

2001年版上水試験方法に基づく原子吸光光度法測定例

An Example of Atomic Absorption Spectrophotometry based on the test method for drinking water (2001)

2001年に改訂された「上水試験方法」の特徴のひとつに「精度管理体制の構築による測定データの信頼性の確保」があげられています。ここでは、原子吸光光度法についての具体例を示します。また、自己精度管理で定量下限を求める方法の1例も示します。(F.Miyashita)

分析機器の測定精度の確保

Ensuring the measurement precision of analysis instruments

上水試験方法には分析機器の測定精度を確保するため、分析の操作がFig.1に示すようなフローで示されています。フローの中では具体的な確認事項として、

- *得られた検量線の相関係数が0.995以上であること。
 - *検液の測定中装置の感度変化がないことを確認するため10検体に1回の割合で感度確認用試料として一定濃度の標準物質を測定し感度または濃度の変化が±10%以下であることを確認すること。
- などがあげられています。

これらを島津AA-6800ではソフトウェア“WizAArd”にあるQA/QC設定を利用することで可能になります。設定例をFig.2に示します。10検体毎の感度確認は「QC (LCS etc.) %R」を利用します。基準値を[90 % to 110%]に設定します。感度確認用の標準液の濃度が基準の±10%に収まらない場合基準外の処置を「印をつけて測定継続」しておけば基準をクリアできないサンプルにのみFig.3に示すようなコメントが「コントロール外注記として」つき測定は最終サンプルまで継続されます。「測定中断」の場合は基準がクリアできなかった時点で測定が中断(ストップ)されます。相関係数の場合も同様です。通常不十分な検量線で測定を続けても意味は無いので「測定中断」を感度確認のQCは「印をつけて測定継続」を選択しておく場合が多いようです。

なお他の項目で「サンプル上限」は通常検量線濃度の最高濃度に設定します。「サンプル上限」については基準外の措置として「自動希釈再測定」も選択可能になります。この場合、オートサンプラーの設定条件内で可能な範囲で自動希釈再測定が行われます。

「%RSD」は繰り返し測定時の相対標準偏差(=変動係数(CV))の設定で設定そのものは「繰り返し測定条件」で行います。上水試験方法では定量下限値が変動係数10%であるときの濃度とされていますので、10%あるいはそれよりやや低めに設定します。

「SPK」は添加回収の評価に使用されるもので液性の違いによる干渉の有無を添加した濃度に対する回収率で評価します。

以上のような機能を活用することにより新しい上水試験方法に求められている精度管理を装置にまかせてしまうことが可能になります。

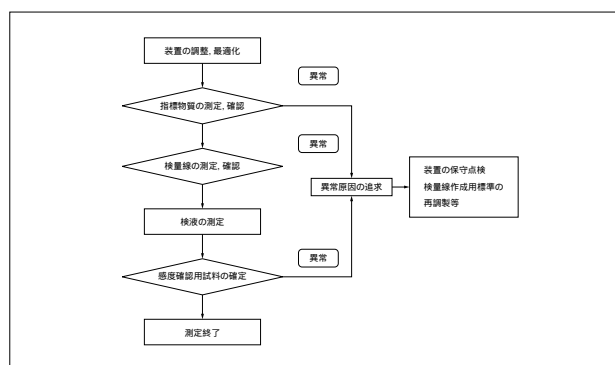


Fig.1 分析機器の測定精度の確保 (2001上水試験方法より)
Ensuring the measurement precision of analysis instruments



Fig.2 AA-6800 “WizAArd” QA/QC設定例
The example of setting QA/QC

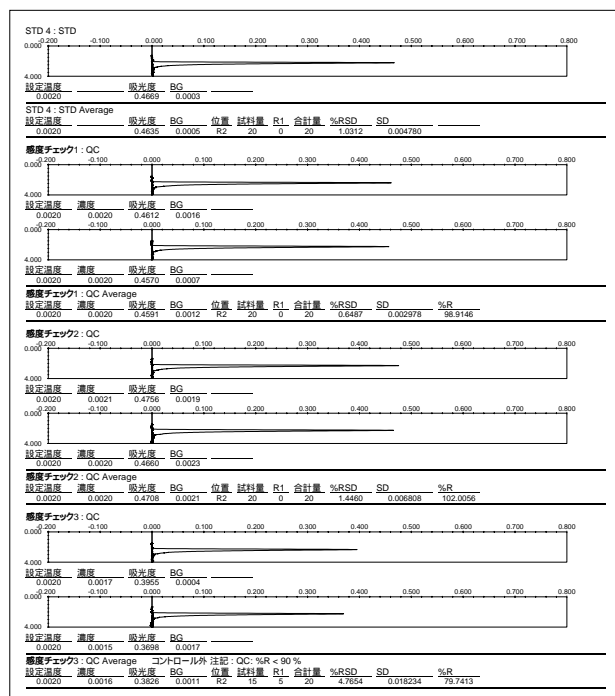


Fig.3 QA/QC設定を使用した測定例
The result of analysis using QA/QC

定量下限の評価例

The example of estimation of lower quantitative limit

自己精度管理で定量下限を求める際には、同じ濃度の標準液を連続で繰り返し測定するのではなく、一連の濃度の標準液を1回ずつ連続で繰り返し測定(参照Fig.4)した上で、変動係数を計算するように定められています。

この方法に従って、鉛のファーンズ測定を実施した例をFig.5に示します(使用装置:島津AA-6800+GFA-EX7)。鉛の標準液として、0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0ppb(0.0000, 0.0005, 0.0010, 0.0020, 0.004mg/L)の5液を1回ずつこの順序にTable 1に示した条件で10回繰り返し測定したものです。まとめた結果をTable 2に示しますが、0.5 ppb(0.0005mg/L)でも変動係数10%未満で、十分な感度であることがわかります。

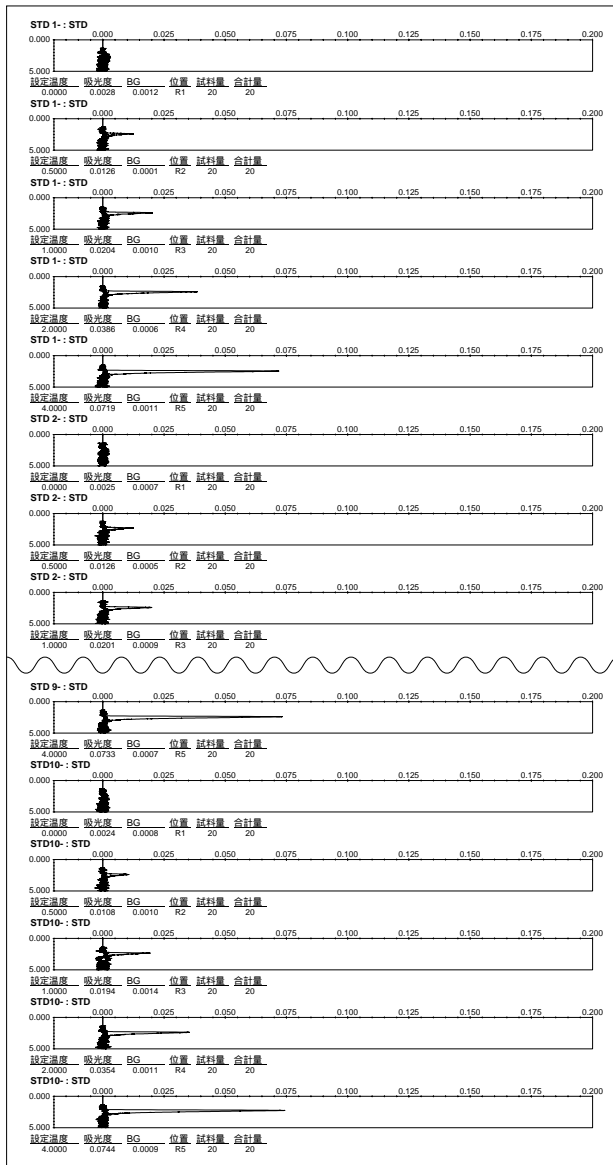


Fig.5 Pb繰り返し測定
Repetition measurement of Pb



Fig.4 併行試験(定量下限値を求める)における検体の測定順序(2001上水試験方法より)
Sequence of repetition measurement for determining the lower quantitative limit

Table 1 Pb測定条件
Parameters for measurement of Pb

分析パラメータ						
元素:	Pb					
ソフト番号:	2					
ランプ電流 Low(mA):	10					
濾波長 (nm):	283.3					
スリット幅 (nm):	1.0					
点灯モード:	BGC-D2					
測定パラメータ						
検量線次数:	1次					
原点透過:	No					
濃度単位:	ppb					
信号処理:	ピーク高さ					
		繰返回数	最大繰返回数	RSD制限	SD制限	
ブランク		1	1	7.00	0.00000	
標準試料		1	1	7.00	0.00000	
未知試料		1	1	7.00	0.00000	
リソース		1	1	7.00	0.00000	
温度プログラム						
温度(°C)	時間(秒)	加熱モード	感度	ガス種類	ガス流量(L/min)	サンプル
1	70	2	RAMP	REGULAR #1	0.10	OFF
2	120	15	RAMP	REGULAR #1	0.10	OFF
3	250	10	RAMP	REGULAR #1	0.10	OFF
4	700	5	RAMP	REGULAR #1	1.00	OFF
5	700	10	STEP	REGULAR #1	1.00	OFF
6	700	3	STEP	HIGH #1	0.00	OFF
7	2200	3	STEP	HIGH #1	0.00	ON
8	2500	2	STEP	REGULAR #1	1.00	OFF
GFAチューブ 高密度チューブ						
コーティング最終ステージ番号 1						
炉内濃縮濃縮回数 1						

Table 2 Pb繰り返し測定結果まとめ
Result of repetition measurement of Pb

Pb	STD	0.0ppb	0.5ppb	1.0ppb	2.0ppb	4.0ppb
	1	0.0028	0.0126	0.0204	0.0386	0.0719
	2	0.0025	0.0126	0.0201	0.0376	0.0720
	3	0.0035	0.0118	0.0203	0.0374	0.0733
	4	0.0023	0.0117	0.0203	0.0384	0.0724
	5	0.0018	0.0115	0.0191	0.0370	0.0739
	6	0.0026	0.0125	0.0194	0.0379	0.0759
	7	0.0029	0.0115	0.0207	0.0376	0.0738
	8	0.0022	0.0121	0.0198	0.0356	0.0748
	9	0.0026	0.0117	0.0179	0.0368	0.0733
	10	0.0024	0.0108	0.0194	0.0354	0.0744
平均		0.00256	0.01188	0.01974	0.03723	0.07357
SD		0.000455	0.000577	0.000826	0.001067	0.001272
%CV		17.7771	4.85661	4.18559	2.86521	1.72891

参考: 変動係数とは

Reference: About Coefficient Variance

変動係数(CV)とは、相対標準偏差(%RSD)と同義で、繰り返し測定したデータに対するバラツキを評価する指標のひとつです。計算は、一連の測定の標準偏差を平均値で割り、%表示のため100を掛けたものです。

*標準偏差: データ(n個); x1, x2,xnに対し、平均値をxとした場合以下の式で計算されます。

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{(n - 1)}}$$

よって、変動係数は、以下の式で表せます。

$$CV = 100 \times s / x$$