準液 3	95507	34994		7.199	13266	0.9976	34910
標準液 5	100962	54564		7.666	13171	1.0048	54828
標準液 6	100221	58355		7.622	13149	1.0065	58735
標準液 4-2	98420	40442	0.4109	7.416	13272	0.9972	40327
ブランク 1	113640	434.9		8.188	13879	0.9536	414.7
ブランク 2	110403	450.8		8.181	13495	0.9807	442.1
ブランク 3	109497	439.0		7.859	13933	0.9499	417.0
標準液 4-3	97187	40002	0.4116	7.416	13106	1.0098	40395
試料液 1	96628	43785		7.859	12295	1.0764	47130
試料液 2	101721	43246		8.206	12396	1.0676	46170
試料液 3	99584	43834		8.014	12427	1.0650	46684
標準液 4-4	95964	39511	0.4117	7.416	12941	1.0227	40407

している。内部標準補正係数を用いて、 $^{63}\text{Cu}^+$ 補正後の信号強度は式(4)に基づいて算出できる。

$$y_i = y_{i0} \cdot f_{\text{ISI}} \dots\dots\dots (4)$$

なお、 y_i と y_{i0} はそれぞれ対象試料中 $^{63}\text{Cu}^+$ の補正後と補正前の信号強度である。

3.2 検量線の作成と応用

検量線法では、一連の既知濃度($x_i, i = 1 \sim n$)の元素標準液から得られた目的イオンの信号強度($y_i, i = 1 \sim n$)に基づいて、最小二乗法を用いて式(5)の回帰直線を求める²⁾。なお、 a と b はそれぞれ検量線の傾きと切片を表す。

$$y = a \cdot x + b \dots\dots\dots (5)$$

また、 a と b はそれぞれ式(6)と(7)を用いて求めることができ、その標準誤差 $s(a)$ と $s(b)$ はそれぞれ式(8)と(9)を用いて求めることができる。なお、 $\bar{x}$ と $\bar{y}$ はそれぞれ x_i と y_i から求めた平均値を表す。

$$a = \frac{\sum(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (6)$$

$$b = (\bar{y} - a \cdot \bar{x}) \dots\dots\dots (7)$$

$$s(a) = \frac{\sqrt{\sum(y_i - b - a \cdot x_i)^2}}{\sqrt{\sum(n-2) \cdot (x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots (8)$$

$$s(b) = \frac{\sqrt{\sum(y_i - b - a \cdot x_i)^2 \sum(x_i)^2}}{\sqrt{n \cdot (n-2) \cdot \sum(x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots (9)$$

表計算ソフト Excel 内でこれらの式を組み立て計算してもよいが、ここには Excel の関数を使った求める方法を紹介する。

図3のように、銅標準液の測定で得られた $^{63}\text{Cu}^+$ の信号強度(内部標準補正後)と銅濃度のデータを Excel のシート内にまとめる。 a 、 b 、 $s(a)$ 、および $s(b)$ を求めるために、破線の枠で囲まれている B3~B8 の濃度値と C3~C8 の信号強度平均値を用いる。

	A	B	C	D	E
1	標準液番号	銅濃度 (ng/g), x_i	$^{63}\text{Cu}^+$ 信号強度 (CPS), y_i		
2			平均値	±	標準偏差
3	1	0.00	395.6	±	9.8
4	2	3.76	31870	±	149
5	3	4.09	34910	±	181
6	4	4.74	40338	±	179
7	5	6.45	54828	±	235
8	6	6.93	58735	±	193

図3 表計算ソフト Excel 用検量線データ例

下記カッコ内の文字列を Excel のセルに入力することによってそれぞれの値が得られる。

「=Slope(C3:C8, B3:B8)」

「=Intercept(C3:C8, B3:B8)」

「=Index(Linest(C3:C8, B3:B8, True, True), 2, 1)」

「=Index(Linest(C3:C8, B3:B8, True, True), 2, 2)」

Slope と Intercept はそれぞれ切片と傾きを求める関数である。Linest は回帰分析のパラメーターを出力する関数であり、Index 関数は Linest 関数の出力から $s(a)$ と $s(b)$ の値を抽出する。上記の関数はいずれも図3の「C3:C8」で指定した信号強度値と「B3:B8」で指定した濃度値に合わせて示しているが、実際の応用はデータの格納セル範囲に合わせて調整する。図3中のデータから算出される a 、 b 、 $s(a)$ 、と $s(b)$ の値は、それぞれ 8425, 374.5, 22.59, 110.3 である。なお、ここには、各パラメーターは4桁の有効数字で表示している。

上記で得られた切片と傾きを用いて、図3中のデータから銅の検量線の式(10)を確立できる。

$$y = 8425 \cdot x + 374.5 \dots\dots\dots (10)$$

この式に基づいて、バックグラウンド等価濃度(background equivalent concentration, BEC)を算出でき、標準液番号「1」の $^{63}\text{Cu}^+$ 信号強度の標準偏差から DL 値が求められる。

$$\text{BEC} = b/a = 374.5/8425 = 0.04 \text{ (ng/g)}$$

$$\text{DL} = 3\sigma/a = 3 \times 9.8/8425 = 0.003 \text{ (ng/g)}$$

また、未知試料で得られた信号強度 y_u から銅濃度 x_u の計算は式(10)の変形である式(11)に基づいて求められる。

$$x_u = (y_u - 374.5)/8425 \dots\dots\dots (11)$$

ブランクと試料中の銅濃度結果例を表3にまとめる。

表3 ブランクと試料中の銅濃度結果例

試料名	信号強度 (CPS)	濃度 (ng/g)
	平均値 ± 標準偏差	平均値 ± 標準偏差
ブランク 1	414.7 ± 21.4	0.0048 ± 0.0002
ブランク 2	442.1 ± 16.9	0.0080 ± 0.0003
ブランク 3	417.0 ± 16.3	0.0050 ± 0.0002
ブランク平均		0.0059 ± 0.0018
試料液 1	47130 ± 332	5.549 ± 0.039
試料液 2	46170 ± 212	5.436 ± 0.025
試料液 3	46684 ± 234	5.497 ± 0.028
試料平均		5.494 ± 0.057

なお、個別ブランクと試料の濃度の平均値は式 (11) に基づいて信号強度の平均値から算出され、付随する標準偏差は信号強度の相対標準偏差と濃度の平均値から算出される。一方、「ブランク平均」の濃度結果について、「ブランク 1~3」の平均値から算出され、「試料平均」も同様に算出される。したがって、個別ブランクと試料の濃度値の標準偏差は ICP-MS による信号強度の測定に依存するが、「ブランク平均」と「試料平均」の濃度値の標準偏差は試料調製に依存する。

3.3 検量線法の不確かさ評価

表 3 の結果に基づいて、「試料平均」の濃度値から「ブランク平均」の濃度値を差し引いて、標準偏差に合わせて簡易形の報告値「 $(5.488 \pm 0.057) \text{ ng/g}$ 」が得られる。

しかしながら、試料調製や検量線由来の変動を考慮した不確かさ評価が求められる場合もあるので、ここに「スプレッドシート」法で実用的な計算例を紹介する。

例えば、式 (5) の変形を拡張して、式 (12) に基づいて未知試料中の元素濃度 (x) を求めることができる。

$$x = (y - b) / a \cdot p \cdot std - blk \dots\dots\dots (12)$$

ここには、検量線の基本パラメーター (y , b , a) のほかに、試料調製 (p)、標準液補正 (std)、ブランク (blk) に関するパラメーターを新たに加えた。表計算ソフト Excel を用いた計算例を図 4 に示す。

図 4 には、グレー塗りつぶしのセルは入力項目を示している。具体的には C5~C10 のセルにそれぞれのパラメーターの平均値 (avg) を、D3~I3 のセルにそれぞれのパラメーターの標準不確かさ (u) を示している。D5~I10 ブロック内のセルには、D5, E6, F7, G8, H9, I10 はそれぞれの「 avg 」と「 u 」の和として求められ、これ以外はそれぞれの「 avg 」に等しい。

今回の例では、試料調製と標準液補正のパラメーター avg 値はいずれも 1.000 とする。すなわち、平均値に対

する補正は発生しない。これ以外のパラメーターの avg はいずれも実験から得られた値である。

また、K 列に各パラメーターの標準不確かさのタイプを示すとおり、標準液補正は「タイプ B」であり、それ以外は「タイプ A」である。標準液補正の不確かさは認証書の元素濃度と拡張不確かさを用いて相対標準不確かさを求め、標準液補正の標準不確かさとする。検量線の切片と傾きの標準不確かさは前文で求めた $s(b)$ と $s(a)$ を用いる。信号強度 (表 3 中の「試料液 1」を使用) の標準不確かさは計測値の標準偏差 (332) と測定の繰り返し回数 (10) から求める ($332/\sqrt{10}$)。試料調製とブランクの標準不確かさはそれぞれ表 3 の「試料平均」と「ブランク平均」の相対標準偏差とサンプル数 (3) から求める ($0.057/5.494/\sqrt{3}$, $0.00018/0.0059/\sqrt{3}$)。

式 (12) に基づいて、C11~I11 のセル内の濃度値が求められる。各パラメーターの平均値から求めた C11 セルの濃度値に対して、各パラメーターの標準不確かさ由来の濃度差およびその平方をそれぞれ D12~I12 と D13~I13 のセルに示す。

さらに、合成不確かさとして、濃度差の平方和 (C14) の平方根 (セル C16) が求められ、濃度値と併用して相対合成不確かさ (セル C17) が求められる。また、各パラメーターによる合成不確かさへの寄与率 (C15~I15) は濃度差の平方 (D13~I13) とその和 (C14) から算出される。

表 3 の「試料平均」の濃度値 5.494 ng/g から「ブランク平均」の濃度値 0.0059 を引き、さらに図 4 のセル C17 の「相対合成不確かさ」 0.769% に合わせ、信頼の水準約 95 % を示す拡張不確かさ (U 包含係数 $k = 2$) の値が求められる。

$$U = 5.488 \times 0.769 \% \times 2 = 0.084 \text{ (ng/g)}$$

最終的に、銅濃度の報告値は「 $(5.488 \pm 0.084) \text{ ng/g}$ 」としてまとめる。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2	パラメーター	記号	u	値						単位	不確かさ タイプ
3				y	b	a	p	std	blk		
4			avg	105	110.3	22.59	0.006	0.002	0.0010		
5	信号強度	y	47130	47235	47130	47130	47130	47130	47130	CPS	A
6	検量線切片	b	374.5	374.5	484.8	374.5	374.5	374.5	374.5	CPS	A
7	検量線傾き	a	8425	8425	8425	8448	8425	8425	8425	CPS・g/ng	A
8	試料処理再現性	p	1.000	1.000	1.000	1.000	1.006	1.000	1.000	-	A
9	標準液補正	std	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.002	1.000	-	B
10	ブランク	blk	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0069	ng/g	A
11	濃度	x	5.544	5.556	5.531	5.529	5.578	5.555	5.543	ng/g	
12	濃度差	Δx		0.0125	-0.0131	-0.0148	0.0338	0.0111	-0.0010	ng/g	
13	濃度差の平方	$(\Delta x)^2$		1.6E-04	1.7E-04	2.2E-04	1.1E-03	1.2E-04	1.1E-06	(ng/g) ²	
14	濃度差の平方和	$\Sigma(\Delta x)^2$	0.0018							(ng/g) ²	
15	不確かさの寄与率	$(\Delta x)^2 / \Sigma(\Delta x)^2$		8.55	9.43	12.12	63.05	6.78	0.06	%	
16	合成不確かさ	$u_c(\Sigma(\Delta x)^2)^{1/2}$	0.043							ng/g	
17	相対合成不確かさ	ru_c	0.769							%	

図 4 表計算ソフト Excel 用検量線法の合成不確かさ計算例

4 結 語

本稿は ICP-MS の測定信号の特徴の説明とともに、表計算ソフト Excel を用いた内部標準補正併用の検量線法の実践と不確かさ評価法をまとめた。検量線の作成を含む一連の作業は、装置メーカーによって自動化が進んでいるが、分析者は生データの処理から報告値を算出する過程を理解するのに本稿を活用してほしい。

文 献

- 1) R. Thomas : *Spectroscopy-U5*, **38**, 8 (2023).

- 2) EURACHEM : *EURACHEM / CITAC Guide CG 4 : Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, **3** edn., (2012).



朱彦北 (Zhu Yanbei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所
(〒305-0032 茨城県つくば市梅園 1-1-1).
工学博士。《現在の研究テーマ》 ICP-MS による元素分析技術の高度化。《主な著書》
“誘導結合プラズマ質量分析法——装置の基礎から測定法・メンテナンスまで”, (丸善).
《趣味》ランニング, バスケットボール,
読書, 晩酌.
E-mail : yb-zhu@aist.go.jp

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました！ 初学者必見！ 正しく分析するための 241 ページです。

本書は書籍化の第二弾として、「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事、合計 36 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

本書は下記の二章だてとなっています。

〈1 章 分析における試料前処理の基礎知識〉

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 土壌中重金属分析のための前処理法 | 11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理 |
| 2. 岩石試料の分析のための前処理法 | 12. 放射性核種分析のための前処理法 |
| 3. プラスチック試料の分析のための前処理法 | 13. 脂質分析のための前処理法 |
| 4. 金属試料分析のための前処理 | 14. 糖鎖分析のための試料前処理 |
| 5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い | 15. イムノアッセイのための前処理法 |
| 6. 食品分析のための前処理法 | 16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法 |
| 7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理 | 17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法 |
| 8. 生体試料のための前処理法 (液-液抽出) | 18. セラミックス試料分析のための前処理法 |
| 9. 生体試料のための前処理法 (固相抽出) | |
| 10. 環境水試料の分析のための前処理法 | |

〈2 章 分析試料の正しい取り扱い方〉

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 生体 (血液) | 10. 岩石 |
| 2. 生体 (毛髪) | 11. 食品 (農産物の残留農薬) |
| 3. 金属 (非鉄金属) | 12. ガラス |
| 4. 金属 (鉄鋼) | 13. 環境 (陸水) |
| 5. 食品 (酒類) | 14. 温泉付随ガス |
| 6. 医薬品 (原薬・中間体・原料) | 15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整 |
| 7. 海水 (微量金属) | 16. 環境 (ダイオキシン類) |
| 8. 考古資料 | 17. 高分子材料 |
| 9. 海底下の試料 (地球深部の堆積物および岩石) | 18. 沈降粒子 |

なお、『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため、記事の中には執筆者の所属も含め、部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません。本書では、各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで、再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません。