

標準物質協議会

# 会報

2017・7  
第 77 号

Japan Association of Reference Materials

## 目次

- |   |    |
|---|----|
| 1. NMIJ の供給する化学計測のトレーサビリティ（有機化学分野：標準物質） | 1  |
| 2. 国際会議の出席報告                            | 13 |
| 3. 平成 29 年度通常総会報告                       | 19 |
| 4. 編集後記                                 | 21 |

## 【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-3 NMIJ の供給する化学計測のトレーサビリティ（有機化学分野：標準物質）

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  
沼田雅彦

### Metrological traceability in the field chemical analysis supplied by NMIJ “Reference Materials for Organic Analyses”

National Metrology Institute of Japan, AIST  
Masahiko NUMATA

#### 1. まえがき

計量制度は、一般に厳重に維持管理される少数の一次（国家）標準とそれをもとに作成された多数の実用標準によって維持されるものであり、両者によって測定値に時間的な不

変性と空間的な普遍性を担保することができる。異なる測定間の同等性は、校正の連鎖によって一次標準への計量計測トレーサビリティ（以下、単にトレーサビリティとする）を確保することで実現され、さらに国際的な同

等性は国家計量標準機関同士で比較試験を行って測定・校正能力の同等性を相互承認することで保証される(図1)。このようなトレーサビリティに基づく計量体系により担保される測定値の同等性は、科学技術の発展や円滑な商取引などの基盤となっている。

度量衡、すなわち長さや質量など物理計測に関連する標準の起源は中央集権的な国家の誕生の頃に遡る。様々な物理量に対応する単位とその標準は時代が下るにつれ種類と精度を増していき、その適用地域も拡大していった。19世紀後半には長さ・質量の国際的な標準器であるメートル原器・キログラム原器が作成され、計量の国際的な整合性確保が図られるようになったが、化学計量についての標準は、1906年に開発された米国国立標準局

(NBS)の鉄鋼標準物質が最初であるとされる。

現在では、計量標準総合センター(NMIJ)、米国国立標準技術研究所(NIST)、EU標準物質・計測研究所(IRMM)などの国家計量標準機関のほか、各種公的研究機関、学会、あるいは民間企業などにより様々な組成・形態の標準物質が供給され、産業や学術のために役立てられている<sup>1,2)</sup>。また、健康や環境の質に対する要求が高まるにつれて、環境・食品標準物質や臨床検査用標準物質の整備も進められるようになってきている。そして、国際度量衡委員会(CIPM)の下で1993年に発足した物質質量諮問委員会(CCQM)によって、化学計測に関する国際的な整合性確保の体制が整えられることになった。

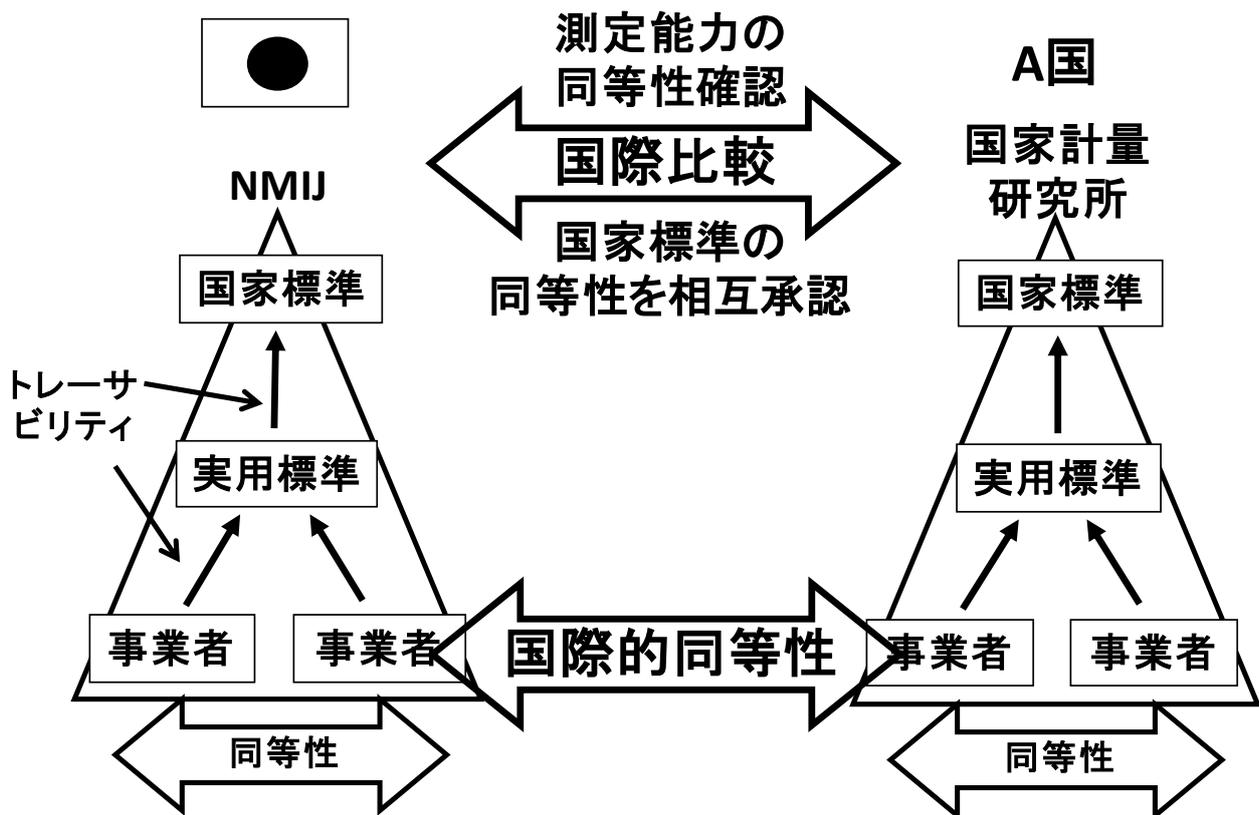


図1 計測のトレーサビリティと同等性(概念図)

本稿では、有機分析に関連する標準物質について、その役割や開発方法・供給体制などを紹介する。

## 2. 有機分析に関する計量標準供給体制

我が国において有機分析に関連し、かつ国家ないし国際標準へのトレーサビリティの確保された標準は、NMIJ の認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM), 計量法に基づく計量法トレーサビリティ制度 (校正事業者登録制度, Japan Calibration Service System: JCSS) の各種標準物質, あるいは NMIJ の校正サービスによる標準物質などとして供給されている。

### 2.1 NMIJ CRM

NMIJ が ISO Guide 34, ISO/IEC 17025

に規定されたマネジメントシステムに準拠し、ISO Guide 35 の手順に従って認証を行った標準物質であり、純物質系標準物質と組成標準物質が存在する (図 2)。NMIJ の CRM は、原則として一次標準測定法 (後述) を中心とする方法で値付けを行うことにより特性値の SI へのトレーサビリティが確保されているほか、多くの場合、関連する国際比較 (後述) に参加することで国際同等性が確認されている。なお NMIJ では、CRM としての要件を必ずしも満たさないが、化学分析の基準として用いることのできる RM (Reference Material : [非認証]標準物質) も供給している。NMIJ (C)RM の概要については後述するが、詳しくお知りになりたい方は NMIJ のホームページ<sup>2)</sup>でカタログ・認証書見本などを参照されたい。

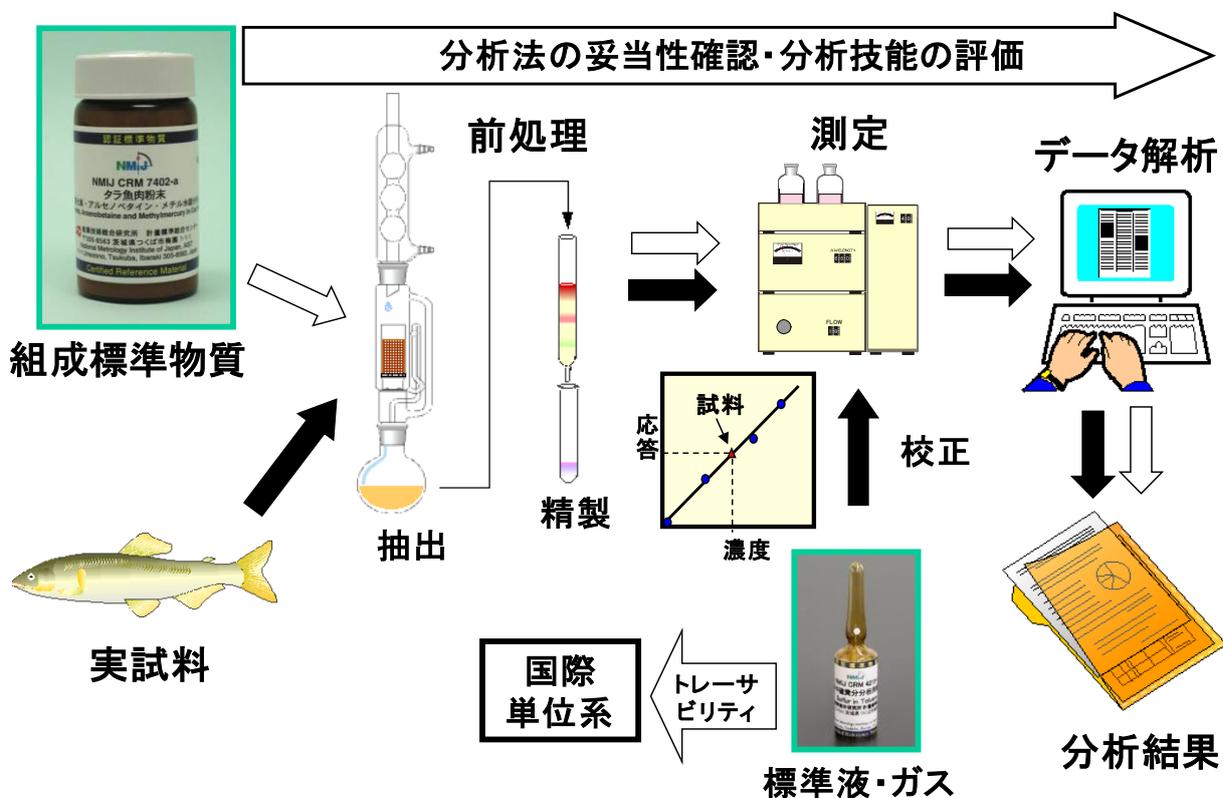


図 2 標準物質の役割

## 2.2 JCSS 特定標準物質

前述のように NMIJ CRM の特性値の信頼性は高いが、一般の試験・研究機関が日常的に消費するたとえば pH 計校正用の pH 標準液や原子吸光分析計用の元素標準液を直接供給するだけの生産能力を NMIJ が持っているわけではない。そこで、民間機関によって供給される実用標準とのトレーサビリティの連鎖を保証する公的な仕組みとして、計量法に基づく JCSS 制度<sup>3)</sup>が 1992 年に創設された。

NMIJ は我が国のトレーサビリティの起点となる基準物質を整備し、経済産業大臣が定める指定校正機関（(一財)化学物質評価研究機構：CERI）が基準物質を原料ないしは校正の基準に用いて特定標準物質（標準液）を製造する。これを基準として ISO/IEC 17025 に適合した登録事業者である試薬メーカーの生産した特定二次標準物質の値付けがなされ、さらに特定二次標準物質を基準として登録事業者が実用標準物質を生産する（図 3）。JCSS の基準物質は、前述の pH 標準液や元素標準液であれば高精度の標準液であるが、有機化合物の場合、一般には精確に純度評価のされた高純度物質であり、NMIJ では、揮発性有機化合物<sup>4)</sup>（VOCs）および内分泌かく乱物質（アルキルフェノール類<sup>5)</sup> およびフタル酸エステル類<sup>6)</sup>などを NMIJ CRM として整備し（表 1）、指定校正機関に供給しているが、その一部は一般頒布も行っている。

## 2.3 NMIJ の校正サービス

JCSS によってエンドユーザーに対してトレーサビリティの確保を図ることは、広く分析の信頼性を向上させるために有効な手段であるが、多種多様な有機分析の対象物質に対応する上で NMIJ における基準物質の整備が律速になるという問題点は残る。そこで NMIJ は、測定操作が簡易で、かつ信頼性の

高い定量 NMR 法を中心に、比較的迅速・簡便な手法によって民間企業の生産する試薬の純度評価を行う校正サービスを開始した。

なお、本サービスについては、次号の記事、「NMIJ の供給する化学計測のトレーサビリティ(有機化学分野：校正サービス)」で詳述する。（本稿文末の注記参照：事務局追記）

## 3. NMIJ の供給する有機分析用標準物質

標準物質には様々な測定対象物質（元素・イオン等の無機成分、pH、同位体、有機化合物など）、試料の組成（ガス・工業材料・燃料・環境試料・食品・生体試料など）に対応した数多くの種類のもが存在するが、その役割に着目すると、分析機器校正用の純物質系標準物質（高純度物質、標準ガスおよび標準液）と分析精度管理用の組成（組成型）標準物質とに大きく分けられる（図 2）。

### 3.1 校正用標準物質（純物質系標準物質）

#### 3.1.1 NMIJ の校正用標準物質

現在の高い感度・選択性を持つ分析機器もその出力は一般に単なる電気信号に過ぎないので、その強度を物質の濃度ないし量に変換するためには、濃度が既知の標準液や標準ガス（通常は分析対象物質と同じ化学種のもの）などによって校正を行う必要がある。

NMIJ では、環境分析や臨床検査において基準物質として用いられる有機標準物質（高純度物質および標準液）を供給している（表 1）。VOC<sup>4)</sup>はシックハウスの原因物質ともなり、作業環境・水道水などに関する規制が存在する。エタノールは酒税法におけるアルコール度やバイオエタノール燃料の分析に用いられる（後者には <sup>14</sup>C 含量が参考値として付与されているため、「バイオマス度」の基準にも用いられる）。内分泌かく乱物質<sup>5,6)</sup>や POPs（PCB など難分解性有機汚染物質）は、一頃その危険性が過大に喧伝されたきらいはある

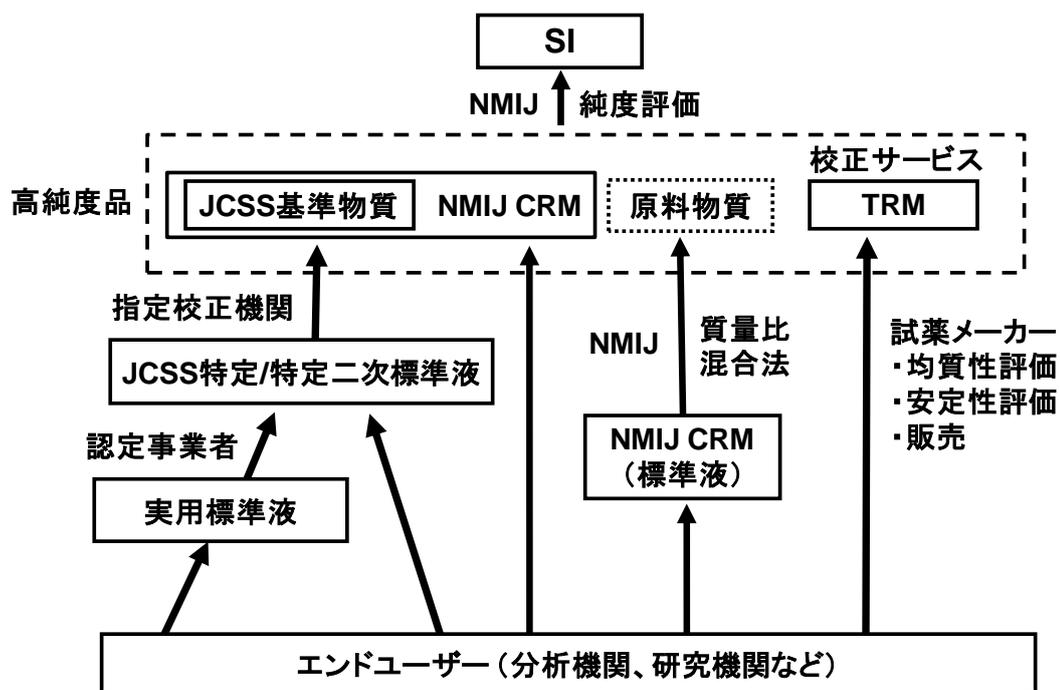


図3 日本における標準物質の供給体制とトレーサビリティ

が、今後とも適正にそのリスクを評価していく必要性のある化合物群である。POPsの中で新顔であるPFOS・PFOAなど有機ふっ素化合物<sup>7)</sup>はその挙動や環境リスクに不明な点が多いが、それだけに工業製品や環境のモニタリング対象として重要である。また、硫黄分<sup>8)</sup>は燃料、水分<sup>9)</sup>は化成品などの品質管理のための重要な分析対象である。そのほか特殊な用途のCRMとして、後述する熱量計やNMRの校正用の基準物質<sup>10,11)</sup>なども供給している。

### 3.1.2 校正用標準物質の値付け方法

分析値（目的物質の濃度ないし量）のトレーサビリティは、分析機器の校正に用いた標準液や標準ガスの濃度、さらにはそれらの校正用標準物質の調製に用いた高純度物質の純度にさかのぼる。しかし、例えばベンゼンの純度を評価するために、例えば他の機関から供給された高純度ベンゼンを基準に校正を行った装置で測定を行うと、今度は後者

の純度についてトレーサビリティが問われることになる。そこで、SIへのトレーサビリティを確保するには、対象と同種の基準物質を必要とせず、かつ信頼性の高い測定法が不可欠となる。

物質の純度評価法として最も一般的なものは差数法で、試料中に存在する不純物を全て検出してその含量を100%から差し引くというものであり、高純度金属（元素標準液の原料）や高純度ガスなど、それ以外の手法の適用が困難な物質も多い。本法は有機化合物の純度評価にも汎用される<sup>4,5)</sup>が、不純物を見落とす可能性を完全に排除することが難しいという点が問題となることがある。また、有機化合物に含まれる不純物は様々（便宜上、主成分との類似化合物、揮発成分[残留溶媒]、水分、蒸発残留物[灰分・ポリマーなど]に分けられる）であり、多くの分析手法を駆使しなければならない。

一方、CCQMでは一次標準測定法（重量法、電量法、凝固点降下法、滴定法、同位体希釈

表 1 NMIJ の有機分析用純物質系標準物質

カテゴリー	標準 <sup>b)</sup>	主な純度評価法 <sup>e)</sup>
揮発性有機化合物 (VOC)	トルエン, エタノールほか <sup>e)</sup>	凝固点降下法, 差数法
内分泌かく乱物質	フタル酸エステル類 <sup>e)</sup> , アルキルフェノール類 <sup>e)</sup>	凝固点降下法, 差数法
PCB, 有機塩素系農薬, 多環芳香族炭化水素	PCB 同族体 (標準液), DDT 類 (標準液), ベンゾ[a]ピレン(標準液)	凝固点降下法, 差数法
有機ふっ素化合物	PFOS (標準液), PFOA	凝固点降下法, 滴定法, 差数法
農薬	ポジティブリスト農薬 <sup>d)</sup>	定量 NMR 法
燃料中硫黄分 <sup>a)</sup>	硫黄分 (標準液), ジブチルスルフィド	凝固点降下法, 差数法
水分計用標準液 <sup>a)</sup>	水分 (標準液)	電量滴定法, 滴定法
臨床検査用標準物質	アミノ酸類 <sup>d)</sup> , ステロイド類・尿酸など	滴定法, 定量 NMR 法, 差数法
定量 NMR 用標準物質	3,5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸	差数法, 電量 (中和) 滴定法, 凝固点降下法
熱分析用標準物質	シクロヘキサン	(熱物性を断熱型熱量計で測定)

a) 認証項目は無機成分に当たるが、溶質 (チオフェンなど)、溶媒のいずれかあるいは両方が有機化合物であるため「有機」標準液として扱っている b) (標準液) と示していない物質は高純度品として供給 c) JCSS 基準物質 (一部は一般頒布) d) 校正サービス (アミノ酸は NMIJ CRM として供給するものもある) e) 高純度品ないし標準液原料の純度評価法 (水分計用標準液は溶液中の水分濃度を容量・電量滴定法により決定)

質量分析法：最後の二法は参照すべき基準物質が必要なので、区別して「一次標準比率法」とされることもある) を適用することで、SI にトレーサブルな測定値を得ることができる、としている<sup>12)</sup>。

凝固点降下法は、物質の凝固点が不純物の種類によらずその物質質量分率に依存して低下することを利用した純度評価法であり、実際には温度を変化させた際の液相と固相の比率の変化に伴う熱量の出入りから van't Hoff 式

に基づいて純度を算出する<sup>4,10,13)</sup>。ただし、凝固過程では過冷却が測定妨げとなるため、その名称にそぐわず融解時の測定から純度を決定するのが一般的である。本法では、純度が物質質量分率 (mol/mol) として得られるが、実際の使用には不便であるので、NMIJ では参考値あるいは認証値として、不純物情報により物質質量分率から換算した質量分率 (kg/kg) で表した純度も認証書に付記している。本法には高精度の断熱型熱量計と操作

が簡便な示差走査熱量計 (DSC) が用いられるが、一長一短があり、用途によって使い分けている (表 2)。なお本法は、不純物の種類が不明であっても純度評価が可能であるのが長所であるが、主成分と固溶体を形成したり、融点において揮散したりするような不純物、あるいは液相に不溶な不純物は一般に評価できない。

滴定法は適用可能な対象物質が酸や塩基としてはたらくカルボン酸やアミンなどに限られるが、不純物の存在量から間接的に純度を算出するのではなく、主成分を直接定量できるという特長がある。もちろん、不純物として存在し、主成分と同様に酸または塩基としてはたらく類縁化合物は別途定量して差し引く必要があるが、原理的にすべての不純物を検出・定量しなければならぬ差数法に比較すれば手数を減らすことができ、またそのことが純度の精確さの向上につながる。本法は、PFOA<sup>7)</sup>やアミノ酸<sup>14)</sup>などの認証のほか、分解生成物の定量による間接的な純度評価 (ケ

ルダール法による尿素など含窒素化合物の値付け<sup>15)</sup>にも用いられる。

一方、<sup>1</sup>H などの核種を化合物によらずほぼ一定の感度で検出することが可能である核磁気共鳴 (NMR) 法は、一次標準比率法になりうる測定法として期待されている<sup>11,16,17)</sup>。定量 NMR 法を純度評価に利用する場合、主成分をその分子に帰属する <sup>1</sup>H により直接定量でき、不純物すべてを検出・同定する必要がないため、差数法を補完することができる。また、原理的には 1 種類の基準物質があれば水素を含むいかなる有機化合物についてもその定量が可能であるが、そのことはクロマトグラフ法など他の有機分析法とは異なる大きな利点である。そこで、装置が高価、重溶媒が必要、感度が低い、といった難点はあるものの、上記のような独自性を持つ純度評価法として普及が進んでいる。さらに NMIJ などでは、<sup>19</sup>F など <sup>1</sup>H 以外の核種についての定量 NMR 法の開発も進めている。

表 2 凝固点降下法に適用される手法

	断熱型熱量計	DSC	
		ステップ加熱法	連続加熱法
試料の平衡状態	平衡	擬平衡	非平衡
温度測定	断熱状態	等温	一定 (一定の変化)
温度分解能	高 ( $10^{-4}$ K to $10^{-3}$ K)	低 ( $> 10^{-2}$ K)	—
測定期間	長 (2~10 日)	中 (5 時間~1 日)	短 (1~10 時間)
試料量	多 (1 g~10 g)	少 (1 mg~10 mg)	少 (1 mg~10 mg)
測定精度 (標準不確かさ)	高 ( $> 10^{-5}$ mol mol <sup>-1</sup> )	中 ( $> 10^{-4}$ mol mol <sup>-1</sup> )	低 ( $> 3 \times 10^{-4}$ mol mol <sup>-1</sup> )
用途	認証 (VOCs)	認証 (POPs, VOCs)	予備検討, 標準液原料, 校正サービス

NMIJでは、上記のような手法を可能であれば2種類以上組み合わせることで信頼性の高い純度評価を行い、高純度有機標準物質の認証値としている。また標準液は、純度評価のなされた高純度化合物を溶媒と精確に質量比混合することで調製し、その濃度を純度と混合比から算出して特性値としている<sup>8,18)</sup>。ただし、水分標準液については有機溶媒中の水分を電量法および容量法のカールフィッシャー水分計を用いた滴定法により定量するという、後述の組成標準物質の値付けと類似した考え方で値付けを行っている<sup>9)</sup>。

### 3.2 組成標準物質

#### 3.2.1 NMIJの組成標準物質

化学分析においては、夾雑物の少ない溶液が試料である場合などを除けば、目的成分の回収率やマトリックス効果(試料組成の影響)を考慮しなければならないことが多く、分析機器の校正によってトレーサビリティを確保するだけでは必ずしも精確な測定値は得られない。

そこで、組成標準物質の分析・技能試験への参加・異なる分析法の比較・添加回収試験などによる信頼性の確保が必要となる。組成

標準物質は実試料中の目的成分の濃度に値付けをした標準物質であり、それらを実際に分析してその結果を特性値と比較することで、試料の前処理まで含めた分析法の妥当性確認や分析技能の評価に用いられる<sup>19)</sup>。表3はNMIJで開発された有機分析用の組成CRMの一覧であり、環境・食品・工業材料に含まれる有害物質などについて認証を行ってきたことを示す。当初は、PCB・PAHなど比較的安定な有害化合物の分析用の底質<sup>20)</sup>・鉱物油<sup>21)</sup>・粉じん<sup>22)</sup>など環境試料の開発を行ったが、近年ではRoHS指令などに対応したプラスチック標準物質<sup>23)</sup>や再生可能エネルギーであるバイオ燃料<sup>24)</sup>に関する標準物質の開発も行っている。また、食品の安全確保は社会の強く要求するところであり、現在NMIJでも食品CRMの開発に力を入れている。近年使用されている農薬は環境中への残留を防ぐために分解性が高いものとなっているが、そのことは標準物質としての安定性確保という点では不都合である。しかし、適切な条件で保存し、安定性モニタリングを適宜行うことなどにより、NMIJは国家計量標準研究所で初めて残留農薬分析用の食品標準物質<sup>25,26)</sup>を整備することができた。

表3 NMIJの有機分析用組成標準物質

測定対象物質	試料(マトリックス)
残留農薬	リンゴ, 大豆, ネギ, キャベツ, 玄米
ポリクロロビフェニル(PCB)	鉱物油(絶縁油, 重油), ノナン, スズキ魚肉, 海底質
有機塩素系農薬類(DDTなど)	スズキ魚肉, 海底質, サメ肝油
多環芳香族炭化水素類(PAH)	トンネル粉じん, 湖底質
PFOS, 臭素系難燃剤, フタル酸エステル	ABS樹脂, ポリスチレン, ポリ塩化ビニル, ポリプロピレン
メタノール, 水分, 硫黄分など	バイオエタノール

先に挙げた分析の信頼性確保のための手法のうち、添加回収法は多くの分析機関で分析法の妥当性確認のために広く実施されているが、同一物質ではあっても後から添加したものと試料にもともと含まれていた成分の挙動は必ずしも同一ではないために、理想的な妥当性確認方法とは言えない。すなわち、実際の分析対象物質は分析試料である生物組織や土壌粒子などの複雑な三次元構造に取り込まれた形で存在するために、一般的には試料前処理直前に人為的に添加した物質と比較して抽出されにくい。NMIJの残留農薬分析用食品CRMは、適当なレベルに残留するように農薬を散布して栽培した作物より調製している<sup>25,26)</sup>ほか、PCB・PAH等分析用の底質<sup>20)</sup>・粉じん<sup>22)</sup>は認証成分を添加していないため、いずれの分析対象物質も分析の過程において実試料における場合と同じような挙動をするものと期待される。ただし、液体や合成樹脂をマトリックスとするCRM、例えばPCB分析用鉍物油<sup>21)</sup>、臭素系難燃剤分析用プラスチック<sup>23)</sup>など認証成分を添加し、均質化して調製したものもある。

### 3.2.2 組成標準物質の値付け

微量成分の定量に適用できる一次標準測定法は、同位体希釈質量分析法（IDMS法）がほぼ唯一のものである。そこで、NMIJの組成標準物質の値付けには基本的にIDMS法を適用することになるが、そのことで無条件に正しい分析値が得られるわけではない。そのため、前処理やカラム分離においてはそれぞれ最適化あるいは妥当性確認がなされた複数の手法を適用して相互検証をする必要がある。例えばPCBの値付けの場合、フラグメントイオンや夾雑成分の影響を可能な限り軽減するために質量分解能をなるべく高く設定するとともに、異なる前処理手法（抽出・精製）を適用したり、認証成分と異性体との分

離のために複数の異なる液相のカラムを用いたりしている<sup>20,21)</sup>。また、複雑なマトリックス由来の成分の影響を除ききれないことも多いため、(前述のように精確な分析のための十分条件ではないが)添加回収試験を行って前処理が適切に行われているかを確認したり、必要であればマトリックスマッチング法を適用したりすることで信頼性を確保している<sup>25-27)</sup>。

なお、本稿の趣旨からはやや外れるが、技能試験も分析能力を客観的に評価するために有効な手段である。そのため、学協会や民間のプロバイダーにより多様な試料・物質を対象とした技能試験が実施されているが、参照値は参加機関の報告値から統計的に求められることが多く、その場合は分析値の真度は必ずしも評価できない。NMIJも2012年度より食品中の残留農薬分析についての技能試験を主催している<sup>28)</sup>が、その特長は、参照値の決定をCRMと同様の手法でも行っているために真度の評価が可能なこと、また参加者はNMIJによるフォローアップセミナーを受講することによって精確な分析値を得るための知見が得られることなどである。

## 4. 国際同等性の確保

上記のように開発されているNMIJの標準物質であるが、国家標準と称していても実際の信頼性はどうかと疑問を持たれる方もおられるかもしれない。

まず、NMIJの標準物質はISO Guide 30シリーズなどに準拠して生産されており、測定に起因する不確かさだけでなく、均質性、安定性も評価されている。また、一般には単に公定法を適用するのではなく、より高度な分析・測定技術を開発・適用して値付けをしている。さらに、多くの場合、各国の国家計量標準研究所（National Metrology Institute: NMI）間の国際比較に参加して客

観的な信頼性の確保に努めている。

化学分析についての国際比較は、国際度量衡委員会（CIPM）傘下の物質質量諮問委員会（CCQM）の、ガス・無機・電気化学・有機・バイオ・表面の各分析のワーキンググループがそれぞれの分野について主催している。CCQM の国際比較には主に技術的な検討のために行われるパイロットスタディと、NMI の分析能力を担保するための基幹比較（Key Comparison）の 2 種類がある。基幹比較の結果や、それに基づいて登録することが可能な NMI の校正および測定能力（Calibration and Measurement Capability: CMC）は国際度量衡局（BIPM）のホームページ<sup>29</sup>で公開されているが、有機分析について言えば、NMIJ は表 4 に示す有機分析ワーキンググループ（OAWG）主催の国際比較に参加し、おおむね良好な結果を残してきた。

純度評価における差数法の欠点として不純物の見落としの可能性を挙げたが、K55b においてほとんどの参加機関は、一般の GC や HPLC では検出しにくいとはいえ、約 1.2 % も含まれていた高分子量の有機不純物の存在を見抜けなかったが、NMIJ はそれを検知して、より確からしいと思われる純度値を報告することができた。また、同国際比較では NMIJ のほか複数の参加機関が純度評価に定量 NMR 法を適用し、主成分を直接検出できる同法では、ポリマーのような構造不明な不純物が存在しても正確な純度を求められる可能性があるということを明らかにできた。さらに、K55c、P129 ではそれぞれ主に滴定法と凝固点降下法（エタノールについて）の有効性がそれぞれ示された（後者はパイロットスタディのため結果は未公開）。食品中の微量農薬の分析に関する比較であった K95 においては、IDMS 法を用いた機関の報告値は比較的狭い範囲に収まった（特に NMIJ の報告値は参照値にほぼ完全に一致）が、内部標準

法などを適用した機関の結果は明らかにそれらとは乖離しており、IDMS 法と NMIJ の分析技能についてそれぞれ信頼性を示すことができた。

## 5. おわりに

化学分析は、良くも悪くも「単純な」物理量の計測に比べて様々な要因に影響され、またその対象も多様であるが、有機分析は特にその傾向が顕著であるといえる。例えば、農薬に限っても現在規制対象となっている「ポジティブリスト」に登録されたものだけでその種類は 800 を超えるほか、食品試料であっても例えば脂肪含量によって異なる前処理法を適用しなければならない。また、金属元素や pH などは試料マトリックスなどが異なってもそれぞれ一種類の分析機器で測定できるのが普通であるが、有機化合物は分子量・極性・揮発性などの特性に応じた分析手法が必要となる。さらには PCB など類似の構造を持つ多数の異性体、同族体などをそれぞれ検出・定量しなければならないこともあるほか、目的成分の前処理中の分解や試料マトリックスへの残留の可能性を完全に排除することも困難である。それらを口実にある程度低い分析精度も許容されていたこと、またトレーサビリティの確保された標準物質は相対的に少数しか供給されていなかったことなどが、特に有機化学分析において精度管理やトレーサビリティ確保などの必要性についての認識が遅れている原因となっている。しかし、今日の社会における健康・安全の確保、貿易の公正性などに対する分析の信頼性に関する重要性を考えれば、それらを軽視できないことをご理解いただければ幸いである。

表 4 有機分析関係の国際比較への NMIJ の参加実績

国際比較の番号	測定対象
CCQM-K05, K21, P10, P10.2, P21	魚油中の塩素系農薬
CCQM-K06, P06, K11.1, K11.2, K12.2	血清中のコレステロール, グルコース, クレアチニン
CCQM-K25, P17	底質中の PCB
CCQM-K27a, K27b	水, ワイン中のエタノール
CCQM-K38~40, P31a~c	溶媒中の PAH, PCB, 塩素系農薬
CCQM-K47, P61	溶媒中の VOC
CCQM-K50	土壌/底質中の PAH
CCQM-K55a~c	純度評価 (17 $\beta$ -エストラジオール, アルドリン, バリン)
CCQM-K63, P77	血清中のコルチゾール, プロゲステロン
CCQM-K95	茶葉中の中極性農薬
CCQM-K102	河川底質中の臭素系難燃剤
CCQM-P03, P03.2, P35a, P150	NMR による有機化合物の定量
CCQM-P04	コーンオイル中の DDE
CCQM-P05, P20a~f	純度評価 (P05: 安息香酸ほか, P20a~f: 有機すず, キシレン, アトラジン, クロロピリホス, テオフィリン, ジゴキシン)
CCQM-P35	水溶液中のエタノール
CCQM-P57, P67	生物組織抽出液, 生物組織中の PCB
CCQM-P69	土壌, 底質中の PAH
CCQM-P91	リンゴジュース中のピレスロイド農薬
CCQM-P114	ポリマー中の臭素系難燃剤
CCQM-P129	バイオエタノール燃料中の水分・エタノール

K: 基幹比較, P: パイロットスタディ

## 参考文献

- 1) 久保田正明編著, “化学分析・試験に役立つ標準物質活用ガイド”, (2009) 丸善.
- 2) NMIJ ホームページ (標準物質)  
<http://www.nmij.jp/service/C/> (2015年9月14日アクセス)
- 3) NITE ホームページ (JCSS)  
<http://www.nite.go.jp/iajapan/jcss/index.html> (2015年9月14日アクセス)
- 4) Shimizu et al., *Accred. Qual. Assur.*, Vol.13, pp.389 (2008).
- 5) 羽成ほか, 分析化学, Vol.60, No.11, pp.877 (2011).
- 6) Ishikawa et al., *Accred. Qual. Assur.*, Vol.16, pp.311 (2011).
- 7) Hanari et al. *Anal. Methods*, Vol.6, pp.3177 (2014).
- 8) Kitamaki et al., *Anal Bioanal Chem.*, Vol.391, pp.2089 (2008).
- 9) Inagaki et al., *Anal. Methods*, Vol.6, pp.2785 (2014).
- 10) Shimizu, et al., *Thermochimica Acta*; 568, 61-66 (2013).
- 11) 山崎ほか, 分析化学, Vol.61, No.11, pp.963 (2012).
- 12) Quinn, *Metrologia*, Vol.34, pp.61 (1997).
- 13) 清水ほか *Netsu Sokutei* Vol.35, pp.68 (2008).
- 14) Kato et al., *Anal. Sci.*, Vol. 31, pp.805 (2015).
- 15) Takatsu et al., *Accred. Qual. Assur.*, Vol.13, pp.409 (2008).
- 16) Saito et al., *Metrologia*, Vol.41, pp.213 (2004).
- 17) 山崎ほか, 分析化学, Vol.61, No.11, pp.963 (2012).
- 18) Ishikawa et al., *Accred. Qual. Assur.*, Vol.13, pp 397 (2008).
- 19) Yarita, *Accred. Qual. Assur.*, Vol.12, pp.156 (2007).
- 20) Numata et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 387, pp.2313 (2007).
- 21) 沼田ほか, 環境と測定技術, Vol.35, No.9, pp.76 (2008).
- 22) Itoh et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 401, pp.2909 (2011).
- 23) 松山ほか, 分析化学, Vol.60, No.3, pp.301 (2011).
- 24) Inagaki et al., *Anal Sci*. Vol. 28, pp.1089 (2012).
- 25) Otake et al., *J Agric Food Chem*. Vol. 57, pp.8208 (2009).
- 26) Otake et al. *Food Chem.*, Vol.138, pp.1243 (2013).
- 27) Yarita et al., *J Chromatogr A*. Vol.1396, pp.109 (2015).
- 28) Yarita et al., *Talanta*. Vol.132, pp.269 (2015).
- 29) BIPM ホームページ(Key comparison database) <http://kcdb.bipm.org/> (2015年9月14日アクセス)

本稿、4頁の「2.3 NMIJの校正サービス」の文末の「なお、本サービス・・・で詳述する。」の「次号の記事」については、本会報第59号(2011)の原稿の一部を「環境と測定技術/Vol.42 No.12 2015」に転載し、書き加えたものです。本会報第59号をご参照ください。

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.11 2015」から許可を得て転載したものです。内容は、2015年当時のものであり、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。

## 国際会議の出席報告

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  
上原伸二

物質標準諮問委員会(CCQM)の会議では、基幹比較に関する諸問題について話し合われています。

基幹比較は、各国の国家計量標準機関が所有する計量標準の同等性を確保するために実施しています。そのため、参加可能な機関は、国家計量標準機関、関連する国家機関及び国家計量標準機関から指名された指名計量標準機関になります。

計量標準の同等性を確保することは、各国の計量標準トレーサビリティ体系を相互に信頼する CIPM MRA（国際度量衡委員会/相互承認協定）において、非常に重要になります。また、この CIPM MRA により、試験機等による測定結果が自国の計量標準にトレーサブルである場合、製品等の試験成績書が相手国にも受け入れ可能になります。

CCQM のワーキンググループの内、2017 年 4 月に開催されたガス分析ワーキンググループ会議に参加しましたので報告いたします。

CCQM-K90 という識別番号のホルムアルデヒドの基幹比較では、1) 幹事機関が試料（高圧ガス容器詰め）中のホルムアルデヒド濃度を評価、2) 参加機関に各 1 本配布、3) 参加機関が試料中のホルムアルデヒド濃度を評価、3) 幹事機関に返却、4) 幹事機関が試料中のホルムアルデヒド濃度を再度評価（安定性の評価）、という手順で実施されました。結果は、4 枚目のパワーポイントの資料になりました。

CCQM-K111 のプロパンでは、参加を希望する機関が多くなり、幹事機関の負担が大きくなることが予想されました。そのため、各地域からの参加機関を 1 又は 2 機関に限定して、その機関が各地域で幹事機関となり、基幹比較を実施することになりました。(6 枚目のパワーポイントを参照) アジア太平洋計量計画(APMP)からは、CERI が参加し、APMP の基幹比較(APMP.QM-K111)を実施しました。結果は、7 枚目のパワーポイントのようになりました。比較的容易と思われた基幹比較でしたが、経験の浅い機関では、参照値と測定値の乖離が大きいところもありました。

(この内容は、2017 年 6 月 30 日に開催された平成 29 年度標準物質協議会 通常総会の終了後に行われた発表のパワーポイント資料を掲載したものです。)

# 国際会議

(物質質量諮問委員会(CCQM))  
ガス分析ワーキンググループ (GAWG))

## 出席報告

(一財) 化学物質評価研究機構  
上原 伸二

### 現在進行中のGAWGの基幹比較

CCQM GAWG:2017年4月24日及び4月25日にBIPMで実施  
測定が終了した基幹比較

- 1) CCQM-K90, HCHO in N<sub>2</sub>(NMIJが参加)
- 2) CCQM-K111, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in N<sub>2</sub>(CERIが参加)
- 3) CCQM-K116, water vapor in N<sub>2</sub>(NMIJが参加)

準備中の基幹比較

- 4) CCQM-K117, NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub>(CERIが参加)
- 5) CCQM-K118, natural gas in N<sub>2</sub>(NMIJが参加)
- 6) CCQM-K137, NO in N<sub>2</sub>(CERIが参加予定)
- 7) CCQM-K74.2017, NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>(CERIが参加予定)

} 遅れています

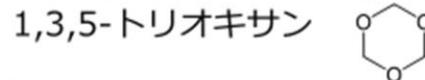
©2017 CERI, Japan 2

## 2 μmol/mol HCHO in N<sub>2</sub> の基幹比較

- 1) 幹事機関(BIPM)が、CRDS及びFTIRで濃度を確認した高圧ガス容器詰めを試料を配布
- 2) 参加機関は、ホルムアルデヒドガスを発生させて分析計 (CRDS, FTIR, QCL)を校正して測定

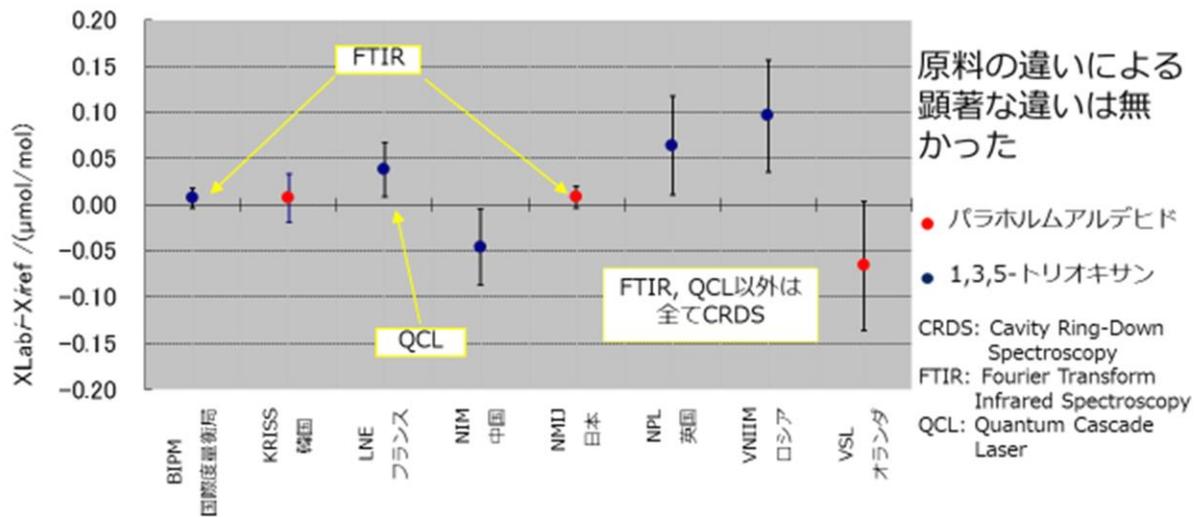
CRDS: Cavity Ring-Down Spectroscopy  
 FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
 QCL: Quantum Cascade Laser

- 3) 参加機関の原料 : パラホルムアルデヒド(HO(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H)



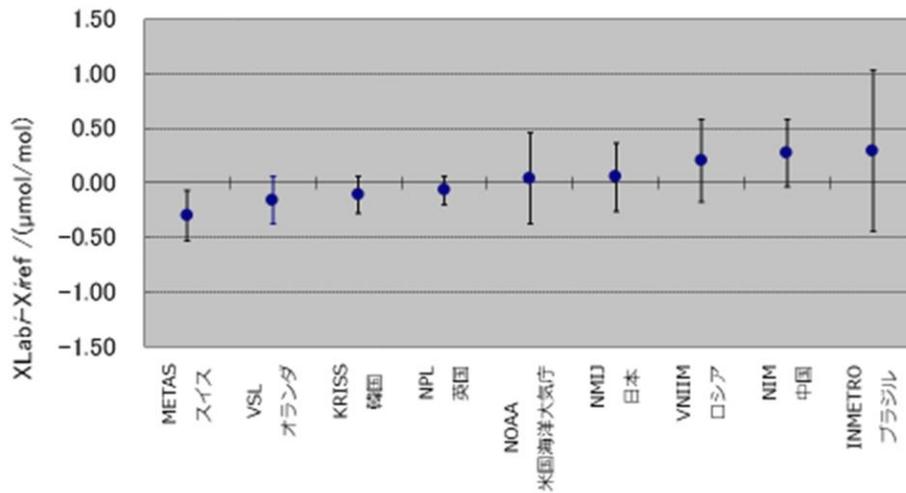
©2017 CERJ, Japan 3

## 2 μmol/mol HCHO in N<sub>2</sub> の基幹比較の結果



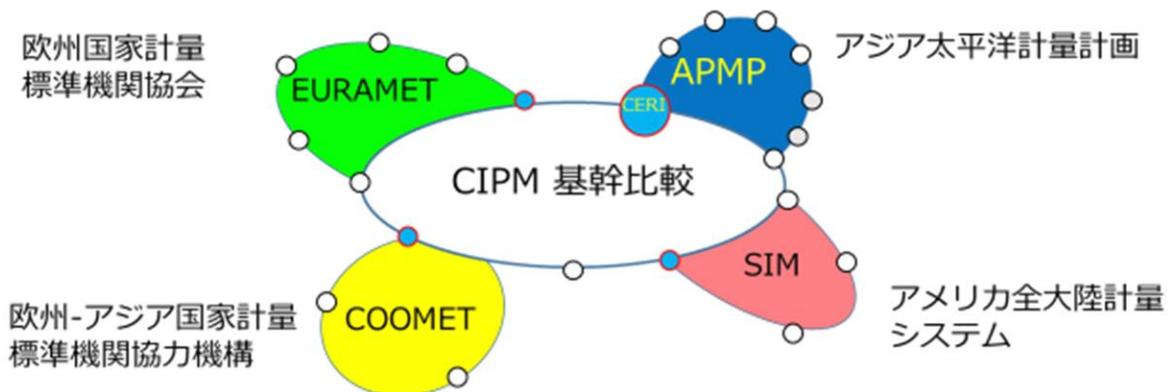
©2017 CERJ, Japan 4

## 10 $\mu\text{mol/mol}$ $\text{H}_2\text{O}$ in $\text{N}_2$ の基幹比較の結果



©2017 CERL Japan 5

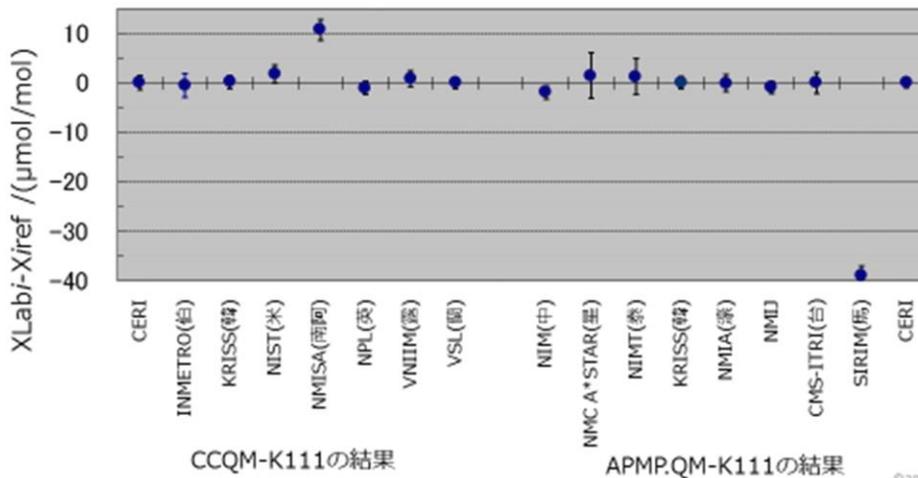
## 1000 $\mu\text{mol/mol}$ $\text{C}_3\text{H}_8$ in $\text{N}_2$ の基幹比較



- ・ CIPMの基幹比較にCERLが参加
- ・ APMPの基幹比較をCERLの幹事として実施
- ・ APMPの基幹比較の結果とCIPMの基幹比較の結果の関連付け

©2017 CERL Japan 6

## 基幹比較の結果 (CCQM-K111, APMP.QM-K111)



©2017 CERI, Japan 7

## BIPMのデータベースへの登録 (CMC登録)

- 基幹比較の結果をCMC登録に利用

従来は、基幹比較と登録は1対1対応  
(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の結果はC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の登録のみに利用可能)

多くの基幹比較が必要になる  
非効率!!

基幹比較の削減、効率の良い登録への取組み

各WGで実施

CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO,  
自動車排出ガス用混合標準ガスの結果を  
相互に利用可能に

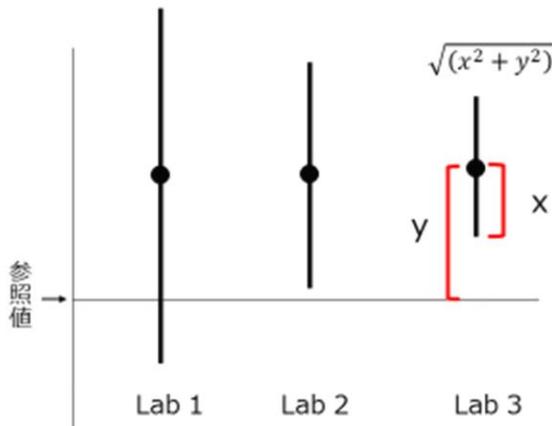
Track A の成分

参加しなければならぬ基幹比較の数の減少

©2017 CERI, Japan 8

# CMC登録

基幹比較の結果が不確かさの範囲で一致しない場合



効率の良い登録への取組み  
不確かさの範囲で一致しなくても、  
基幹比較の結果を利用可能  
(Track Aの成分のみ)  
⇒フレキシブルなスキーム

しかし、・・・  
Lab 3のCMC登録に用いる不確かさは、  
Lab 2より小さくなる。  
不確かさ x を小さく見積れば、  
Lab 1よりも小さくなることもある。  
例：Lab 1の不確かさが1.1 μmol/mol、  
y=1 μmol/mol、 x=0.3 μmol/mol

# データベースの例(標準ガスの場合)

Calibration and Measurement Capabilities  
Amount of substance, Gases, Japan, NMJ (National Metrology Institute of Japan), CERl (Chemicals Evaluation and Research Institute)

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 (Convention 2).  
The expanded uncertainties correspond to:  $k = 2$  (level of confidence 95%)

JCS5 Japan Calibration Service System

NM Service Identifier	Measured Service Sub-Category	Matrix	Measured		Discrimination Range of Measurement Capability			Range of Expanded Uncertainties as Discussed			Is the expanded uncertainty a relative one?	Range of Certified Values in Reference Materials			Range of Expanded Uncertainties for Certified Value			Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Comments	Service provider	
			Analyte or Component	Quantity	From	To	Unit	From	To	Unit		From	To	Unit	From	To	Unit				
4403-05	Environmental	nitrogen	benzene	Amount of substance fraction	50	10000	mol/mol	2	1	%	Yes	100	1000	mol/mol	2	2	%	Yes	JCS5	Approved on 26 April 2005	CERl
					50	10000	mol/mol	2	1	%	Yes	100	1000	mol/mol	2	2	%	Yes			
					50	10000	mol/mol	2	1	%	Yes	100	1000	mol/mol	2	2	%	Yes			
					50	10000	mol/mol	2	1	%	Yes	100	1000	mol/mol	2	2	%	Yes			
					50	10000	mol/mol	3	2	%	Yes	100	1000	mol/mol	3	3	%	Yes			
					50	10000	mol/mol	2	1	%	Yes	100	1000	mol/mol	2	2	%	Yes			
4403-02	Environmental	nitrogen	benzene	Amount of substance fraction	20	100	mol/mol	1.6	1.6	mol/mol	No	100	1000	mol/mol	2	1	%	Yes	JCS5	Approved on 26 April 2005	CERl
					20	100	mol/mol	1	1	mol/mol	No	100	1000	mol/mol	2	1	%	Yes			
					20	100	mol/mol	1	1	mol/mol	No	100	1000	mol/mol	2	1	%	Yes			
					20	100	mol/mol	1	1	mol/mol	No	100	1000	mol/mol	2	1	%	Yes			
5402a	Environmental	nitrogen	carbon monoxide	Amount of substance fraction	3	10	mol/mol	0.60	0.30	%	Yes	3	10	mol/mol	0.60	0.30	%	Yes	JCS5	Approved on 19 July 2010	CERl
5402b	Environmental	nitrogen	carbon monoxide	Amount of substance fraction	10	10000	mol/mol	0.60	0.30	%	Yes	10	10000	mol/mol	0.60	0.30	%	Yes	JCS5	Approved on 19 July 2010	CERl
4471a	Forensic	nitrogen	ethanol	Amount of substance fraction	100	500	mol/mol	1.5	1.5	%	Yes	100	500	mol/mol	1.5	1.5	%	Yes	JCS5	Approved on 26 April 2005	CERl
4471b	Forensic	synthetic air	ethanol	Amount of substance fraction	100	500	mol/mol	1.5	1.5	%	Yes	100	500	mol/mol	1.5	1.5	%	Yes	xxxx	Approved on	xxxx
5407a	Fuel	nitrogen	oxygen	Amount of substance fraction	8000	25000	mol/mol	0.6	0.6	%	Yes	8000	25000	mol/mol	0.6	0.6	%	Yes			

©2017 CERL, Japan 10

## 平成 29 年度通常総会報告

平成 29 年度標準物質協議会通常総会が、平成 29 年 6 月 30 日 16 時から化学物質評価研究機構本部大会議室で開催されました。千葉会長はじめ、会員 19 名、オブザーバー 7 名の合計 26 名の参加がありました。また、委任状が 1 名の会員から提出され、事務局から出席者と委任状出席者の合計が会員の過半数に達した旨の報告が行われ、総会が成立するとの宣言がありました。次いで、千葉会長が議長を努め、平成 28 年度総会の議事録（案）を確認した後、議事録として承認されました。また、事務局から平成 29 年度議事録の署名人に加藤氏（東京化成工業）及び西村氏（日本環境測定分析協会）の指名がありました。

次に事務局から平成 28 年度の事業報告並びに収支決算書について説明が行われ、監査人の岩崎氏（高千穂化学工業）及び藤川氏（関東化学）から会計処理が適正に行われていたとの報告がありました。

事業報告では、会報（第 74 号、第 75 号及び第 76 号）の発行、見学会を実施したこと、外部委員会への委員派遣状況等が報告されました。

平成 29 年度事業計画案については引き続き会報を発行すること、見学会又は講演会を開催する方向で検討することなどが提案され承認

されました。平成 29 年度予算については、平成 28 年度未納 1 会員（正会員）があったことから、未納分を平成 29 年度収入（30,000 円；前期修正分として）として修正（増額）することとなりました。併せて、収入と支出の必要箇所を修正し、その内容を再度、会員の皆さまにメールでお知らせすることで、収支予算書が承認されました。

人事については、平成 29 年 6 月の役員の任期満了に伴い、規約第 12 条に従い次期役員の選任が行われました。立候補者がいなかったため、事務局からの提案により、現役員の続投が承認されました。また、「久保田正明 名誉会員」の「顧問」への再委嘱についての提案があり、承認されました。

さらに、産業技術総合研究所計量標準総合センター（物質計測標準研究部門）がオブザーバー機関としてご参加いただくこととなったことが報告されました。

以上をもって 17 時過ぎに審議等終了し、閉会となりました。

なお、総会の審議終了後に CERI 上原氏より、CCQM GAWG 会議（物質量諮問委員会 ガス分析ワーキンググループ会議）の参加報告がありました。

（事務局 四角目）



(総会の様子)



(総会前に開催された役員会の様子)

## 編集後記

関東地方も梅雨があけ、真夏がやってきました。この度の九州北部豪雨、秋田の水害の被災者の皆さまに心よりお見舞い申し上げます。皆さまの関係先に被害などなかったでしょうか。

熱中症などへの注意も必要ですが、皆さまいかがお過ごしでしょうか。

会報第 77 号をお届けいたします。

沼田様には、産総研が供給する標準物質の中で、有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。

有機分析の範囲の広さゆえのトレーサビリティ確保の大変さと必要性の認識の遅れなどのご指摘は、今後も私たちが十分に考えていく必要のある重要な内容と思います。

上原様には、平成 29 年度通常総会の終了後

に紹介いただいた、物質質量諮問委員会 ガス分析ワーキンググループ会議への参加報告についてのパワーポイント資料に、追加で説明文章を書いていただきました。この内容については、これまでも会報を通してご報告いたしましたが、引き続き、機会を見つけてご報告できればと思っています。

平成 29 年 6 月 30 日には、標準物質協議会の役員会及び通常総会が開催され、会員各位をはじめ関係者の皆さまのご協力により、予定どおり終了できましたこと、感謝申し上げます。

皆様方のご協力によりまして第 77 号を発行することができました。引き続き、皆様からの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)



(バラ：ホーラの花 埼玉県宮代町)

〒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