

日本分析化学会 標準物質の有効保存期限について

2016-12-09 日本分析化学会

標準物質は、その寿命(life time)に関して、次の三つに区分できる。

- ① 標準ガスのように、濃度が変化し一定期間を経過すると不確かさの範囲を超えるため、寿命を記載する必要があるもの。
- ② 新しく開発されたもので寿命が判明していないため、寿命が記載できず、仮の寿命を設定しながら、順次寿命を延長していくもの。
- ③ 金属材料など変質が極めて少なく、研磨・洗浄などして表面汚染を除去して使用すれば、寿命を設定する必要のないもの。

標準物質の安定性について、ISO Guide 34:2009, 5.14.4, 5.14.5 によれば、①のように必要な場合は、有効保存期間又は期限を記載するように規定している。日本分析化学会が頒布する標準物質は②③が多く、いつまで安定なのかはわからない状態でモニタリングを行いながら頒布している。このため標準物質の有効保存期間については、モニタリング期間中にその安定性が確認できた場合、ISO Guide 35 8.4 項 図4の例にならって、下の図1のように、安定であった期間の2倍を有効保存期間とする。ただし、追加の保存期間(ISO Guide 30 シリーズでは shelf-life と呼び life time と区別している)は最大 10 年とする。なお、有効保存期間は未開封の状態、認証書に示された条件で保存した場合のものである。

標準物質の認証値又は付与値を決めるための共同実験又は技能試験を行った年(便宜的に「認証年」とする)に有効保存期間を足した年を有効保存期限とする。有効保存期限が近づくと、安定性モニタリング試験を実施して、安定性が確認されれば、さらに有効保存期限を延長する。

(注1) 開封した後も同様の条件で保存されれば有効期限は保たれるが、試料の取り扱いの要素が寄与するので、標準物質の生産者は一般的に開封後の保証をしない。

(注2) ここで使用する用語は、標記 ISO ガイドの意味を解釈して表現しているため、JIS に記載された翻訳用語と異なる場合がある。

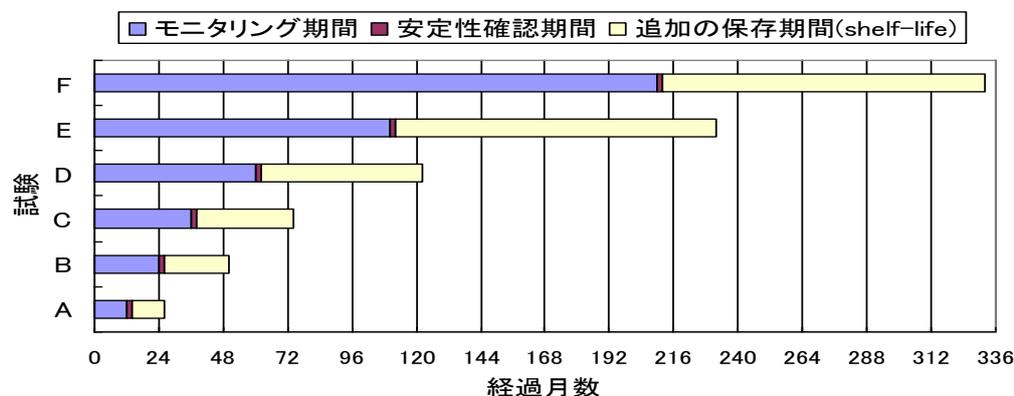


図1 標準物質の安定性モニタリングと保存期間

この方式に従って代表的な標準物質について行った安定性モニタリング試験の結果は、表1のとおりである。

表1 日本分析化学会標準物質の安定性モニタリング試験状況

| 標準物質の名称 | 標準物質の製品番号 | 認証試験年月 | 認証年月 | ミニ共同実験実施年月 | 安定性が確認された期間 |
|---|-------------------------|-----------------|---------|-----------------|-------------|
| 無機成分分析用 河川水認証標準物質 | JSAC 0302 | 2003-01 | 2004-01 | 2007-02 | 4年 |
| ダイオキシン類分析用排水認証標準物質 | JSAC 0311 | 2004-11 | 2005-03 | 2005-11 | 1年 |
| ダイオキシン類分析用排水認証標準物質 | JSAC 0321-2 | 2011-09/11 | 2012-02 | 2016-07/09 | 5年 |
| 金属成分分析用 土壌認証標準物質 | JSAC 0401 | 1999-09/2000-03 | 2000-04 | 2006-12/2007-02 | 7年 |
| 金属成分分析用 土壌認証標準物質 | JSAC 0401 | 1999-09/2000-03 | 2000-04 | 2015-09/11 | 15年 |
| 有害金属成分分析用 汚染土壌認証標準物質 | JSAC 0461, JSAC 0462 | 2006-11/2007-02 | 2007-07 | 2015-12/2016-01 | 9年 |
| ダイオキシン類分析用フライアッシュ認証標準物質 | JSAC 0501 | 1999-07/10 | 2000-01 | 2007-08 | 8年 |
| ダイオキシン類分析用フライアッシュ認証標準物質 | JSAC 0501 | 1999-07/10 | 2000-01 | 2016-07/09 | 16年 |
| 有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 (Pb,Cd,Cr,Hg) | JSAC 0602-2 | 2005-04/05 | 2005-06 | 2008-01 | 3年 |
| 水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Hg) | JSAC 0625 | 2005-07/08 | 2005-12 | 2011-06 | 6年 |
| 有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Pb,Cd,Cr,Hg) | JSAC 0632 | 2006-05 | 2006-07 | 2011-06 | 5年 |
| 有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 (PBDEs) | JSAC 0641, JSAC 0642 | 2008-10/2009-01 | 2009-06 | 2015-09 | 7年 |
| 臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Br) | JSAC 0652, JSAC 0655 | 2007-02 | 2007-05 | 2011-06 | 4年 |

| | | | | | |
|---------------------------------------|---|-----------------|---------|-----------------|----------|
| 臭素成分蛍光 X 線分析用 プラスチック認証標準物質 (Br) | JSAC 0653, JSAC 0654 | 2007-02 | 2007-05 | 2015-02 | 8 年 |
| プラスチック中の塩素化学 分析用 管理試料(Cl) | JSAC PT 0661-1 | 2012-02/07 | 2012-07 | 2015-01/03 | 3 年 |
| 栄養成分等分析用 粉乳標 準物質 | JSAC PT0711 | 2004-12/2005-02 | 2005-04 | 2009-12/2010-01 | 5 年 |
| 栄養成分等分析用 粉乳標 準物質 | JSAC PT0711-3 | 2012-12/2013-02 | 2015-11 | 2015-06/09 | 2 年 |
| 栄養成分等分析用 魚肉ソ ーセージ標準物質 | JSAC PT0721 | 2005-12/2006-02 | 2006-04 | 2008-03/04 | 2 年 |
| 農薬成分分析用 土壌認証 標準物質 | JSAC 0441, JSAC 0442 | 1999-08/10 | 2001-03 | 2008-09/10 | 9 年 |
| 無機成分分析用 石炭灰認 証標準物質 | JSAC 0521, JSAC 0522 | 2008-05/12 | 2009-01 | 2015-01/03 | 6 年 |
| 金属成分蛍光 X 線分析用 鉛フリーはんだ認証標準物 質 | JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133, JSAC 0134 | 2008-11/2009-01 | 2009-06 | 2015-01/03 | 6 年 |
| 放射能分析用 土壌 認証 標準物質 | JSAC 0471 | 2012-03/04 | 2012-05 | 2014-05/06 | 2 年 |
| 放射能分析用 土壌 認証 標準物質 | JSAC 0471 | 2012-03/04 | 2012-05 | 2016-05/07 | 4 年 |
| 放射能分析用 玄米 認証 標準物質 | JSAC 0731 | 2012-07/08 | 2012-08 | 2014-05/06 | 2 年 |
| 放射能分析用 玄米 認証 標準物質 | JSAC 0731 | 2012-07/08 | 2012-08 | 2016-05/07 | 4 年 |
| 放射能分析用 牛肉 認証 標準物質 | JSAC 0751 | 2013-01/02 | 2013-03 | 2014-10/11 | 1年 9 ヶ月 |
| 放射能分析用 大豆 認証 標準物質 | JSAC 0764 | 2013-06/07 | 2013-09 | 2014-10/11 | 1 年 4 ヶ月 |

類似の標準物質は同じ期間は安定とみなして、認証実験時期から数えた各標準物質の有効な保存期間を表2のようにした。

表2 各標準物質の有効保存期間

| 標準物質の名称 | 標準物質の製品番号 | 安定性が確認された期間 | 有効保存期間 |
|--|---|-------------|--------|
| 無機成分分析用 河川水認証標準物質 | JSAC 0301, JSAC 0302 | 4年 | 8年 |
| ダイオキシン類分析用 排水認証標準物質 | JSAC 0311, JSAC 0321-3 | 5年 | 5年 |
| 金属成分分析用 土壌認証標準物質 | JSAC 0401, JSAC 0411 | 15年 | 25年 |
| 無機成分分析用 土壌認証標準物質 | JSAC 0402, JSAC 0403 (B, F:未) | 9年 | 18年 |
| 有害金属成分分析用 汚染土壌認証標準物質 | JSAC 0461, JSAC 0462, JSAC 0463, JSAC 0464, JSAC 0465, JSAC 0466 | 9年 | 18年 |
| ダイオキシン類分析用 フライアッシュ、ばいじん、土壌、底質認証標準物質 | JSAC 0501, JSAC 0502, JSAC 0511, JSAC 0512, JSAC 0421, JSAC 0422, JSAC 0431, JSAC 0432, JSAC 0451, JSAC 0452, | 16年 | 26年 |
| 有害金属成分化学分析用 プラスチック認証標準物質(Pb, Cd, Cr, Hg) | JSAC 0601, JSAC 0602, | 5年 | 10年 |
| 有害金属成分蛍光X線分析用 プラスチック標準物質(Pb, Cd, Cr) | JSAC 0611-2, JSAC 0612-2, JSAC 0613-2, JSAC 0614-2, JSAC 0615-2, | 5年 | 10年 |
| 水銀成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Hg) | JSAC 0621, JSAC 0622, JSAC 0623, JSAC 0624, JSAC 0625 | 6年 | 12年 |
| 有害金属成分蛍光X線分析用 プラスチック標準物質(Pb, Cd, Cr, Hg, Br) | JSAC PT0631, JSAC PT0632, | 5年 | 10年 |

| | | | |
|---------------------------------|--|---------------------|-----|
| 有害金属成分化学分析用 プラスチック認証標準物質(PBDEs) | JSAC 0641, JSAC 0642 | 7年 | 14年 |
| 臭素成分蛍光 X 線分析用 プラスチック認証標準物質(Br) | JSAC 0651, JSAC 0652, JSAC 0653, JSAC 0654, JSAC 0655 | 8年 | 16年 |
| プラスチック中の塩素化学分析用管理試料(Cl) | JSAC PT0661-1, JSAC PT0661-2, JSAC PT0661-3 | 3年 | 6年 |
| 栄養成分等分析用 粉乳標準物質 | JSAC PT0711-3 | 2年 | 4年 |
| 栄養成分等分析用 魚肉ソーセージ標準物質 | JSAC PT0721-4 | 2年 | 4年 |
| 農薬成分分析用 土壌認証標準物質 | JSAC 0441, JSAC 0442 | 9年 | 18年 |
| 無機成分分析用 石炭灰認証標準物質 | JSAC 0521, JSAC 0522 | 6年 | 12年 |
| 金属成分蛍光X線分析用 鉛フリーはんだ認証標準物質 | JSAC 0131, JSAC 0132, JSAC 0133 JSAC 0134, | 6年 | 12年 |
| 放射能分析用 認証標準物質 | JSAC 0471, JSAC 0472, JSAC 0473, JSAC 0731, JSAC 0732, JSAC 0751, JSAC 0752, JSAC 0753, JSAC 0754, JSAC 0761, JSAC 0762, JSAC 0763, JSAC 0764, JSAC 0765, JSAC 0766, JSAC 0771, JSAC 0772, JSAC 0773, JSAC 0774, JSAC 0775, JSAC 0776, JSAC 0781, JSAC 0782, JSAC 0783, JSAC 0784, JSAC 0785 | 4年 (土壌、玄米の結果に統一) | 8年 |

注1: 蛍光 X 線分析を行った場合の Hg の安定性については、下記文献を参照してください。

ANALYTICAL SCIENCES SEPTEMBER 2006, VOL. 22

2006 © The Japan Society for Analytical Chemistry

Preparation and Certification of the New Reference Materials; Plastics (Disk Form, JSAC 0621 - 0625) for Determination of Mercury Using X-Ray Fluorescent Analysis

Durability of X-Ray Irradiation

It is well known that the most of the mercury compounds except for the sulfide (*i.e.*, HgS) are vaporized by exposure to the heating or the x-ray irradiation. Actually, we have confirmed that x-ray irradiation caused the decrease of Hg XRF intensity in the plastic disk including the organometallic mercury components.¹⁰ Fortunately, this serious problem can be overcome by reducing the power of x-ray irradiation beam. As shown in Fig. 1, when the prepared disk had been exposed to 4 kW (50 kV-80 mA) of x-ray irradiation, HgL α intensities of the prepared disk were decreased to less than 90% after 2 h. However, it was improved with the decreasing of the x-ray irradiation power. The vaporization ratio of mercury was dependent on the x-ray

irradiation power as shown in Fig. 2.

In the other approach, the vaporization of mercury can be also inhibited dramatically by applying the copper filter (Fig. 3). Moreover, if one compares the atmospheric condition with the vacuum, the helium gas and air gas, respectively, the vaporized ratio of mercury in the air gas condition was lower than it in the vacuum and helium gas conditions, as shown in Fig. 3. The reason was that the vaporization of mercury became lower with increasing molecular weight.¹¹ Based on these results, we therefore concluded that JSAC 0621 - 0625 are sufficiently durable for conditions for XRF measurement of lower than 0.1 kW for the vacuum or helium gas, lower than 0.25 kW for the air gas, and lower than 0.5 kW for applying the copper filter in vacuum.

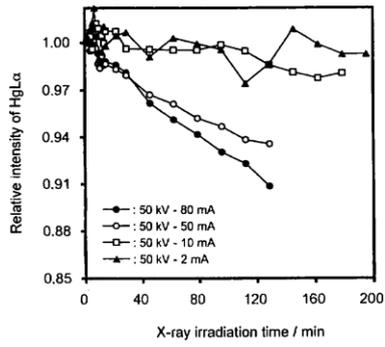


Fig. 1 Variations in the relative intensities of HgLa with several powers of the x-ray irradiation.

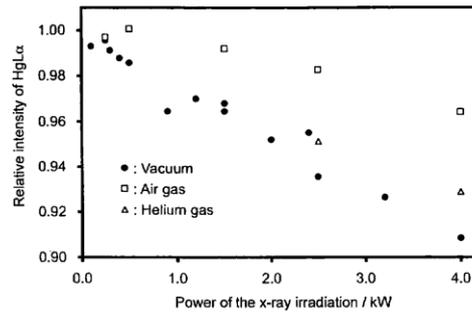


Fig. 2 Dependence of HgLa intensities on the power of x-ray irradiation after exposure for 2 h to the x-ray irradiation.

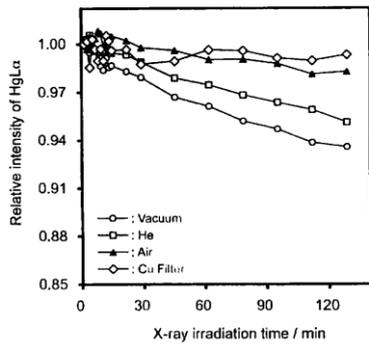


Fig. 3 Variations in the relative intensities of HgLa under several measurement conditions with the x-ray irradiation (50 kV-50 mA).