

定量下限から見た ICP 発光分析法における測定値の信頼性

Measurement reliability in ICP atomic emission spectrometry from the limit of quantitation

村山 晃人

指導教員 上本 道久

明星大学大学院 理工学研究科 環境システム学専攻 環境分析化学研究室

キーワード: 信頼性, 定量下限, 相対標準偏差, ICP 発光分析法, 発光スペクトル

1. 緒言

分析値を求める手段として機器分析が圧倒的主流の昨今であるが、その装置・方法でどこまではかれるか、どの程度測定値の信頼性が保てるのかについては殆ど議論の対象となっていない現状がある。その為、出現したピーク強度や数値の大小をもって報告者が感覚的に定量下限値を決めている事例が現在でも少なくない。規制値以下なのかそうでないのか、分析値の信頼性を考慮した判断がなされることが多くないため、実際問題として例えば築地から豊洲への市場移転では移転延期と汚染土壌対策などの社会問題が発生した。今までも測定値の信頼性に関する概念をまとめている書籍は発行されてはいる¹⁾ものの、実際に数値化して研究・議論することは殆どなされていない。

本研究では、ICP 発光分析法により複数の元素での定量下限を見積もり、相互比較を行う。定量下限 (LOQ) は、数値を提示し得る最低量であり、信号を認知し得る最小量の検出限界 (LOD) と異なり、実験者が許容し得る信頼性 (相対標準偏差、RSD) と共に提示する必要がある。実験的な見積もりを行って LOQ を決定するのが合理的である所以である。

2. 実験方法

ICP 発光分析での測定用に、市販の単元素および混合金属元素標準液 (関東化学または和光純薬製 1000 mg dm^{-3}) を混合・希釈して、 $0.0003 \text{ mg dm}^{-3} \sim 5 \text{ mg dm}^{-3}$ の範囲で 10 段階の混合金属元素溶液を調製した。液性は 0.5 mol dm^{-3} 硝酸溶液とし、ICP 発光分析装置 (Agilent 5110) を使用し測定した。ろうそく型プラズマの横からの測光 (ラディアル測光) に加えてプラズマの上端方向からの測光 (アキシシャル測光) を行い、2 種類の原子

発光遷移であるイオン線、原子線での比較も行った。

測定は各濃度について 10 回繰り返して測定して、バックグラウンドを差し引いた正味信号のばらつき (RSD) を求めた。濃度と RSD をそれぞれ横軸と縦軸として両対数プロットを取り、定量下限の見積もりを行った。

3. 結果

Al と Cd の測定結果を示し、表 1 では測定元素すべての結果を整理した。

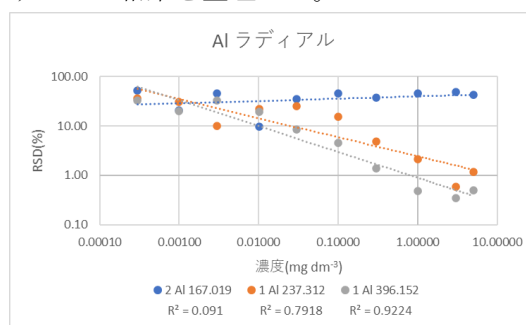


図 1 ラディアル測光における Al の濃度と測定のばらつきとの関係

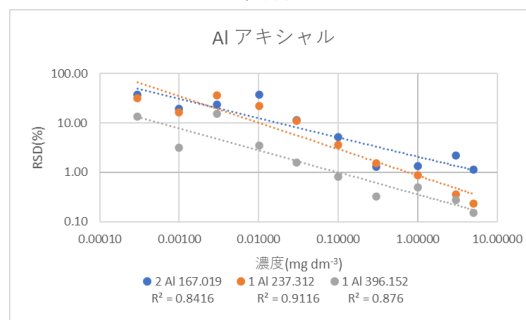


図 2 アキシシャル測光における Al の濃度と測定のばらつきとの関係

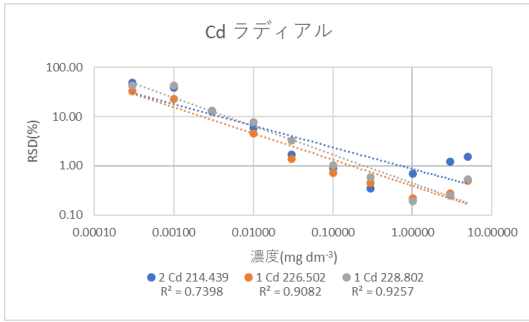


図3 ラディアル測光におけるCdの濃度と測定のばらつきの関係

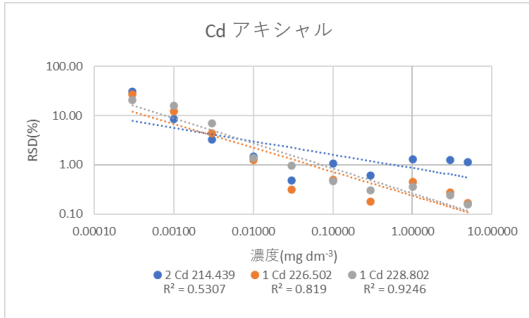


図4 アキシアル測光におけるCdの濃度と測定のばらつきの関係

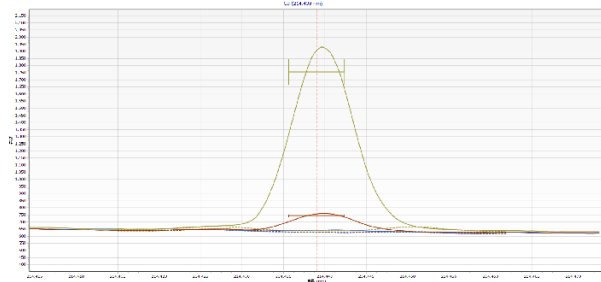


図5 アルミニウムのICP発光スペクトル

表1 ICP発光分析における定量下限値の推定値

元素	波長	ラディアル		アキシアル		
		RSD(5%)	RSD(10%)	RSD(5%)	RSD(10%)	
Al	167.019	---	---	167.019	0.11	0.018
	237.312	0.154	0.026	237.312	0.037	0.010
	396.152	0.037	0.0098	396.152	0.0027	0.00058
Cd	214.439	0.018	0.0037	214.439	0.0015	0.00012
	226.502	0.0082	0.0022	226.502	0.0019	0.00045
	228.802	0.013	0.0038	228.802	0.0031	0.00079
Cr	205.560	0.021	0.0058	205.560	0.0039	0.00080
	267.716	0.014	0.0040	267.716	0.0029	0.00072
	357.868	0.052	0.015	357.868	0.011	0.0033
Cu	224.700	0.048	0.012	224.700	0.018	0.0054
	324.754	0.00352	0.00060	324.754	0.000021	0.0000015
	327.329	0.023	0.0070	327.329	0.0034	0.00084
Fe	238.204	0.013	0.0025	238.204	0.00166	0.00021
	259.940	0.021	0.0042	259.940	0.0033	0.00033
	373.713	2.48	0.25	373.713	0.081	0.021
Mg	279.593	---	---	279.593	---	---
	280.270	---	---	280.270	---	---
	285.213	0.0044	0.00096	285.213	0.00051	0.000085
Mn	257.610	---	---	257.610	---	---
	259.372	25.08	1.04	259.372	0.17	0.021
	279.827	---	---	279.827	24.59	0.98
P	177.434	---	---	177.434	1.00	0.997
	213.618	0.31	0.06	213.618	0.17	0.030
	214.914	0.90	0.13	214.914	0.19	0.049
V	292.401	0.017	0.0047	292.401	0.0048	0.0013
	309.310	0.034	0.012	309.310	0.0065	0.0019
	311.837	0.018	0.0056	311.837	0.0099	0.0033
Zn	202.548	0.0058	0.00094	202.548	0.0011	0.0002
	206.200	0.030	0.0090	206.200	0.0057	0.0015
	213.857	0.0026	0.00020	213.857	0.00013	0.0000023
Pb	182.143	0.63	0.091	182.143	0.040	0.0088
	217.000	0.33	0.073	217.000	0.088	0.024
	220.353	0.031	0.0071	220.353	0.0094	0.0024

4. 考察

ICP発光分析において、濃度既知の溶液を用いた繰り返し測定により、実験的に定量下限 (LOQ) を見積ることが可能であった。原子線とイオン線でLOQに差はなかった。測光形式については、同じ波長ではLOQ(ラディアル測光) > LOQ(アキシアル測光) であったが、発光強度差(感度差)に見合ってLOQが低くなるわけではなかった。

ICP発光分光分析では高温のアルゴンプラズマ中に導入されたサンプル溶液の霧が瞬時に蒸発・分解・原子化・発光し、原子状態またはイオン状態での発光線を測定することができる。また、アキシアル測光は高感度分析に強くイオン化干渉を受けやすい、ラディアル測光は高濃度分析にも利用できてイオン化干渉を受けにくい特徴があるので、総じて、信号のばらつきに相違があると考えられる。

ICP発光分析では、一部の元素(表1)で有意なRSD 5%, 10%の値が算出できなかった。原因として考えられることは、今回の実験で実施した最低濃度である0.0003 mg dm⁻³でも明確にピークが出現している為、ブランクレベルが高いと考えられる。調製段階や研究室の環境などによってコンタミネーションが起きた可能性もあるが、この場合はブランク濃度がLOQになり、それ未満は定量できないものと考えられる。

5. 今後の展望

この一連の測定を繰り返し行い、データの再現性を評価する。また、今回は装置で1回のみ10連でRSDを計算したが、測定回数の変化でRSDに違いがあるのかを確認する。また、多くの元素で測定したり、他の原理の分析手法(HPLC並びにファーンズ原子吸光分析装置など)でも実験を重ねたりすることで、元素の性質による違いや測定原理による違いなども含めて多方面で定量下限の見積りを行って考察する。更に、実試料を用いることにより、LOQが他の共存成分の影響をどの程度受けるのかを調べて、現実的な環境においても有効な指標になりえるかを検討していく。

参考文献

- 1) 上本道久: 分析化学における測定値の正しい取り扱い方、日刊工業新聞社(2011)