

### 無機標準物質

#### 1 はじめに

ミニファイルの今年のシリーズ『標準物質』の他のテーマにも鑑みて、“無機標準物質”は、ここでは限定的に無機化合物（pHを含む）の定量のための校正用標準物質であると考え、それらの選択・入手のための指針を示すことを目的とする。類似のシリーズと考えられる『分析用試薬と校正物質』のミニファイルのシリーズが1999年にあり、その中の“重量・容量分析用試薬、標準物質”<sup>1)</sup>と“機器分析用試薬と標準物質—原子吸光分析、ICP発光分析—”<sup>2)</sup>の2テーマは今回のテーマに近いので、この分野のこの10年間の変化も念頭に置いて示してみたい。

#### 2 金属標準液と非金属イオン標準液

JCSS (Japan Calibration Service System) は計量法トレーサビリティ制度であり、JCSSの登録事業者から表1に示した元素等の金属標準液および非金属イオン標準液が供給されている。市販品の濃度は多くが1000 mg/Lであり、一部100 mg/Lである。B, Cs, Ga, In, Te, V, CN<sup>-</sup>はJCSSの標準液として告示はされているが、2009年8月現在、市販は開始されていない。ただし、シアン化物イオン以外は近いうちに市販が開始される見込みである。米国国立標準技術研究所 (NIST) からは表2に示した多くの元素の金属標準液と陰イオン標準液が頒布されている (<http://www.nist.gov/>, 2009年8月現在)。通常金属標準液の濃度は元素として認証されており、金属の酸化数別のスペシエーションに使

表1 JCSSの金属標準液と非金属イオン標準液

Al, Sb, As, Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Rb, Se, Na, Sr, Tl, Sn, Zn, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (以上供給中); CN <sup>-</sup> , B, Cs, Ga, In, Te, V
--

表2 NISTの無機標準液のシリーズ (NIST SRM 3100台)

Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B (5 mg g <sup>-1</sup> ), Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ge, Au, Hf, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Hg, Mo, Nd, Ni, Nb, Pd, P, Pt, K, Pr, Re, Rh (1 mg g <sup>-1</sup> ), Rb, Sm, Sc, Se, Si, Ag, Na, Sr, S, Ta, Te, Tb, Tl, Th, Tm, Sn, Ti, W, U, V (5 mg g <sup>-1</sup> ), Yb, Y, Zn, Zr (以上、特記以外は10 mg g <sup>-1</sup> ), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (以上、陰イオンは1 mg g <sup>-1</sup> )
--

える認証標準物質 (CRM) としての標準液は限られているが、たとえば産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) のNMIJ CRM 7912-a (ひ酸 [As(V)] 水溶液) などがある (<http://www.nmij.jp/>)。

JCSSにおいて、金属15種混合標準液 (Al, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, K, Na, Zn) と陰イオン7種混合標準液 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) が新たに告示されたので、入手可能となる見込みである。また、成分数の内数の供給も制度上可能となっている。1999年時点ではNISTからSRM 3171a, 3172a, 3179の3種類の混合標準液が頒布されていたが既に廃止されている。それ以外に、和光純薬工業(株)、関東化学(株)、Merck社、SPEX社等から各種の混合標準液が供給されており、場合によっては利用することができる。一部例を示すと、和光純薬工業(株)からは10年前に示されたもの<sup>2)</sup>に加えて数種類のICP分析用多元素混合標準液や数種類のイオンクロマトグラフ用混合標準液が、関東化学(株)からは金属類混合標準液I~VII、陽イオン混合標準液IV、陰イオン混合標準液IIなどの名前で混合標準液が市販されている。

#### 3 pH標準液

これは10年前のシリーズでは取り上げられなかった標準物質であるが、現在JCSSの6種類のpH標準液が6登録事業者から入手可能である (一部、第1種と第2種がある)。IUPACから出されたpH標準に関する勧告IUPAC Recommendations 2002<sup>3)</sup>の一次標準の典型値とともに表3に示した (25°Cの値のみ)。最近の大きな変化は、pHの一次測定法が水素電極に基づくHarnedセル法であることが明確になったということである。pH標準液の六つのJISも最近廃止され、トレーサビリティとしてはメートル条約下のCCQM (物質質量諮問委員会) のHarnedセル法に繋がるものを求める必要があり、

表3 代表的なpH標準液のpH値 (25°C)

名称	JCSS (現状) の第1種と第2種	IUPAC 2002の一次標準の典型値
シュウ酸塩 pH 標準液	1.679 ; 1.68	1.68 (二次標準として)
フタル酸塩 pH 標準液	4.008 ; 4.01	4.005
中性リン酸塩 pH 標準液	6.865 ; 6.86	6.865
リン酸塩 pH 標準液	7.413 ; 7.41	7.413
ホウ酸塩 pH 標準液	— ; 9.18	9.180
炭酸塩 pH 標準液	— ; 10.01	10.012

JCSSにおいてもそれへの整合が図られている。なお、標準液の pH 値は一次標準からの比較の連鎖によって決まるので、同じ組成に調製したつもりであっても厳密には固定値ではないことを理解する必要があるが、現実には混乱が起きないような対応が JCSS の関係委員会で検討されている。

#### 4 無機高純度標準物質

ストイキオメトリー標準 (stoichiometric standards) とも呼ばれる一群の無機高純度標準物質がある。それには JIS K 8005 : 2006 に規定された容量分析用標準物質が利用可能であるが (表 4)、容量分析用標準物質の基準物質を保持して純度試験を行ってきた製品評価技術基盤機構が純度試験を終了する見込みであり、これまで供給してきた各試薬メーカーの値付けの形態が変わる見込みである (2009 年 8 月現在)。この JIS によれば、亜鉛、銅、フッ化ナトリウム以外の 8 物質は基準物質との比較が不可欠であり、トレーサビリティ源としては表 4 のような NMIJ CRM や NIST SRM 等が考えられる。

酸塩基や酸化還元剤を一定濃度の溶液とし、各種の試験にそのまま使えるようにしたものが、規定液という名前で販売されている。それらのトレーサビリティは基本的には無機高純度標準物質に求められている。和光純薬工業(株)と関東化学(株)の 2 社からだけでも 41 物質で濃度の違いを入れると 142 種類が市販されている。Merck 社その他からも様々なものが出されており、それらを用いるのが便利なこともある。

表 4 ストイキオメトリー標準としての無機高純度標準物質の供給例\*

物質名	JIS K 8005 による容量分析用標準物質	NMIJ CRM	NIST SRM
フタル酸水素カリウム	○	○3001-a	○84k
三酸化二ヒ素	供給なし	○3003-a	在庫切れ
アミド硫酸	○	○3004-a	
炭酸ナトリウム	○	○3005-a	○351a
ニクロム酸カリウム	○	頒布見込**	○136f
ヨウ素酸カリウム	○	頒布見込**	
塩化ナトリウム	○	頒布見込**	○919b, 999b (KCl)
シュウ酸ナトリウム	○	頒布見込**	○RM 8040
亜鉛	○	—	
銅	○	—	
フッ化ナトリウム	○	—	

\* 2009 年 8 月現在, \*\* 2009 年度~2010 年度の予定。

#### 5 同位体標準

同位体比分析や同位体希釈質量分析のためには、同位体比 (一般に天然の同位体比に近いもの) の明確な標準が必要である。IUPAC から天然同位体比の表が示されているが、現実には存在する可能性のある同位体比の範囲の大部分をカバーするために大きい不確かさとなっていると思われる場合もあり、精密な同位体比の基準とするには不十分なこともある。様々な形態での軽元素 (H, Li, C, N, O, S) の安定同位体の同位体比が与えられた標準物質が NIST から入手できるし、塩や金属などとして、B, Cl, Br, Ag, Cr, Mg, Pb, Rb, Ni, Sr, Ga, Tl, I についての安定同位体の同位体比が与えられた標準物質も入手できる (<https://www-s.nist.gov/srmors/tables/104-10.htm>; <https://www-s.nist.gov/srmors/tables/104-9.htm>)。なお、たとえば天然物や食品の中の軽元素の同位体比を論ずる際には、指定された国際標準との同位体比の相対的な関係を示す取り決めである  $\delta$  表記 ( $\delta$  スケール) が用いられる。H, O の同位体比に関しては、指定された SMOW と呼ばれる水の代わりに、それとの関係の明確な VSMOW が最近では使われている<sup>4)5)</sup>、VSMOW にトレーサブルな標準物質も IAEA (国際原子力機関) 等から頒布されている。また、同位体希釈質量分析のためには、濃縮同位体 (米国オークリッジ国立研究所やその他の機関から入手可能) も必要であり、西進商事(株)、(株)ゼネラルサイエンスコーポレーション、大陽日酸(株)などが扱っている。同位体比と濃度の両方を認証したのも EU 標準物質・計測研究所 (IRMM) から頒布されている ([http://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference\\_materials\\_catalogue/catalogue/index.htm](http://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/index.htm))。同位体標準の詳細は文献<sup>5)</sup>などを参照してほしい。

#### 6 おわりに

標準物質にとってはトレーサビリティが極めて大きな意味をもっている。作製機関が ISO Guide 34 : 2000 (JIS Q 0034 : 2001) の認定を受けている標準物質であり、メートル条約の下での CIPM MRA (国際相互承認協定; <http://www.bipm.org/en/cipm-mra/>) に直接あるいは間接に繋がる標準物質が特に重要である。試験所認定を受けたり外部に対しての何らかの証明をしたりする場合にはトレーサビリティは不可欠である。本稿が適切な標準物質の選択のための一助となることを期待する。

#### 文 献

- 1) 日置昭治: ぶんせき, **1999**, 401.
- 2) 日置昭治: ぶんせき, **1999**, 815.
- 3) R. P. Buck et al.: *Pure Appl. Chem.*, **74**, 2169 (2002).
- 4) 日高 洋, 赤木 右: ぶんせき, **2002**, 2.
- 5) 久保田正明編: “化学分析・試験に役立つ標準物質活用ガイド”, p. 118 (2009), (丸善).

[産業技術総合研究所 日置昭治]