

## 目次

1. 産総研 NMIJ における無機化学標準物質とそのトレーサビリティ・・・1
2. 新規 JCSS 標準物質のご紹介・・・13
3. 標準物質協議会見学会報告・・・15
4. 編集後記・・・18

## 【シリーズ】産総研における標準物質の供給と SI トレーサビリティ-2 「産総研 NMIJ における無機化学標準物質とそのトレーサビリティ」

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
計量標準総合センター 研究戦略部 国際計量室室長  
日置昭治

### Reference Materials in Inorganic Chemistry Field and their Traceability through NMIJ/AIST

Akiharu HIOKI

#### 1. はじめに

分析・計測にとって何よりも信頼性が大切である。信頼性を技術的に担保する第一は計量計測トレーサビリティ（計量トレーサビリティ、計測トレーサビリティとも呼ばれ、本稿におけるように、誤解がなければ単にトレーサビリティとも呼ばれる）である。トレーサビリティとは国際計量用語集（現行版は通称 VIM3）を翻訳した TS Z 0032:2012 (ISO/IEC Guide 99:2007)によると、『個々の校正が測定不確かさに寄与する、文書化された切れ目のない校正

の連鎖を通して、測定結果を計量参照に関連付けることができる測定結果の性質』である。ここで、計量参照は reference の訳である。実際上は、JIS Q 0030:1997 (ISO Guide 30:1992) における『不確かさがすべて表記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家標準又は国際標準である決められた標準に関連づけられ得る測定結果又は標準の値の性質』という定義と矛盾するものではなく、通常はトレーサビリティの源を順にたどると国家標準に行き、その先には SI（国際単位系）あるいは他

の国際標準がある。図1は化学計量標準の供給とトレーサビリティの流れを、日本の国立研究開発法人産業技術総合研究所(略して産総研; AIST)の計量標準総合センター(NMIJ)を中心に示したものである。図中の下向きの矢印は標準供給の流れの方向を示すが、その反対方向はSIあるいは他の国際標準へ向かったのトレーサビリティの流れを示す。なお、図1の二重の四角囲いはNMIJの役割を示すが、このうち化学組成に関する依頼校正については、現在一部の有機高純度物質とガス標準において開始されている。

以下においては、産総研NMIJの関わる日本国内の無機化学標準分野の計量標準とそのトレーサビリティの状況を説明するが、それに先立って、まずは化学標準全般における諸外国との関係について次項で述べる。

## 2. CIPM MRA

究極のトレーサビリティ源であるSIはメートル条約に基づくものである。図2にメートル条約の枠組みを示した。国際度量衡総会(CGPM)が数年に一度開催されるが、これがメートル条約の下での最高の意思決定の場である。国際度量衡委員会(CIPM)は常設の委員会で、十数人の専門委員から構成されている。CIPMの下には10の諮問委員会(Consultative Committee、略してCC)があり、その一つに化学標準を扱う物質諮問委員会(CCQM: Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry and Biology)がある。NMIJはCCQM等のCCの活動に加わり、技術的な議論に参加している。CIPMの主導でMRA(国際相互承認協定)がNMI(国家計量標準研究所)間で結ばれており、CIPM MRAと呼ばれている。CIPM MRAの下では、校正・試験等の結果がCIPM MRAに署名しているどのNMI(図1でNMIJ/AISTのほかNMI-A、

NMI-B、……、NMI-Nで示した)の計量標準にトレーサブルであっても、不確かさの範囲では同等に認められるべきだというものである。

SIへのトレーサビリティの元として一次標準の確立が必要であり、そのためには一次標準測定法(現時点では、重量法(質量比混合法と重量分析法)、滴定法、電量分析法、同位体希釈質量分析法、凝固点降下法が潜在的にそれに当たるとされている)や参照方法をはじめとする十分に妥当性が吟味された方法が用いられる(参考文献1、2)。さらに、それらを適用して得た結果の信頼性を確認する客観的な手段として、CIPM MRAの下での基幹比較(内容は後述)がある。基幹比較の結果を主要な証拠として図3のような校正測定能力(CMC)が国際度量衡局(BIPM)の基幹比較データベース(KCDB)の附属書C(<http://kcdb.bipm.org/AppendixC/>)へ登録される。登録内容には、測定量、値の範囲、不確かさ、供給方法が含まれ、当該NMIの能力として世界的に認められることになる。全ての計量標準がCIPM MRAの枠組みに入っているわけではないが、特にトレーサビリティの証明が必要な場合には、CIPM MRAへの対応は大きな意味をもつ。

なお、物質量の単位はモルであるが、化学標準自体が通常モルのみでは成立せず、それらの特性値の決定に際しては、キログラムやメートル等の単位にもトレーサブルである必要がある。認証標準物質(CRM)や校正結果を利用する事業者、試験所、末端ユーザーにおいても同様である。

## 3. JCSS 標準液

計量法に基づく計量標準供給制度としてJCSS(Japan Calibration Service System)がある。JCSSの化学系分野では、大きく分けて標準ガスと標準液があり、標準液には有機

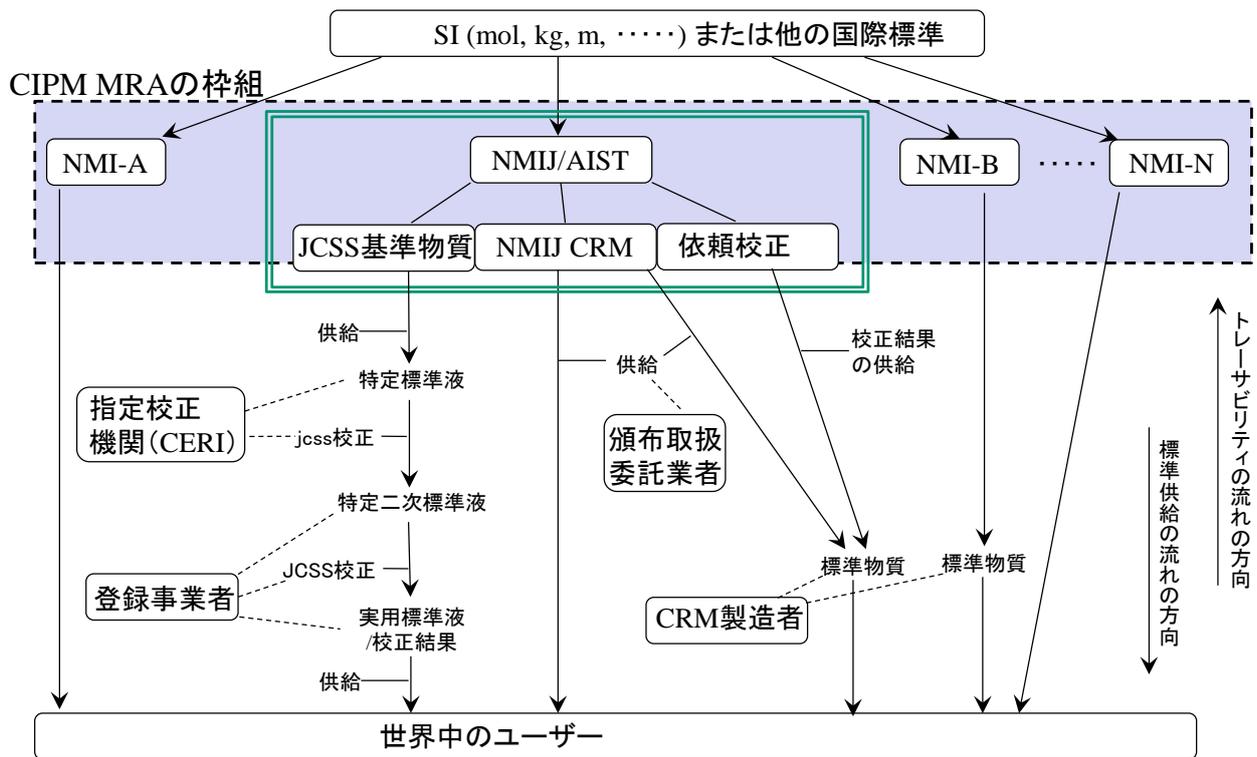


図1 化学計量標準の供給とトレーサビリティの流れ

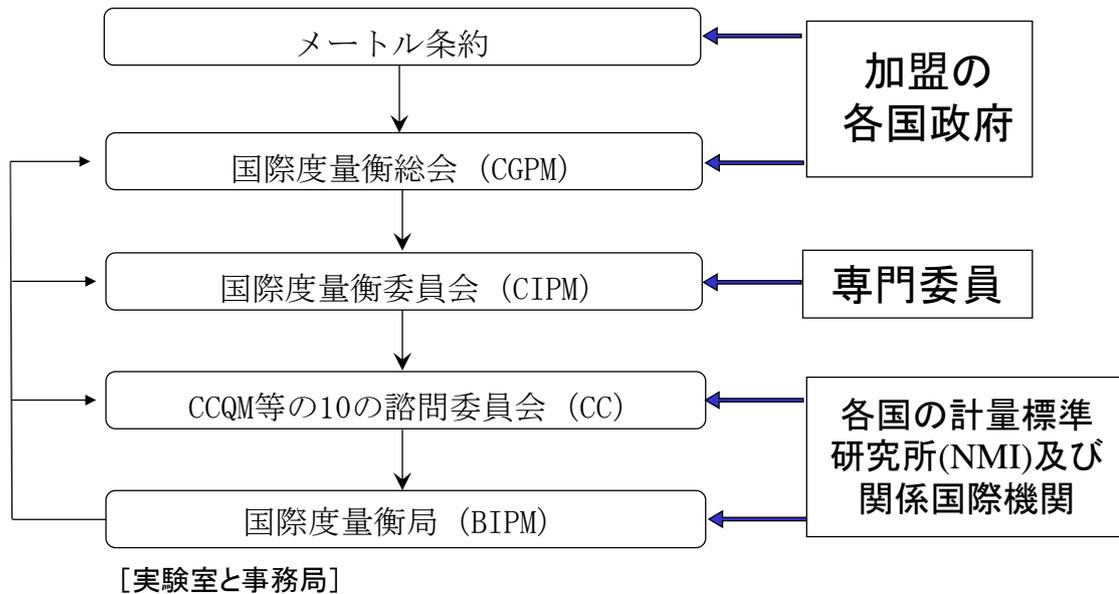


図2 メートル条約の枠組み

Amount of substance, Water, Japan, NMIJ (National Metrology Institute of Japan)

In the case where an uncertainty range is given, the expanded uncertainty range is expressed as the uncertainty of the smallest value of the quantity to the uncertainty of the largest value of the quantity.

NMI Service Identifier	Measurement Service Sub-Category	Matrix	Measurand		Dissemination Range of Measurement Capability			Range of Expanded Uncertainties as Disseminated					
			Analyte or Component	Quantity	From	To	Unit	From	to	Unit	Coverage factor	Level of confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?
5-01-18	Fresh water	river water and drinking water	magnesium	Mass fraction	0.2	50	mg/kg	5	1	%	2	95%	Yes
5-01-03	Fresh water	river water and drinking water	arsenic	Mass fraction	0.05	50	μg/kg	15	1	%	2	95%	Yes
5-01-06	Fresh water	river water and drinking water	cadmium	Mass fraction	0.001	10	μg/kg	15	2	%	2	95%	Yes
5-01-22	Fresh water	river water and drinking water	phosphorus	Mass fraction	1	100	μg/kg	5	1	%	2	95%	Yes

The BIPM key comparison database, August 2015

Range of Certified Values in Reference Materials			Range of Expanded Uncertainties for Certified Values						Mechanism (s) for Measurement Service Delivery	Comments
From	To	Unit	From	To	Unit	Coverage factor	Level of confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?		
1.23	1.23	mg/kg	0.04	0.04	mg/kg	2	95%	No	NMIJ CRM 7202	Approved on 12 March 2013
1.10	1.10	μg/kg	0.05	0.05	μg/kg	2	95%	No	NMIJ CRM 7202	Approved on 12 March 2013
0.98	0.98	μg/kg	0.03	0.03	μg/kg	2	95%	No	NMIJ CRM 7202	Approved on 12 March 2013
8.1	8.1	μg/kg	0.3	0.3	μg/kg	2	95%	No	NMIJ CRM 7202	Approved on 12 March 2013

図3 CMC登録例 (NMIJの"Water"の一部)

[[http://kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/JP/QM\\_JP\\_5.pdf](http://kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/JP/QM_JP_5.pdf) から加工]

標準液のほか多くの無機標準液、すなわち pH 標準液、金属標準液、非金属イオン標準液がある。図1の JCSS 基準物質に始まる流れである。なお、図1では JCSS 基準物質と NMIJ CRM を分けて示したが、前者であっても頒布取扱委託業者を通さないだけで、NMIJ CRM として供給されるものが多い。

NMIJ の重要な任務はトレーサビリティ源の確保である。まずは何よりも校正用標準が不可欠で、JCSS の基準物質の値付けが重要である。JCSS は指定校正機関、登録事業者の校正の連鎖によって成り立っており、校正用標準を多量かつ安価にユーザーへ供給する仕組みとして定着しており、トレーサビリティの要求さ

れる場面で広く使われている。実際、ISO/IEC 17025 に基づく試験所認定等の必要性が高まっており、トレーサビリティが認定のための要件になるということがある。

JCSS の化学系分野では、CERI (一般財団法人化学物質評価研究機構) が指定校正機関に指定されている。pH 標準液に関しては、CERI において特定 pH 標準液を調製し、NMIJ の供給する基準物質 (信頼水準 95 %での拡張不確かさ 0.003 程度の pH 一次標準液) を用いて pH の値付け (あたいづけ) を行う。計量標準における pH の一次標準は Harned セル法 (参考文献 3、4) によって設定することになっているが、NMIJ は Harned セル法による一次標

準を確立し、多くの CCQM の基幹比較に参加して世界のトップレベルの結果を示してきており、JCSS の pH 標準の基準物質を供給している。CERI は、特定 pH 標準液を用いて、登録事業者の特定二次 pH 標準液を校正する (jcss 校正、図 1)。6 種類の緩衝液が指定されており、登録事業者は jcss 校正された特定二次 pH 標準液を用いて実用 pH 標準液に値付けを行い (JCSS 校正、図 1)、JCSS のロゴマーク付きの証明書を添付して供給している。2015 年 8 月現在、pH 標準液の登録事業者として、関東化学株式会社伊勢原工場、和光純薬工業株式会社東京工場、ナカライテスク株式会社京都工場、キシダ化学株式会社三田事業所、片山化学工業株式会社尼崎工場、純正化学株式会社埼玉工場の 6 事業所がある。なお、電気伝導率標準液については NMIJ において開発が進み NMIJ CRM としての供給が 2015 年度か

ら始まっており (NMIJ CRM 5121-a と 5123-a)、将来的には大きな需要があれば JCSS 標準液の仲間に加えられる可能性がある。

金属標準液、非金属イオン標準液に関しては、JCSS の標準液が規定されているものを図 4 の周期表の上に示した。pH 標準液と同様に、指定校正機関による jcss 校正、登録事業者による JCSS 校正が行われ、最終的には滴定やイオンクロマトグラフ法等の分析手法を用いて、特定二次標準液による実用標準液への値付けが行われる。2015 年 8 月現在、JCSS の金属標準液、非金属イオン標準液の登録事業者として、関東化学株式会社草加工場、和光純薬工業株式会社東京工場の 2 事業所がある。JCSS 基準物質としての無機標準液に関しては、前述の通り CRM 化しているものは NMIJ CRM として指定校正機関へ供給するとともに、海外

	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII						I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0
1	H																			He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	アクチノイド																		

ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

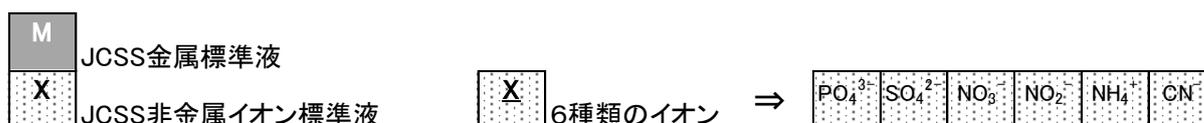


図 4 周期表上に示した JCSS の金属標準液と非金属イオン標準液 (2015 年 8 月現在)

NMI (マレーシア SIRIM、タイ NIMT、韓国 KRISS、台湾 ITRI) からの供給要請にも随時応じている。なお、JCSS 基準物質の原料については、様々な分析手法によって純度評価を行ったものが用いられている (参考文献 5)。未開発の元素や陰イオンについても検討を継続し、JCSS 標準液の種類が拡大が図られる予定である。特に、塩素酸イオン標準液と臭素酸イオン標準液が、遠からず JCSS 標準液の仲間入りをする見込みである。

#### 4. NMIJ CRM

一方、図 1 の二重の四角囲いの中の一つの NMIJ CRM は、トレーサビリティ源として使うもの (後述の無機高純度標準物質やスペンション用標準液) や使うことが可能なものもあるが、主にバリデーション (妥当性確認) をその使用目的としている。なお、当然 SI へのトレーサビリティを意識して値付けされている。以下、無機高純度標準物質とマトリックス標準物質の二つに分けて詳細を説明する。

##### 4. 1 無機高純度標準物質

容量分析すなわち滴定においては、濃度既知の滴定液を用いてストイキオメトリー (化学量論) の関係が明確な反応に基づいて目的の定量を行う。滴定液には、容量分析用標準物質の溶液そのもの、あるいはそれを使って標定された別種の溶液が用いられる。たとえば、亜鉛を用いて EDTA 溶液を標定し、その EDTA 溶液を滴定液としてマグネシウムを定量するなどである。

表 1 に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を示した。NMIJ からは 3000 番シリーズとして酸、塩基、酸化剤、還元剤等としての特性を認証した CRM が供給されており、米国国立標準技術研究所 (NIST) も類似の CRM を供給している。なお、フタル酸水素カリウム、しゅう酸ナトリウ

ム、トリスは、有機物ではあるが、認証されている特性から考えて無機高純度標準物質に分類されている。無機高純度標準物質の純度の値付けの主要な方法としては、一次標準測定法の一つに位置付けられる電量滴定法があり、表 1 の NMIJ CRM のほとんどに適用されている。電量滴定法はファラデーの法則に基づいており、標準物質を用いることなく、電圧、抵抗、時間、質量の標準から物質の単位モルを実現することができる方法である。

JIS K 8005 による容量分析用標準物質 (現在、指定されている全 10 物質の供給があるが、2014 年改正の現行版の前に指定されていた三酸化二ひ素は供給がなかった) は、関東化学株式会社草加工場、和光純薬工業株式会社東京工場の 2 事業所が独立行政法人製品評価技術基盤機構 (NITE) 認定センター (IA Japan) から ASNITE 認定を受けて一般に販売しているが、それらの多くは対応する NMIJ CRM との 1:1 比較によって純度の値付けが行われている。

NMIJ CRM としては、2014 年の改正で JIS K 8005 の容量分析用標準物質の指定からはずれた三酸化二ひ素のほか、そもそも JIS K 8005 に指定のない塩化アンモニウム、トリスの供給がある。さらに、新規に炭酸カルシウムの供給が 2015 年度から始まったほか、亜鉛も計画されている。

##### 4. 2 マトリックス標準物質

場合によっては組成標準物質とも呼ばれる。ただし、付与されている特性が物性か組成かという意味では高純度物質や標準液も組成標準物質に含まれることもあるので、いわゆるマトリックス標準物質は狭義の組成標準物質である。NMIJ CRM のうちマトリックス標準物質の認証値は、通常二つないしは三つ以上の分析方法の結果の一致を確認して付与されている。

NMIJ で開発された無機系 (材料) のマトリックス標準物質としての CRM を表 2 に示し

表 1 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<sup>\*1</sup>

物質名	NMIJ CRM 番号と認証の特性		NIST SRM 番号	JIS K 8005 による容量分析用標準物質
フタル酸水素カリウム	3001-b	酸	84I (注：84 エル)	○
三酸化二ひ素	3003-a	還元剤	83d (廃止)	—
アミノ硫酸	3004-a	酸、窒素	—	○
炭酸ナトリウム	3005-a	塩基	351a	○
二クロム酸カリウム	3002-a	酸化剤	136f	○
よう素酸カリウム	3006-a	酸化剤	—	○
塩化ナトリウム	3008-a	塩化物イオン、銀滴定能	919b, <sup>*4</sup> 999b (KCl) (在庫切れ)	○
しゅう酸ナトリウム	3007-a(02)	還元剤	RM 8040 (在庫切れ)	○
亜鉛	頒布見込 <sup>*2</sup>	EDTA との錯形成能、微量成分	682 <sup>*5</sup>	○
銅	—		885 <sup>*5</sup>	○
ふっ化ナトリウム	—		—	○
塩化アンモニウム	3011-a	塩化物イオン、アンモニウムイオン	—	—
トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン (通称：トリス)	3012-a	塩基	723e	—
塩酸 (0.1 mol kg <sup>-1</sup> )	3201-a <sup>*3</sup>	酸	—	—
炭酸カルシウム	3013-a	EDTA との錯形成能	915b <sup>*4</sup>	—

<sup>\*1</sup> 2015 年 8 月現在、<sup>\*2</sup> 時期未定、<sup>\*3</sup> 高純度物質ではないが関連物質として挙げた、<sup>\*4</sup> clinical standard として、<sup>\*5</sup> high purity metal として。

た。ファインセラミックスは産総研計測フロンティア研究部門（開発当時の部門名）と共同で炭化物、窒化物、酸化物の三大カテゴリーの CRM を開発した。欧州 RoHS 指令に対応した重金属分析用プラスチック CRM は、主要な樹脂種の ABS、ポリ塩化ビニル及びポリプロピレンについて化学分析用のペレットと蛍光 X 線分析用のディスクとして開発され、臭素分析用ポリプロピレン樹脂ペレットも最近開発さ

れた。金属系では、蛍光 X 線分析用鉄クロム合金 (Cr 40 %) のほか、RoHS 指令に対応した鉛フリーはんだチップ 2 種類が開発された。また、どこへ分類すべきか難しいが、鉛同位体標準液 (NMIJ CRM 3681-a) も最近開発され、質量分析計による同位体比分析の基準として利用できる。

また、NMIJ で開発された環境・食品分野の無機系 CRM を表 3 に示した。天然水の分野で

表2 無機系(材料) NMIJ CRM の供給<sup>\*1</sup>

番号	名称	認証成分例と備考
ファインセラミックス		
8001-a	炭化けい素微粉末(α型)	Si, C, 微量金属成分
8002-a	炭化けい素微粉末(β型)	Si, C, 微量金属成分
8003-a	窒化けい素微粉末(直接窒化合成) I	Si, N, 微量金属成分
8004-a	窒化けい素微粉末(直接窒化合成) II	Si, N, 微量金属成分
8005-a	窒化けい素微粉末(イミド分解合成)	Si, N, 微量金属成分
8006-a	アルミナ微粉末(低純度)	微量金属成分
8007-a	アルミナ微粉末(高純度)	Fe, Si, Zr
重金属分析用あるいは臭素分析用プラスチック		
8102-a	ABS樹脂ペレット(Cd,Cr,Pb 低濃度)	
8103-a	ABS樹脂ペレット(Cd,Cr,Pb 高濃度)	
8105-a	ABS樹脂ディスク(Cd,Cr,Pb ; 低濃度)	
8106-a <sup>*2</sup>	ABS樹脂ディスク(Cd,Cr,Pb 高濃度)	
8112-a	ABS樹脂ペレット(Cd,Cr,Hg,Pb ; 低濃度)	
8113-a(02)	ABS樹脂ペレット(Cd,Cr,Hg,Pb ; 高濃度)	
8115-a	ABS樹脂ディスク(Cd,Cr,Hg,Pb ; 低濃度)	
8116-a(02)	ABS樹脂ディスク(Cd,Cr,Hg,Pb ; 高濃度)	
8123-a	PVC樹脂ペレット(Cd,Cr,Hg,Pb ; 高濃度)	
8133-a	PP樹脂ペレット(Cd,Cr,Hg,Pb ; 高濃度)	
8136-a	PP樹脂ディスク(Cd,Cr,Hg,Pb ; 高濃度)	
8137-a	臭素分析用PP樹脂ペレット	Br: 約 300 mg/kg
金属		
1016-a	鉄クロム合金(Cr40%)	蛍光X線分析用ディスク
8202-a	鉛フリーはんだチップ (Sn96.5Ag3Cu0.5) (Pb 低濃度)*	Pb, Ag, Cu
8203-a	鉛フリーはんだチップ (Sn96.5Ag3Cu0.5) (Pb 高濃度)	Pb, Ag, Cu

<sup>\*1</sup> 2015年8月現在、<sup>\*2</sup> 在庫がなくなり頒布を終了した。

は、微量元素分析用河川水が頒布中であり、栄養塩分析用海水3種類も2014年度から頒布が開始された。環境分野ではその他に2種類の底質とトンネル粉じんがある。最近では、安心安全の向上ということで、食品分野のCRMのニーズが大きくなってきており、魚肉2種類、ひじき、白米3種類、茶葉、大豆、ミルク、玄米2種類が開発されてきた。単に微量元素分析用

に留まらず、アルセノベタイン他のひ素化合物やメチル水銀のスペシエーション(形態別分析)に対応したものも含まれている。また、これらのスペシエーションに対応するために、校正用のCRMではあるが、スペシエーション用標準液3種類が開発された。その他、東日本大震災直後の原子力発電所事故を受けて開発された放射性セシウム分析用の玄米もある。

表3 無機系（環境・食品）NMIJ CRM の供給\*1

番号	名称	認証成分例と備考
環境（水）		
7202-b	河川水（微量元素分析用 添加） *	B, Al, Cr, As, Se, Cd, Pb 他
7601-a	海水（栄養塩：極低濃度）	Si, <sup>*2</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , <sup>*3</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , <sup>*3</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> <sup>*3</sup>
7602-a	海水（栄養塩：中濃度）	Si, <sup>*2</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> <sup>*3</sup>
7603-a	海水（栄養塩：高濃度）	Si, <sup>*2</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , <sup>*3</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> <sup>*3</sup>
環境（固体）		
7302-a	海底質（有害金属分析用）	Sb, As, Cd, Cr, Hg, Se 他
7303-a	湖底質（有害金属分析用）	Sb, As, Cd, Cr, Hg, Se 他
7308-a	トシ粉じん（多環芳香族炭化水素類・有害元素分析用）	Cr, Ni, Pb, Mn, Cd, 有機物
食品		
7402-a	魷魚肉粉末（微量元素・アルセノベタイン・メチル水銀分析用）	Cr, Mn, Zn, As, Se, Hg 他
7403-a	カジキ魚肉粉末（微量元素・アルセノベタイン・メチル水銀分析用）	Mn, Fe, As, Se, Cd, Hg, P 他
7405-a	ひじき粉末（微量元素・ひ素化合物分析用）	Na, K, Mg, Ca, P, As, Cd 他
7501-a	白米粉末（微量元素分析用 Cd 濃度レベル I）	Cd, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo 他
7502-a	白米粉末（微量元素分析用 Cd 濃度レベル II） <sup>*4</sup>	Cd, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo 他
7503-a	白米粉末（ひ素化合物・微量元素分析用）	Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd 他
7505-a	茶葉粉末（微量元素分析用） *	Ca, K, Mg, P, Cd, Mn, Pb 他
7511-a	大豆粉末（微量元素分析用）	Ca, K, Mg, P, Cd, Cu, Fe, Zn
7512-a	ミルク粉末（微量元素分析用）	Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ba 他
7531-a	玄米粉末（カドミウム分析用） *	Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd
7532-a	玄米粉末（ひ素化合物・微量元素分析用） *	Mg, Ca, Cu, Zn, As, Cd 他
7533-a	玄米粉末（ひ素化合物・微量元素分析用） *	H28 年頒布開始予定
スペシエーション用標準液		
7901-a	アルセノベタイン水溶液	約 25 mg/kg
7912-a	ひ酸 [As(V)]水溶液	約 100 mg/kg
7913-a	ジメチルアルシン酸水溶液	約 25 mg/kg
放射能		
7541-a	玄米（放射性セシウム分析用）	<sup>134</sup> Cs, <sup>137</sup> Cs, <sup>134</sup> Cs + <sup>137</sup> Cs
7541-b	玄米（放射性セシウム分析用）	<sup>134</sup> Cs, <sup>137</sup> Cs, <sup>134</sup> Cs + <sup>137</sup> Cs

\*1 2015 年 8 月現在、\*2 溶存シリカ、\*3 参考値、\*4 2015 年 1 月にひ素化合物の追加認証があった。

もちろんこれらの CRM は SI へのトレーサビリティが確保されているし、それらの多くは CIPM MRA に対応して KCDB へ CMC が登

録されている。主として分析の精度管理や分析方法・分析装置の妥当性確認に用いることができる。最近では、場合によっては新規 CRM の

開発時に候補標準物質を比較試料とする技能試験を企画して(表2、表3の名称欄の末尾に\*を記したもの)、CRMの認証値の候補値を技能試験の参照値として供している。技能試験においては、報告書を作成して配布するとともに、講習会も開催し参加者の技能向上のためのフォローアップも行っている。

表2と表3のCRMは頒布取扱委託業者([https://www.nmij.jp/service/C/hanpugyousya\\_20150413.pdf](https://www.nmij.jp/service/C/hanpugyousya_20150413.pdf)にリストあり)を通じて購入することができる。

## 5. 基幹比較と CMC 登録

CCQMの基幹比較は2000年頃から始まっているが、NMIJが無機分析の分野においてこれまで参加してきた基幹比較は、まずpH標準の関係では、CCQM-K9(この後、基幹比較を識別する番号のCCQM-の部分は概ね省略):中性りん酸塩、K9.2:中性りん酸塩、K17:フタル酸塩、K18:炭酸塩、K19:ほう酸塩、K20:しゅう酸塩、K19.1:ほう酸塩、K91:フタル酸塩、K99:りん酸塩があり、他に地域計量組織であるアジア太平洋計量計画(APMP)の基幹比較であるAPMP.QM-K9:中性りん酸塩、APMP.QM-K19:ほう酸塩、APMP.QM-K91:フタル酸塩にも幹事機関として参加してきた。電気伝導率の関係では、2012年開始のCCQM-K105:電気伝導率(5.3 S/m)に初めて参加した。

それ以外の無機分析関係の基幹比較としては、CCQM-K2:天然水(Cd、Pb)、K8:元素標準液(Al、Cu、Fe、Mg)、K13:堆積物(Pb、Cd)、K24:米(Cd)、K28:堆積物(トリブチルすず)、K29:校正用標準液( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ )、K30:ワイン(Pb)、K31:魚貝類(ひ素全量)、K33:鉄鋼(少量元素)、K34:フタル酸水素カリウムの純度、K43:鮭(Hg、Pb、Se、As、メチル水銀)、K43.1:メカジキ(As、Hg、Se、メチル水銀)、K48:塩化カリウムの

純度、K49:牛の肝臓(毒性及び必須元素)、K56:大豆粉末(Ca、Fe、Zn、Cu)、K57:粘土(Si、Al、Fe、Ca、Mg)、K58:窒化けい素(N、Al、Fe、Ca、Ti)、K59:標準液及び海水( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ )、K60:小麦粉末(Se総量とセレノメチオニン)、K72:高純度亜鉛の微量分析、K73:塩酸濃度、K75:藻類(Pt、Ni)、K87:元素標準液(Cr、Co、Pb)、K88:鉛フリーはんだ(Pb)、K89:ハーブ(微量及び必須元素)、K96:二クロム酸カリウムの純度、K97:まぐろ及び標準液(アルセノベタイン)、K98:ブロンズ中及び水溶液中の鉛同位体比、K100:バイオエタノール(Cu)、K107:人血清(元素とSe化合物)、K108:玄米粉末(ひ素化合物ほか)、CCQM-K114(CCQM-K48.2014):塩化カリウムの純度、K122:塩化ナトリウム水溶液(微量陰イオン、鉛同位体比)、K123:バイオディーゼル(微量元素)に参加してきた。他に、基幹比較ではないが実質的に基幹比較と同じように証拠として扱うことになったCCQM-P106:ポリプロピレン樹脂(Cd、Cr、Hg、Pb)や基幹比較と同列の位置付けをもつAPMP補助比較APMP.QM-S3:米(Cd)、APMP.QM-S5:えび(必須及び有害元素)にも参加してきた。これらの国際比較のいくつかではNMIJが幹事機関を務めてきた。基幹比較の結果の詳細はKCDBの附属書B

([http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB\\_ApB\\_search.asp](http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB_ApB_search.asp))から誰でも見ることができる。例として2010-2011に実施のCCQM-K87における鉛標準液の濃度測定の結果を図5に示した。この結果はNMIJの金属標準液の調製及び測定の実力の有力な証拠として使われる。

NMIJにおいては、国際試験所・校正機関認定協力機構(ILAC)によって認められた認定機関であるIA JapanのASNITE認定を受けたマネジメントシステム(ISOガイド34、ISO/IEC 17025に基づく)を有しており、海

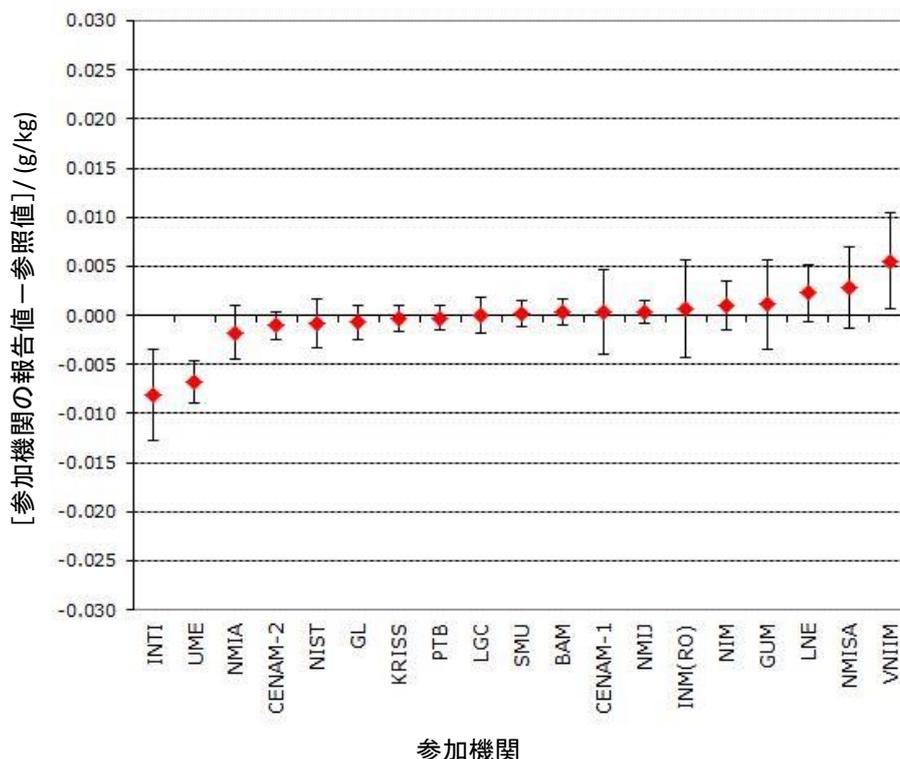


図5 基幹比較 CCQM-K87 の 1 g/kg の鉛標準液の濃度測定の結果  
(各点のバーの長さの半分は包含係数 2 を用いて計算した拡張不確かさ)

[KCDB の附属書 B ([http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB\\_ApB\\_search.asp](http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB_ApB_search.asp)) から引用]

外 NMI の技術専門家の来訪による技術審査であるピアレビュー (peer review) も定期的を受けている。その上で上述の基幹比較を主要な証拠として、CCQM の基幹比較ワーキンググループ (KCWG) の審査等を経て、CMC (化学標準の分野では、測定能力及び CRM の供給能力の両方) が BIPM の KCDB に登録されている。登録の一例は先に示した図 3 であるが、上段に示した測定能力と下段に示した CRM 供給能力の二つのパートに分かれている。KCDB の附属書 C から NMIJ を含む各国 NMI の CMC を見ることができる。KCDB への掲載によって、NMIJ の CMC が世界で認められ、それらをトレーサビリティ源とする国内外の標準や分析を支えるという構図が完結する。

## 6. おわりに

ここまで説明してきたように、NMIJ は世界的に受け入れられるトレーサビリティ源の提供という大きな役割を担っており、トレーサビリティが要求されるユーザーの皆様の目的に合うことを目指している。化学物質の種類は多様であり、全ての希望に応えることは不可能であるが、できる限り要望に応えられるように NMIJ の化学標準の維持供給と新規標準への拡大を図って行きたい。

参考文献：

- 1) 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」、pp.28～30、丸善、2009.
- 2) 日本分析化学会編、「環境分析ガイドブック」、p.73、丸善、2011.
- 3) 参考文献 1)の p.84.
- 4) “Harned セル法を用いた pH の一次測定法について ”. 日置昭治、電気化学および工業物理化学、78 巻、8 号、678～682 (2010).
- 5) 参考文献 1)の p.89.

本稿は、一般社団法人日本環境測定分析協会が発行する「環境と測定技術 / Vol.42 No.10 2015」から許可を得て転載したものです。内容は、2015年9月現在のものであり、内容を変更せずに会報用に編集して掲載したものです。転載について快諾下さった一般社団法人日本環境測定分析協会及び執筆者に感謝いたします。

## 新規 JCSS 標準物質のご紹介

一般財団法人化学物質評価研究機構  
東京事業所 化学標準部技術第二課  
上野 博子

平成 5 年に施行された新計量法により計量法トレーサビリティ制度 (Japan Calibration Service System : JCSS) が導入された。JCSS で供給される標準物質は JCSS ロゴマーク入りの証明書が添付されており、各標準物質の製造者でもある登録事業者において jcass ロゴマーク入り証明書付きの特定二次標準物質により値付け (校正) されている。この特定二次標準物質は、経済産業大臣の指定を受けた指定校正機関である一般財団法人化学物質評価研究機構 (CERI) において特定標準物質により値付け (校正) されたものである。さらに、CERI の持つ特定標準物質の濃度は、国家計量標準機関である国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターの認証標準物質 (NMIJ CRM) を介して国際単位系 (SI) にトレーサブルであることから、これら一連の校正の連鎖により、JCSS 標準物質の濃度は SI へのトレーサビリティが確保されていると言える。このように JCSS 標準物質はトレーサビリティが明確なものであり、測定データの信頼性確保に必要不可欠なものとなっている。

この制度発足当初の JCSS 標準物質は 39 種類であったが、その後、開発を重ね、平成 27 年度までには 128 種類に増加している。現在も JCSS 標準物質として様々な物質について開発中であるが、今回は平成 29 年 2 月に指定された全有機体炭素標準液について、その開発の背景等について紹介する。

「計量標準の整備及び利用促進に関する検討会」が開催 (平成 24 年 12 月から平成 25 年

4 月までに計 5 回開催) され、「計量標準に関する新たな整備計画及び利用促進方策」が取りまとめられた。これは、第 4 期科学技術基本計画 (平成 23 年 8 月 19 日閣議決定) を背景とする“新たな知的基盤整備計画の策定”を踏まえ、知的基盤整備特別委員会 (平成 24 年 4 月から 8 月開催) の中間報告で示された方針・方策に沿って、具体的な整備計画と利用促進方策について検討されたものである。

この、「新たな整備計画」とは、平成 13 年頃から開始した第 1 期整備計画 (平成 22 年度までに標準物質 250 種類程度整備) に続く、第 2 期整備計画 (平成 34 年度までに標準物質 260 種類程度整備) である。この中で整備する標準物質について緊急性、重要性、継続性などのニーズを勘案して優先順位づけをすることとなっている。その内容としては、RoHS 規制等の緊急対応が必要なもの、周期表の基本的な元素や種々の分析に利用される有機物質などの基本的物質、法令による規制物質、公定法に規定される物質、準規制物質、組成標準物質が挙げられている。また、法令による規制物質や公定法に規定される物質のうち、ユーザーのニーズが高く供給量が比較的多いとされるものについて、JCSS (計量法トレーサビリティ制度) として供給する方針となった。

このような状況の中、平成 29 年度までに JCSS として整備する計画となっている標準物質として、全有機体炭素標準液があった。

有機物による水質汚染の指標として生物化学的酸素要求量 (BOD) や化学的酸素要求量

(COD)、過マンガン酸カリウム消費量などがあるが、これらに加え現在広く用いられる指標の一つが全有機体炭素である。全有機体炭素の測定において、JIS K 0102（工場排水試験方法）や水道水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法などでは、フタル酸水素カリウムを原料として水に溶かしたものを標準液として用いている。

一方、全有機体炭素は、水道法において平成17年4月より水質基準項目として基準値（5 mg/L）が設定された。更に、平成21年4月より全有機体炭素の基準値は3 mg/L以下に強化されている。

水道法における水質基準項目等に設定されている全有機体炭素濃度を適切に評価するためには、公定法に準拠した適切な測定を行うと同時に、国際単位系（SI）にトレーサブルな信頼性の高い標準液の供給が望まれていた。更に、平成27年4月1日施行の水道水質基準に関する省令の改正により、水質検査における試薬について、「計量法に基づく証明書が添付されたもの」、すなわち、JCSS 標準物質を使用できるようになった。

今回、全有機体炭素標準液が JCSS 標準物質に追加されることにより、規制項目に関する測定に JCSS 標準物質を使用することが可能となる。

この全有機体炭素標準液は、平成29年4月以降に JCSS 標準物質として供給できる体制が整った。登録事業者での準備が完了次第、順

次供給される予定であるので、機会があれば、是非使用していただきたい。

現在、整備計画に挙げられている JCSS として供給予定の標準物質について、CERI を含め複数の関係機関が協力して開発を進めている。今後の予定としては、水道法の規制項目等を中心に、陰イオン界面活性剤5種混合標準液、非イオン界面活性剤標準液、ハロ酢酸4種混合標準液、フェノール類6種混合標準液、カビ臭混合標準液、亜塩素酸イオン標準液、金属14種混合標準液などを供給すべく準備を行っている。これらの標準物質についても、機会を見て紹介できればと考えている。

## 標準物質協議会見学会報告

一般財団法人化学物質評価研究機構  
化学標準部技術第一課  
東 純 治

平成 29 年 3 月 17 日（金）、本年度の標準物質協議会見学会が開催されました。今回は、一般財団法人日本品質保証機構 JQA 多摩テクノパーク（以下 JTP）を見学させていただきましたので、ご報告します。

JTP の最寄駅は京王相模原線南大沢駅で、新宿駅からは 30 分程度で到着しました。駅周辺にはいくつかのショッピングセンターやアウトレットの他、首都大学東京のキャンパスなどもあり、予想よりにぎやかな印象でした。当日は風が強く若干寒かったのですが、南大沢駅から JTP までは徒歩 15 分足らずでしたので、あまり気になりませんでした。

到着後はまず JQA 全体や JTP の概要説明がありました。JTP は安全電磁センターと計量計測センターから成り、認証や校正、検定に関わるさまざまな試験が実施可能とのことでした。最近ではガンマ線測定器の JCSS 校正試験も開始されたそうです。また、建物は 2015 年に完成したばかりとのことでしたが、実際に見学してみても近代的でとてもきれいな施設でした。例えば休憩スペースや会議室などは、窓が大きく開放的で、勤務される職員の方々をうらやましく思いました。

続いて二班に分かれて試験室の見学となりました。無響室は、音響に関する試験（例えばプリンタの製品評価試験など）の施設です。壁や天井はくさび形の構造が敷き詰められていて大変特徴的ですが、この構造が音の反射

を低減するのに効果的とのことでした。さらにくさび形構造の表面はガラスウール素材で、これによっても音を吸収（エネルギーを熱に変換）しているそうです。確かに会話の声なども響きが少ないように感じました。

質量に関する試験室では分銅の質量を測定する装置があり、分銅をピンセット等でつまみあげなくてすむ仕組みを教えてくださいました。なお測定は非常に精密で、空気密度変化の影響すら受けるため、例えば台風で気圧が急激に変化する場合は試験が成立しないそうです。

また、大気濃度測定の実験室では JCSS 標準物質（標準ガス）を見かけました。ガス分割器の性能確認等に使用されるとのことでしたが、標準物質が実際に使用される現場を見られてうれしく思いました。

これらの他にも放射線測定に関する試験室、温度・湿度に関する試験室、熱量に関する試験室、長さに関する試験室、pH 計の校正、検定の試験室などを見学しました。どの試験室でも大変丁寧に説明していただき、見学者からの質問にもわかりやすく答えていただきました。さらには測定に関するご苦勞を率直にお話いただく場面もあり、同じようなご苦勞をされておられるようにも感じ、共感を覚えました。

今回の見学会ではさまざまな試験室を見学させていただき、校正、検定の分野の幅広さを再認識しました。また実物の試験設備を目

の前に見ながら、業務に関わる方から直接お話を伺えたのは大変貴重な経験でした。このような機会を提供して下さった JQA 多摩

テクノパークの方々及び今回の見学会の関係者の皆様に、この場をお借りして厚くお礼申し上げます。ありがとうございました。



見学前の概要説明の様子



質量測定室付近の見学



無響室の見学



試験施設外観



懇親会の様子

## 編集後記

桜開花のニュースも聞こえ、春らしく柔らかな風の吹く今日この頃、皆さま いかがお過ごしでしょうか。

会報第 76 号をお届けいたします。

日置様には、産総研が供給する標準物質の中で、無機系の化学標準物質の供給の現状とトレーサビリティについてご紹介いただきました。

計量標準に関する日本の NMI(National Metrology Institute)としての役割の重要性とご苦勞の一旦を感じていただけるのではと思います。

上野様には、“標準物質の整備計画”に基づく JCSS 標準物質の開発とその成果について投稿いただきました。この整備計画では、毎年の見直しを行いながら JCSS 標準物質をは



(水仙とムスカリ：埼玉県宮代町)

じめとする信頼性の高い標準物質供給が計画されています。読者の皆さまのご要望を取り入れて必要な標準物質の供給が行われるよう、引き続き皆さまのお声をいただければと思います。

東様には、3月17日に開催されました見学会の報告を書かせていただきました。当日は、多くの方に見学会にご参加いただきました。普段はなかなか見ることができない試験室の見学や業務内容を説明いただき貴重な経験となりました。見学の機会をいただきましたこと、あらためて JQA のご担当の皆様へ感謝申し上げます。

皆様方のご協力によりまして第 76 号を発行することができました。引き続き、ご寄稿をいただきたく、よろしくお願い申し上げます。

(四角目)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp