

会報

2012・07
第 62 号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|-----------------------|----|
| 1. 標準物質開発における日中韓の協力体制 | 1 |
| 2. ガス中微量水分測定の難しさ | 8 |
| 3. APMP 総会及び関連会議出席報告 | 15 |
| 4. 平成 24 年度通常総会報告 | 18 |
| 5. 編集後記 | 19 |

標準物質開発における日中韓の協力体制

独立行政法人 産業技術総合研究所
計測標準研究部門 計量標準システム科
加藤 健次

まえがき

日本、中国、韓国は、地域的にも文化的にも近い国であり、何かと比べられる国ではあるが、競争しつつ協力し合う関係である。様々ある日中韓の協力の中で、ここではACRMについて紹介する。

日中韓は、アジア太平洋地域計量プログラム

(APMP) 加盟国の中では、科学技術の面ではトップ3とあってよいと考えられるが、世界的に見ると標準物質の分野では必ずしも認知度が高いとは言えず、米国NISTのSRM、EUのERMといったものに大きく水をあけられているのが現状である。そこで、日中韓の3国の計量機関である産業技術総合研究所計量標準総合センター

(NMIJ)、中国計量科学研究院 (NIM)、韓国標準科学研究院 (KRISS) の化学系の部門が協力して、いわばアジア版のERMを、効率よく開発しようというのが、ACRMの狙いである。ちなみ

に、ACRMは、Asian Collaboration on Reference Materialsの略であり、直訳すれば、標準物質のためのアジアにおける協力となるが、日中韓の協力でアジア地域のためのCRMを開発していくといったことがスコープの一つである。例えば、この地域に特有の物質として、米、海草、醤油、東洋医学、キムチなどの認証標準物質 (CRM) 開発が考えられる。また、RoHS指令、WEEE指令など、欧米の規制に対抗していくといった貿易上での共通の問題もあり、協力して信頼性のあるブランドのCRMを整備するといったことも考えられている。そして、協力してCRMを開発するスキームとしては、2008年のACRM会議で議論された取り決めによれば、1. co-validation (CRMの共同評価)、2. co-certification (CRMの共同認証)、3. co-production (CRMの共同生産) の

3つのレベルがあり、1. から3. へと徐々に協力の度合いが高まっていくというシナリオである。現時点で、このようなスキームができあがっており、次々とCRMを開発しているという訳ではなく、このようなスキームを立ち上げることも自身が、第一の目的といっても良い。1. co-validationは、あるNMIのCRMの生産に際して、別のNMIが分析を行う事により、認証値の確かさを高めるといったスキームである。2. co-certificationは、一つのCRMについて共同で認証値をつけるという事であるが、現実にはマネジメントシステム上で難しい。3. Co-productionは、文字通り共同して一つのCRMを生産することであるが、人員、予算、装置等を共同で運用して行うもので、実現は難しく、おそらく共同の研究施設を立ち上げたり、共同生産協定を結んだりといった、様々の難題があり、長期的ターゲットとして位置づけられている。現実には原料を共同して調達するというスキーム、たとえば、NMIJが調製小分けした候補標準物質を、NIMやKRISSに提供して、それぞれがCRMを生産するというスキームは、比較的容易に実現でき、お互いに原料を融通すれば製造コストを節約するというメリットが考えられる。お互いに同じものを原料として開発を行うので、結果的には1. を兼ねることにもなる。現時点では、このスキームが現実的なものと考えられており、すでに実施例がある。このほかに当初相互承認 (Mutual recognition) といわれていたもので、お互いのNMIのCRMを受け入れ、利用を促進することが考えられている。例えば、NMIJのCRMリストにKRISSのCRMをそのまま載せるといったスキームである。あるいは、ACRMというブランドで、それぞれのNMIがCRMを開発し、これをBIPMのKCDBのAppendix-c (国際度量衡局物質質量諮問委員会の標準に関するデータベースの付属書-c、一定の基準を満たした各NMIのCRMが、お互いに認め合うために登録されている。) に登録するといったアイデアも挙げられている。これにより、必要とするCRMを分担して開発し、

各NMIの開発コストを大幅に節約することが可能となる。

会議は、今年度(2012年8月)に韓国慶州で行われる予定の会議で第12回を数えている。開催は日中韓の持ち回りであり、第1回からこれまでの開催地は、次の通りである。

第1回:つくば(2004.8)、第2回:北京(2004.10)、第3回:済州島(2005.3)、第4回:京都(2005.10)、第5回:大連(2006.6)、第6回:釜山(2007.3)、第7回:名古屋(2007.11)、第8回:麗江(2008.9)、第9回:ソウル(2009.9)、第10回:千葉(2010.8)、第11回:成都(2011.9)。はじめの2~3回はACRMという名前はまだ決まっておらず、

“Establishment of a Regional Network for Certified Reference Materials”と呼ばれていた。現在、ACRMの組織は、議長の下に運営委員会 (Steering committee、SC) があり、さらに4つのワーキンググループ (WG) がある。現在の議長は、計測標準研究部門の千葉光一部門長である。SCでは、全体的な運営について議論を行うが、WGでは、技術的な事柄について議論を行うと同時に、ACRMでの国際比較などの実務も行っている。4つのワーキンググループ

(WG1~WG4) の対象とする範囲は、次の通りである。WG1は環境分析および食品分析、WG2は標準ガス、WG3はRoHS指令関連、WG4はバイオ分析という位置づけである。それぞれのWGは、それぞれのアクションプランをもち、毎年更新を行い、CRMの共同バリデーション、共同認証、共同生産、CRM生産のための情報交換、CRM生産活動の強化、向上といったことを目標として活動を行っている。以下にこれらのWGの活動の概要について紹介する。

WG1の活動

WG1は環境分析および食品分析に関わるワーキンググループであり、日中韓3ヶ国間の相互比較分析を活動の中心においてきた。WG1の相互比較プロジェクトの実績を表1に示し

た。WG1は無機分析と有機分析の両方を対象にしているが、表1からも明らかなようにこれまでは主に前者が中心であったし、対象はほとんど食品であった。これまでのところ相互比較のための試料はほとんどが各国のCRMの候補標準物質の段階のものであり、比較結果は、主にCRMの認証値に対するvalidation(妥当性確認)あるいはverificationと呼ばれて、信頼性の向上のために役立てられている。また、一

部の比較にはCCQM-IAWG(物質量諮問委員会の無機分析ワーキンググループ)やAPMP-TCQM(アジア太平洋計量計画の物質量技術委員会)へも提案して同時並行で実施されたものがある。例えば化粧クリーム(Pb, As, Hg)はCCQM-P128のパイロット研究と連動して実施されているものであり、ACRMネットワーク会議での検討を受けてIAWG会議へ報告された。

表1 WG1の相互比較プロジェクトの一覧表

テーマ(試料と分析対象)	幹事所	幹事所以外の参加機関	実施年	進行状況	備考
まぐろ(Hg, Se, Zn)	KRISS	NMIJ, NIM	2006	終了	
まぐろ(メチル水銀)	NIM	NMIJ	2007	終了	
ポテトチップス(アクリルアミド)	KRISS	NIM	2008	終了	NIMと共有84瓶
白米粉末(微量元素)	KRISS	NMIJ, NIM	2008	終了	NIMと共有500瓶; APMP.QM-S3と連動
白米粉末(微量元素)	NMIJ	NIM, KRISS	2008	最終報告	NMIJ CRM 7502-a
海苔(Pb, As, Cd)	NIM	KRISS	2008	終了	KRISSと共有100瓶
ひじき粉末(元素, As化合物)	NMIJ	KRISS	2009	最終報告	KRISSと共有200瓶; NMIJ CRM 7405-a
大豆粉末(微量元素)	KRISS	NMIJ, NIM	2011	終了	NMIJと共有306瓶; NMIJ CRM 7511-a
化粧クリーム(Pb, As, Hg)	NIM	NMIJ, KRISS	2011	終了	KRISSと共有100瓶; CCQM-P128と連動
茶葉粉末(微量元素)	NMIJ	NIM, KRISS	2010	最終報告	KRISSと共有200瓶; NMIJ CRM 7505-a
ミルク粉末(微量元素)	KRISS	NMIJ, NIM	2011	進行中	NMIJと共有200瓶; NMIJ CRM 7512-a
茶葉粉末(微量元素)	NIM	NMIJ	2010	終了	
ミルク粉末(微量元素)	NIM	KRISS	2011	進行中	
甲殻類(有機すず, 元素)	NIM	KRISS	2012	進行中	KRISSと共有50瓶
ハーブ(微量元素)ーその1	NIM	NMIJ, KRISS	2011	進行中	KRISSと共有80瓶
ハーブ(微量元素)ーその2	NIM	NMIJ, KRISS	2011	進行中	

また、相互に候補標準物質の提供を行っている多くの事例があり(これまで日韓あるいは中

韓のみ)、各国におけるCRMの開発コストの低減に寄与している。これまで日韓の間では、

NMIJ から KRISS へのひじき粉末と茶葉粉末、KRISS から NMIJ への大豆粉末とミルク粉末の提供実績がある（表 1 の備考欄の「KRISS と共有 200 瓶」のような記述）。ただし、これらに関して候補標準物質は同一であっても、独自の値付けを行って各々の CRM として頒布しているものであり、ACRM の共通ブランド化やさらに踏み込んで共通の一つの CRM として頒布することができるかどうかの検討は今後の課題として残されている。

これまで有機分析の分野での連携がほとんどなかったのは、日中韓で開発する CRM が大きく異なっていたためでもあるので、今後は CRM の開発段階で各々の情報を共有し、連携の可否を検討することになっている。特に、食品中の農薬、抗生物質、かび毒、その他の汚染物質での連携が検討される。今後の相互比較の候補としては、KRISS から「肉あるいは魚の中の抗生物質と成長ホルモン」の 1 件、NIM から「ディーゼル油中の硫黄」、「石炭中の硫黄」、「ミルク粉末と蜂蜜中のクロラムフェニコール」、「大豆油中のベンゾピレン」の 4 件が提案されており、特に有機分析への展開が具体的に検討され始めている。なお、提案されたものが全て実施されるわけではなく、今後の会議で引続き議論される。

WG2 の活動

WG2 は、ガス標準に関する WG である。ACRM の中では最小の WG であり、参加者は毎回開催国を除くとほぼ 2 名、全体でも 4~8 名程度である。表 2 は、昨年の ACRM 会議で

更新された WG2 でのアクションプランである。これまでの APMP での標準ガスに関する国際比較は、日中韓のいずれかが幹事研究所を行っていた事もあり、ACRM の会議でも、APMP で行う国際比較についての議論がされることが多い。表 2 には APMP.QM-Kxx といった APMP 内で行われる国際比較に関するものが多い。これらは当初から ACRM の中で議論されていたものではなく、むしろ APMP の枠組みで行われているものであるが、日中韓が主な参加者であることから、この場を借りて議論を行っている。ACRM が発足してから、WG2 として最初の大きな話題としては、大気中メタンの標準ガスを日中韓で協力して、開発する案があった。大気試料は中国 NIM が、値付けに使う標準ガスは韓国 KRISS が、そして標準ガスの原料になる高純度メタンは日本 NMIJ が供給するという計画であり、ほぼ予定通りの開発が終わり、NIM では CRM の候補ガスの充填を行い、KRISS では校正用ガスの調製が終了し、NIM からの試料の分析が終了しているが、現在のところ中国から日本への高圧ガス容器の輸入がうまく行かず、未だに計画は完了していない。標準ガスの分野では高圧容器の輸出入の問題が、国際比較などにおける障害となることが時々あるが、国際協力においても問題となっている。今後の課題としては、CCQM おいてホルムアルデヒドの国際比較が 2014 年に予定されていることもあり、3 ケ国間で事前に比較を行う予定が立てられている。実際には、まだ、具体的な内容は固まっていない。

表2 WG2における課題一覧 (2011年)

番号	課題	幹事所	実施	進捗状況
1	CH ₄ /Air CRM 共同製造	3所で分担	2009	進行中
2	NO/N ₂ 100 μmol/mol (APMP.QM-K1c)	KRISS	2008	終了
3	SO ₂ /N ₂ 100 μmol/mol (APMP.QM-K1d)	NMIJ, CERI	2008	終了
4	エタノール/N ₂ 100 μmol/mol (APMP.QM-K4.1)	NMIJ, CERI	2006	終了
5	H ₂ S/N ₂ 9~12 μmol/mol (APMP.QM-K41)	KRISS	20011	ドラフト A レポート
6-1	DNPH 溶液	KRISS	2010	進行中
6	窒素中ホルムアルデヒド	KRISS	2011 以降	進行中
7	高圧ガス容器の評価	NIM	未定	削除
8	吸着管 (ベンゼン等)	NIM, KRISS	2011	延期
9	SF ₆ 中の不純物測定 (SO ₂ , CO, CO ₂ , CF ₄ 他)	NIM	2011	新規提案

WG3の活動

WG3はRoHS指令(欧州指令(EU Directive))の1つであるRestrictions of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronics equipment ; 電気電子機器中の特定有害物質の使用禁止令)に対応する標準物質に関するワーキンググループである。WG3の相互比較プロジェクトの実績を表3に示した。WG3では、日中韓3ヶ国で共同幹事を務めた3件のCCQM国際比較の結果や3ヶ国間の相互比較分析の結果を含めた協力関係および今後の比較分析の提案についての議論を中心に活動が行われてきた。初期にはプラスチック中の4つの有害金属の分析が中心であったが、次第にプラスチック中の臭素系難燃剤に軸足が移って来ている。有害金属に関しては、マトリックスはプラスチックに限らず、鉛フリーはんだ中の鉛ほかの分析が既に行われたし、銅合金の提案も出されている。相互比較のための試料はほと

んどが各国のCRMの候補標準物質であり、WG1と同様に比較結果はCRMの認証値に対する信頼性の向上のために役立てられている。

プラスチック中の有害金属の定量に関しては、WG3での比較や議論を踏まえて、CCQM-IAWGに対して国際比較を共同で提案するに至り、ACRMネットワークでの比較分析とは別の試料を用いた“CCQM-P106”PP樹脂中のCd、Cr、Hg、Pbの定量”が実現し、日中韓共同で幹事を務めた。鉛フリーはんだ中の鉛の定量に関しては、IAWGのパイロット研究CCQM-P119(NMIJが提案;日中韓共同で幹事)と連動して実施され、その後継のIAWGの基幹比較(CCQM-K88;パイロット研究CCQM-P125と併行実施)へと繋がった。これらの活動を通じて日中韓にとって特に重要な国際比較の速やかな実施が図られ、メートル条約下の国際相互承認協定(CIPM MRA)に基づく国際度量衡局(BIPM)のデータベースKCDB

(<http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>) への計測・校正能力 (CMC) の登録に生かされている。

また、WG1 と同様に候補標準物質の提供を行っている事例があるが、これまで WG3 では NMIJ から KRISS への鉛フリーはんだチップ (2水準) の提供のみである。これらに関して候補標準物質は同一であっても、独自の値付け

を行って各々の CRM として頒布しており、課題としては WG1 と同じである。今後の相互比較の候補としては、NMIJ から「ポリマー中のフタル酸化合物」の1件、NIM から「ポリマー中のフタル酸化合物」、「銅合金中の重金属」、「ABS 樹脂中の全臭素」の3件が提案されており、実行の可否については今後の会議で引続き議論される。

表3 WG3 の相互比較プロジェクトの一覧表

テーマ	幹事所	幹事所以外の参加機関	実施年	進行状況	備考
ABS 樹脂中の Cd, Cr, Hg, Pb (2水準)	NMIJ	NIM, KRISS	2005	最終報告	NMIJ CRM 8112-a & NMIJ CRM 8113-a
PP 樹脂中の Cd, Cr, Hg, Pb (2水準)	KRISS	NMIJ, NIM	2006	終了	
PP 樹脂中の Cd, Cr, Hg, Pb (2水準)	NIM	NMIJ, KRISS	2006	終了	
PBDE 標準液 (PBDE209 及び PBDE206)	KRISS	NMIJ, NIM	2007	終了	
PE 樹脂中の BDE209 (2水準)	NIM	NMIJ, KRISS	2008	進行中	
鉛フリーはんだ中の Pb	NMIJ	NIM, KRISS	2008	終了	KRISS と共有 (2水準各100瓶); CCQM-P119 と連動; NMIJ CRM 8203-a
HIPS 樹脂中の BDE209	KRISS	NMIJ, NIM	2009	進行中	
PVC 樹脂中のフタル酸化合物	KRISS	NMIJ, NIM	2012	進行中	

WG4 の活動

核酸やタンパク質などの分析は、近年医療や食品をはじめとする種々の分野で行われるようになり、それに伴い各国における計量標準の整備の動きも活発化している。バイオ分析分野は標準物質の開発においても新しい分野であり、新規標準物質の開発に際して、国際的な共同実験による標準物質の信頼性の確保や情報交換が不可欠であるとの認識から、ACRM においてもバイオ分析に関する新しい WG を設置するこ

とにした。本 WG は第 6 回 ACRM (2006 年) において中国と韓国が参加してアドホック WG として立ち上げられ、2009 年より正式な WG (WG4) として活動を行っている。日本は第 7 回 ACRM (2007 年) より参加している。

WG4 では、表 4 に示すように、遺伝子組み換え米や DNA オリゴマーなどの核酸標準物質や、インスリンや C 反応性蛋白といったタンパク質 (ペプチド) 標準物質、および、臨床検査

に関連する血清標準物質（尿酸、クレアチニン）などの共同バリデーション（幹事機関の CRM 候補品を他の機関が測定することにより、幹事機関による認証値の信頼性向上を目指す）を行っている。NMIJ では、開発中の C 反応性蛋白溶液標準物質（第 2 ロット）について、ACRM での共同実験によって認証値の妥当性確認を行っている。また、それぞれの機関における標準物質開発の計画や方向性などについての情報交換も行っている。

バイオ分野の標準物質開発においては、値付けに用いる手法の選定や、用いる測定法や得ら

れた結果の評価（バリデーション）など信頼性確保の枠組みが必ずしも整っていない。ACRM における比較的フランクな情報交換や共同実験、意見交換は、一機関のみの実験ではわからない試料調製や値付け方法の課題や問題点を明らかにし、それらの解決を行うという点においても大いに意義があるものとなっている。それぞれの機関の興味の違いなどの課題もあるものの、この活動をベースに研究者の交流を行おうという動きもあり、ACRM の活動は、今後のこの分野の国際的な標準物質の整備において、アジア発の貢献にもつながることが期待される。

表4 WG4 のプロジェクト一覧

テーマ	幹事所	幹事所以外の参加機関	開始年	進行状況	備考 (主な分析方法)
遺伝子組換え米	NIM	NMIJ, KRIS	2008	再実験準備中	定量 PCR
インスリン	NIM	NMIJ, KRIS	2008	終了	アミノ酸分析
DNA オリゴマー	KRIS	NMIJ, NIM	2009	再実験準備中	ICP 発光分光分析法
血清中尿酸とクレアチニン	NIM	NMIJ, KRIS	2008	終了	同位体希釈質量分析法
C 反応性蛋白溶液	NMIJ	NIM, KRIS	2012	進行中	アミノ酸分析

独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門（執筆担当）

加藤 健次（前書き、WG2）、日置 昭治（WG1、WG3）、高津 章子（WG4）



写真：2009年の第9回ACRMネットワーク会議での集合写真；韓国・ソウル 15~17日

ガス中微量水分測定の難しさ

独立行政法人産業技術総合研究所
計測標準研究部門温度湿度科湿度標準研究室
阿部 恒

1. はじめに

水の惑星と呼ばれる地球には、その表面の 7 割をも占める大量の水があり、そこから蒸発した水蒸気が大気中には大量に存在している。通常の雰囲気においては、水は物質分率(モル分率)で窒素、酸素に次いで 3 番目に多い大気成分であり、大気中における最大量の極性分子でもある。水蒸気は至るところに存在し、多くの物質表面に対して吸着しやすい性質があるため、超高純度雰囲気や超高真空の状態を作り出す上で、水は除去しづらい極めてやっかいな不純物となっている。普段はあまり意識されていないことかも知れないが、地球上のいかなる環境においても水は必ず少なからず存在しており、従ってその影響も、大小の差はあるにせよ、必ず存在していることになる。

水分の存在がポジティブな影響を与える例としては、カーボンナノチューブの合成技術であるスーパーグロース法¹⁾が挙げられる。これは従来の合成法である化学蒸着法の雰囲気に数 ppm 程度の水分を添加することで、合成効率を飛躍的に向上させることに成功している。一方、ネガティブな影響を与える例としては、多くのハイテク製品の製造が挙げられる。そこでは製造ラインに水分が混入することによって、製品性能や歩留まりが低下することが知られている。そのため、半導体製造分野では残留水分を極力排除した超高純度ガスの需要が高まっており²⁾、また、リチウムイオン電池・キャパシタ製造や、有機 EL 製造分野では、ドライルーム等を用いた水分の少ない雰囲気が要求されている。

それぞれの製造プロセスにおいて、目標とした水分制御が実現されているかを確認するには

水分測定が必要となるが、実はこれはそれほど容易ではない。特に微量水分領域と呼ばれるモル分率が $1\mu\text{mol/mol}(\text{ppm})$ 以下の領域での測定は難しく、従来からこの領域で使用されていたガス中微量水分計の性能には問題があったことも最近になって分かってきた。これらには、測定結果の信頼性を確保する上での根幹となる計量標準が今まで未整備だったことと、近年になって微量水分標準が確立され、それに基づくガス中微量水分計の性能評価が可能になったことが強く関係している。ここでは、産業技術総合研究所・計量標準総合センター(NMIJ)が開発したガス中微量水分の標準とはどのようなものか、それが確立されたことによって何が明らかになったのかについて紹介する。

2. ガス中微量水分標準

2.1 ガス中微量水分の標準とは

ガス中の微量水分の標準とは、値の分かった一定濃度の微量水分を含む気体のことを言う。化学分析の分野で使われる標準ガスと同様の考え方であるが、ボンベ等に充填して供給することは行われていない。これは水が吸着性の高い物質であることによる。すなわち、ボンベ等の容器に既知の一定濃度の水分を含むガスを充填したとしても、ボンベ内面への水分の吸着や、ボンベからガスを取り出す時に接続する配管材料の内面から脱離してくる水分によって、実際の使用時には充填時の水分濃度と異なってしまいう可能性があるからである。この影響は水分量が少なくなるほど深刻になるため、微量水分領域では現状の技術ではボンベを使った標準ガス

の供給は極めて困難と考えられる。そのため、現在は動的な方法、つまり、既知の一定濃度の水分を含むガスを発生させる装置を整備して、この発生装置で発生させたガスを標準とする方法をとっている。微量水分計の校正は、発生装置に微量水分計を配管接続し、標準となるガスを導入して、標準の値と微量水分計の指示を比較することで行われる。

2.2 発生装置

ガス中の微量水分の発生法にはいくつかの方法があるが、NMIJ では拡散管法と呼ばれる方法を採用した。この発生法の原理を図1に示す。

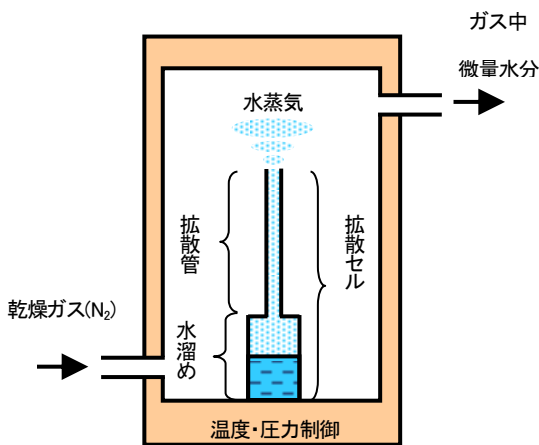


図1 拡散管方式微量水分発生装置

ステンレス等の金属を材料とした、水溜めと拡散管からなる拡散セルを、温度・圧力が制御された発生槽内に入れる。セルの水溜め内部には水が入っており、そこでは中の温度に応じた圧力の水蒸気が発生している。この水蒸気は拡散管の中を通り発生槽内へと移動する。これを流量制御された乾燥ガスと混合することで、ガス中の微量水分を発生させる。ガス中の水のモル分率は、単位時間に蒸発した水分の質量測定(水分蒸発速度の測定)と単位時間に流れた乾燥ガスの質量測定(質量流量の測定)から決定する。NMIJ では水分蒸発速度の測定には磁気吊下天

秤を、乾燥ガスの質量流量の測定には臨界ノズル(音速ノズル)式流量計を採用した。

磁気吊下天秤は、図2に示したように、発生槽内部にある拡散セルの質量を発生槽外部にある電子天秤に、2つの磁石を使い磁力で非接触に吊り下げることができる構造をしている。磁気吊下天秤を使うことにより、発生槽内部にある拡散セルの質量変化を、発生槽を大気開放することなく、連続的に測定することができる。

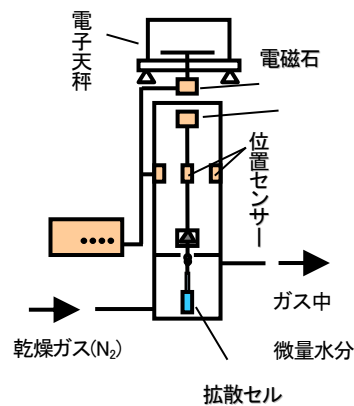


図2 磁気吊下天秤

臨界ノズル式流量計は、臨界ノズルを用いて気体流速を一定(音速)にさせ、ノズル上流の気体密度とノズル断面積の情報を使い質量流量を求める方法で、気体小流量の測定法として非常に信頼性が高い方法である。

乾燥ガス(ゼロガス)中の残留水分は不確かさとなるので、その評価も必要となるが、これには、近年飛躍的に高感度された吸収分光法であるキャビティリングダウン分光法(CRDS)を原理とする微量水分計を使用した。CRDS微量水分計は、その測定原理自体は20年以上前に報告されていたが、市販品として入手が可能になったのは2001年頃となる。微量水分計としては比較的新しい装置である。この装置による測定を行った結果、ゼロガス中の残留水分による不確かさは0.3nmol/mol(ppb)程度と見積もることができた。CRDS微量水分計は、水分濃度の安定性の評価や吸着・脱離水分の影響の評価にも用

いた。

この発生装置を使って発生させた気体中微量水分を、CRDS 微量水分計を使って測定した例を図3に示す。

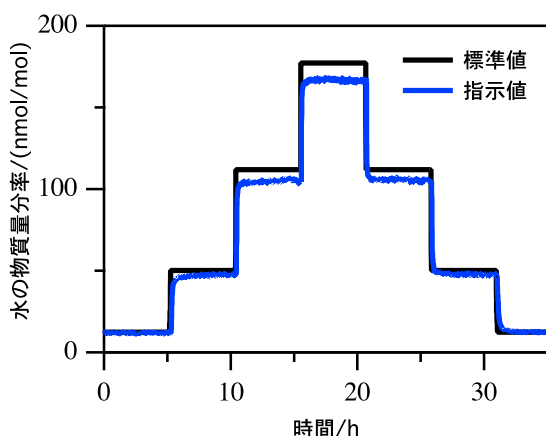


図3 微量水分標準と CRDS 微量水分計の指示との比較

図中の標準値とは、磁気吊下天秤と臨界ノズル式流量計を使って測定した水分蒸発速度と乾燥ガス流量から計算によって求めた値であり、指示値とは CRDS 微量水分計を使って測定した値である。CRDS 微量水分計の指示値はリングダウンタイムと呼ばれる時定数(水の濃度に依存する)の測定と水の吸収断面積から決定されている。このようにして独立に求められた標準値と指示値は不確かさの範囲内で一致しており、この結果はそれぞれの値の妥当性を互いに示している。

3. 一次標準の確立と国際比較

磁気吊下天秤と臨界ノズル式流量計を含めた各計測器で得られる測定結果の国際単位系(SI)へのトレーサビリティの確保と不確かさの評価を行い、NMIJ は 2007 年に 12ppb~240ppb の範囲で微量水分標準を確立した。2009 年には範囲を拡張し、現在は 12ppb~1200ppb の範囲で校正サービスを実施している。この範囲の校正・測定能力は相対拡張不確かさ(包含係数 $k=2$)で 7.6%~0.88%である。拡散管方式を用いてガス

中微量水分の一次標準を確立したのは NMIJ が世界で初めてとなる。図4に NMIJ が開発したガス中微量水分の標準発生装置の写真を示す。



図4 ガス中微量水分の標準発生装置

他国の標準研究機関でも、近年、微量水分標準の整備が行われている。各国で開発された微量水分標準の国際的な同等性を確認する目的で、2007 年に欧州国家計量標準機関協会が予備的な国際比較(パイロット比較)を主催した。これは微量水分領域(<1ppm)で行われた世界で初めての国際比較であり、これには NMIJ、英国物理学研究所(NPL)、ドイツ物理工学研究所(PTB)、米国標準技術研究所(NIST)の4つの国立標準研究機関が参加した。各標準研究機関の発生装置の詳細については、参考資料³⁾を参照されたい。この比較では、微量水分領域でも再現性・安定性のよい測定ができる CRDS 微量水分計が比較用仲介器として採用されている。2010 年にすべての実験が終了し、2011 年には報告書⁴⁾が作成された。この比較によって、各国の微量水分標準の国際的同等性が不確かさの範囲内で確認された。この国際比較の結果を図5に示す。図中のエラーバーは拡張不確かさ($k=2$)を表す。また、NIST1 と NIST2 は国際比較を行っている期間内での最初と最後の測定結果をそれぞれ表す。それらの差が不確かさに比べて十分小さいことから、期間内における比較用仲介器のドリフトは無視できることがわかる。このことは国際比較

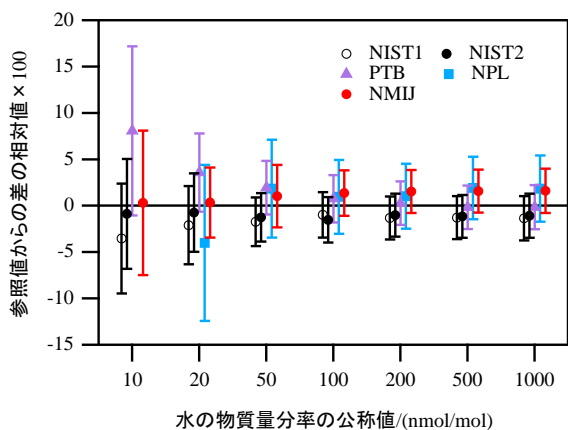


図5 国際比較の結果

の有効性とCRDS微量水分計を使った測定結果の信頼性の高さを示す。

4. 市販の微量水分計の予備的性能試験

半導体製造分野を中心として、20年以上も前から多くの微量水分計が使われてきているが、同じ計測現場で複数の微量水分計を使用しても、機器ごとに指示が大きく異なることがよくあり古くから問題となっていた。当然、どれが正しいのかとの話になるが、微量水分標準がない状況では結局はっきりとしたことは分からず、ユーザーはそのような曖昧な状況下で機器の選定を長年行わねばならなかった。

信頼性の高い微量水分標準が整備された現在、この古くからある問題が実際はどのようなものだったのかを調べるため、従来から使用されているいくつかの微量水分計に関して、NMIJの微量水分に基づき予備的な性能試験を行った。ここではそれらの結果の一部について示す。図6は鏡面冷却式露点計の結果である。試験した鏡面冷却式露点計は2社の製品で、カタログ記載の測定範囲の下限は両製品とも霜点-100°C(大気圧でのモル分率 14ppb)以下となっている。鏡面冷却式露点計は、霜点を直接測定できるので、湿度の計測器としては現在最も信頼性が高い装置であるが、微量水分領域になるといかに鏡面冷却式といえども測定が容易では

ないことがこの結果から分かる。図7は現在も半導体製造分野を中心として大量に使用されている従来型の酸化アルミ静電容量式センサーの結果である。ここでは4社の製品の結果を示しており、それらの製品のカタログ記載の測定範囲の下限は全て霜点-100°C(14ppb)以下となっている。ここで試験した全てのセンサーは指示の応答性・正確性・感度に問題があることが分かった。これらの試験の詳細については、参考資料⁹⁾を参照されたい。

ここで試験した微量水分計は市販されている製品のうちの一部に過ぎず、まだ試験していない機種の中に高性能な微量水分計が存在する可能性は当然ある。しかし、これらの機種は、性能が劣ると思われるものを特に選んだのではなく、全て一般的によく使われている製品ばかりである。従って、特別な情報を持たない一般ユーザーが微量水分計を購入した場合、このような性能の製品を入手してしまう可能性があることをここでは指摘しておきたい。

この結果については、ユーザーも含めた国内外の複数の関係者と意見交換を行ってきたが、皆この結果に驚いている様子であった。その中にはそれらの微量水分計の性能には問題があるとの疑いをかなり以前から持っていた人達も少なからずいた。筆者を含めた湿度分野の多くの研究者もこの結果には大変驚いた。これ以来、微量水分標準がなかった状況でのガス中微量水分の測定は多くの人達が想像していた以上に難しいものであったとの認識を筆者は持つようになった。

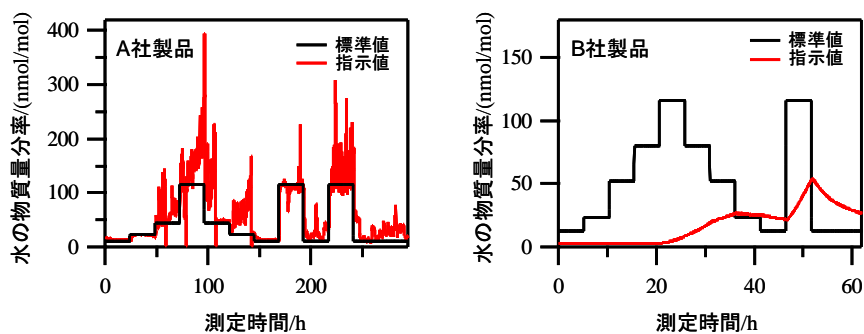


図6 微量水分標準と鏡面冷却式露点計の指示との比較

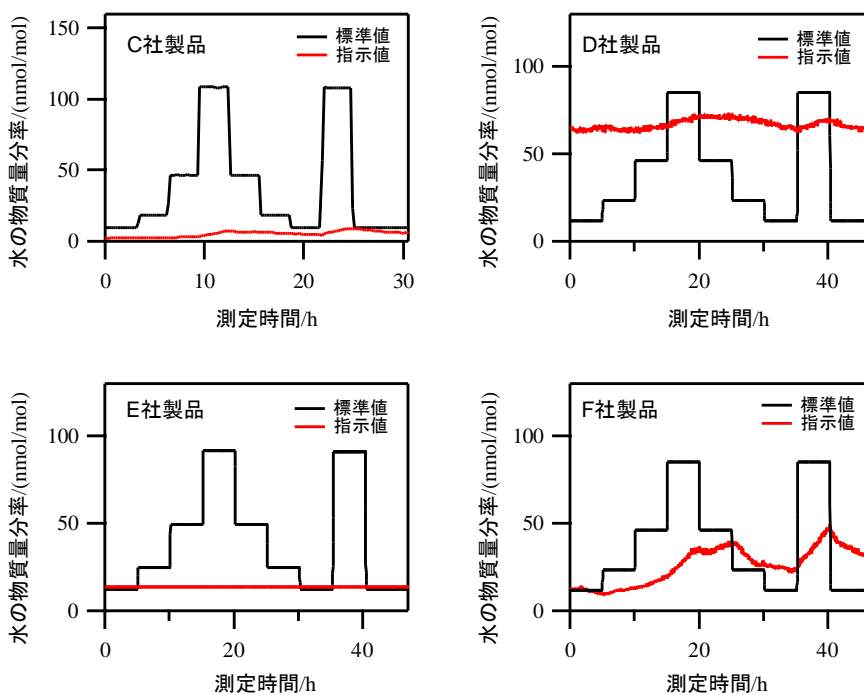


図7 微量水分標準と従来型酸化アルミ静電容量式センサーの指示との比較

5. 今後の課題

微量水分標準が確立され、CRDS 微量水分計が市販されたことから、ガス中微量水分の計測の信頼性が近年になって飛躍的に向上した。一般財団法人化学物質評価研究機構(CERI)では、CRDS 微量水分計を参照標準器として NMIJ へのトレーサビリティを確保した校正サービスを行っているので、ユーザーは CRDS 微量水分計等の高性能な微量水分計を購入し、そのような校正サービスを利用することで、現在は信頼性の高い測定を行えるようになった。では、ガス中微量水分の測定はもはや難しいことではなくなったのだろうか？残念ながら筆者の考えはノーである。その理由として、確立された標準はまだ窒素中のものだけであり、半導体製造ラインで使われる他の多くのガス種については標準が整備されていないことが挙げられる。ガス種が異なれば、同じ水分濃度でも CRDS 微量水分計の信号強度が変わるため、信頼性の高い測定を行うには、やはり微量水分標準に基づく校正あるいは技術的に確立された補正が必要と考えられる。また、窒素中微量水分の測定に関しても、CRDS 微量水分計は、発売当初に比べれば価格的に入手しやすくなってきてはいるが、それでも従来品の安価な微量水分計に比べるとまだ高額でサイズも大きいため、半導体製造ライン等の全ての測定場所に設置することは難しく、そのため、それらの計測現場では従来型の微量水分計が今も多く使われている。特に酸化アルミ静電容量式センサーは、比較的安価であることもあり、従来型の製品が現在も多く販売されている。それらのセンサーにおいても、最近では校正範囲の下限が、例えば、霜点で -75°C (1ppm)などとカタログに明示される製品も増えたが、それでも同じカタログ内に測定範囲が霜点 -100°C (14ppb)以下と記載されているものも多く存在するため(校正の範囲外は外挿しているため外挿レンジでの測定結果の信頼性は低いと考えられる)、校正範囲外であることがユーザーによく理解されないまま霜点 -75°C 以

下の領域で大量に使用されている可能性もある。また、別の理由として、実際にユーザーが必要とする性能とカタログ記載の仕様との間に、時として大きな違いがあることが挙げられる。特に誤解されやすいものとして校正実施の記載がある。すなわち、校正を実施した計測器であれば常に正しい測定が行えるかと言うと、決してそうではないことである。例えば、校正と言うのは一般に系の状態が十分安定し平衡になったところで行われるため、そこで評価された不確かさは、水分濃度が急激に変化している状態での測定にはそのまま適用することができない。そのような状況で測定を行う場合、校正証明書に記載されているのと同じレベルの不確かさを実際の測定結果に期待するのは本来正しくない。また、微量水分計の性能で現在最も問題視されているものの一つに応答性があるが、図7に示されたような、計測器がほとんど応答しないまたは応答が非常に遅い領域で校正を行ったとしても、そのことは、例えば、ガス精製器の寿命監視や製造ラインでの水分混入監視等、水分濃度変化の素早い検出が要求される状況での正しい動作を全く保証しない。ユーザーが想定している測定条件と、メーカーが性能試験(あるいは校正)を行った条件とが大きく異なる場合は、カタログ記載の仕様に基づいて機種選定を行っても、実際の測定では期待した性能が得られないことになり、場合によっては、そのこと自体も気付かれず、生産現場等で発生した重大な問題が見逃される危険性もある。

これらの課題への対応のうち、窒素以外のガス中微量水分標準については、今後 NMIJ で整備を進めていく予定である。これの詳細については参考資料³⁾を参照のこと。また、ユーザーが実際に測定を行う際に重要となる性能の試験、特に応答試験に関しては、微量水分領域で水分濃度を素早く正確に変えることはそれほど容易ではないため、微量水分計メーカーが自力でこの試験を実施するのは少々負担が大きい。そこで、NMIJ では微量水分計メーカーの開発を支援する目的で、メーカ

一向けの応答試験サービスを近々開始予定である。この試験の結果が直接製品の性能を保証することにはならないが(あくまで個別の機器の試験)、メーカーはこのサービスを利用することで、微量水分領域での機器の応答に関する客観的なデータを手に入れることになる。現在、静電容量式センサーを含めて、計測器の応答性を高める研究開発が微量水分計メーカーで進められており、一部は既に製品化されている。このような動きは低価格で高性能な微量水分計の実現・普及に繋がると考えられるので、そのような研究開発の加速にこの応答試験サービスが役立つことを期待する。また、微量水分計メーカー以外の方が現在市販されている微量水分計の応答性能を知りたい場合は、CERIでも同様の試験サービスを行っているの、そちらを利用されたい。

5. おわりに

以上概説したように、国際的に整合性のとれた微量水分標準が整備され、CRDS 微量水分計の市販品が入手可能となり、SI トレサビリティが確保された校正サービス・試験サービスが利用できるようになったことで、ようやく信頼性の高い微量水分測定が可能となったが、これは近年のことである。また、従来から使われている微量水分測定法に問題があることがはっきりと分かったのも近年のことである。つまり、ガス中の微量水分測定は我々が想像していた以上に難しいことだと、近年になってやっとはっきり分かったが、このことは、微量水分測定や水分管理の方法を改めて見直す好機が現在到来しているとも考えられる。より信頼性の高い微量水分計測法を導入することで、あるプロセスでは残留水分制御が改善され製品の性能や歩留まりの向上に繋がるかも知れないし、また別のあるプロセスでは過剰な品質の材料が使用されていることが分かり適切な材料に切り替えていくことで低コスト化に繋がるかも知れない。

計測器を選定する際に重要なことは、当然のことであるが、ある目的をもって行う測定に必要と

なる性能(測定範囲、応答性、ドリフト、感度等)を明らかにし、購入を検討している製品がそれらを満たすかを確認することである。しかしながら、購入前に製品性能を正しく把握することは容易でないことも多い。特に微量水分計の場合、既に述べたように、今までは微量水分標準がなく、信頼性の高い性能試験の実施が困難だったことなどから、メーカー側にとってもユーザー側が欲する性能に関する情報が十分得られない状況が長年続いていた。だが、これからは NMIJ や CERI のような中立的な第三者機関による試験サービスが利用可能となっていくので、今後はそれらを利用して得た、より客観的な性能評価の情報を、積極的にユーザー側に提供するメーカーが現れてくることが期待できる。また、ユーザーが機種選定を行う際には、本稿で説明したような過去の経緯と現在の状況を理解した上で、メーカー・販売業者に装置の性能試験に関して色々と質問してみるのも、そのメーカー・販売業者の販売方針を知る上で有効であろう。

測定結果の信頼性とは最終的には測定を行う者(ユーザー)の技術・知識・経験そして情熱に大きく依存する。筆者も含め、ガス中の微量水分測定に携わる人は、その難しさをよく理解し、常に最新の情報収集に努め、経済的な観点からのバランスも取りながら、この困難な課題に情熱をもって挑戦していく必要がある。

参考資料

- 1) 産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター
<http://www.nanocarbon.jp/sg/001.html>
- 2) 国際半導体技術ロードマップ 2009 年度版(和訳)
<http://strj-jeita.elisasp.net/strj/ITRS09/Roadmap-2009.htm>
- 3) 天野みなみ, “ガス中微量水分の計測と標準に関する調査研究”, 産総研計量標準報告, Vol. 8, No.3, 311-331 (2011).

4) P. J. Brewer et al., “EURAMET 1002: International comparability in measurements of trace water vapour”, NPL REPORT AS59 (2011).

5) 阿部恒, “ガス中微量水分測定の信頼性の飛躍的向上”, Synthesiology, 2(3), 223-236 (2009).

APMP 総会及び関連会議出席報告

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 四角目和広・秋間大

1. はじめに

2011年12月4日～12月9日の6日間、第27回APMP（アジア太平洋計量計画）総会及び関連会議が日本で開催されました。APMPはアジア・太平洋地域の国家計量標準機関の連合組織であり、総会は加盟機関の持ち回りで年1回定期的に開催されます。今回は10年ぶりの日本開催となり、独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター（NMIJ）を中心に、独立行政法人情報通信研究機構（NICT）、日本電気計器検定所（JEMIC）、一般財団法人化学物質評価研究機構（CERI）及びAPMPの共催で、神戸国際会議場で開催されました。会議にはAPMP加盟（CERIは2005年に加盟）の24経済圏とその他9経済圏の計33経済圏から総勢421名が参加し、アジア太平洋地域における計量標準の同等性確保のための議論がなされました。

2. TCQM 会議

APMPには、長さ、質量等13の技術委員会があり、TCQM（物質質量技術委員会）は標準物質全般をカバーする技術委員会です。第6回TCQM会議は2011年12月5日、6日の2日間開催されました。参加者は、18か国、22機関（正確な参加機関数は未確認）から約50名でした。CERIからは四角目、上原及び秋間が参加致しました。



TCQM 会議の様子

会議の主な議題は、1) 前回国際会議の内容確認、2) CCQM（物質質量諮問委員会）の活動報告、3) CCQM各ワーキンググループ会議の活動報告、4) TCQMにおける国際比較（各国の標準物質調製能力又は測定能力の比較）の概要報告、5) 次期議長の選出及び開催場所の検討でした。初めに簡単な全員の自己紹介及び前回国際会議の内容確認があり、その後CIPM（国際度量衡委員会）secretaryでCCQM議長のDr. Robert Kaarls氏のCIPM、BIPM（国際度量衡局）及びCCQMの活動などの現状報告から会議は始まりました。

特に、国際比較では、食品関連をはじめ、様々な地域国際比較が話題となっていました。詳細は紙面の都合上割愛させていただきますが、その一部を「CERI NEWS No.73」で紹介させていただきました。ご興味を持たれた方は当機構HP(<http://www.cerij.or.jp/cerinews/cerinews.h>

tml) をご参照下さい。

最後に次期の TCQM 議長として KRISS (韓国計量標準科学研究院) の Dr. Euijin Hwang 氏を選出し、2 日間の会議は終了しました。午後は、シンポジウムが開催されましたが、紙面の都合で省略します。

3. テクニカルツアー

12月7日には技術委員会ごとのグループに分かれ研究所等の見学に向かいました。人数の多い TCQM は更に 2 班に分かれ、筆者らは京都にある(株)堀場製作所の見学に参加しました。



堀場製作所様にて

TCQM 会議終了後ということもあり、移動のバス中も含めリラックスして和やかな雰囲気でした。各国の方々の堀場製作所に対する関心は非常に高く、装置の仕組み、原理等に関するものやトレーサビリティに関するものなど様々



バスで移動中の様子 (自己紹介・スピーチ)

な質問と説明が活発にやりとりされていました。堀場製作所の皆様には大変親切丁寧に対応していただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

神戸への帰路の途中には金閣寺へ立ち寄りしました。他の技術委員会もそれぞれのテクニカルツアー終了後に金閣寺を訪れるスケジュールになっていたため、境内は APMP メンバーで賑わいましたが、大きな混乱もなく東の間の息抜きを皆様楽しんでいただけたようでした。



見学中の様子金閣寺にて

4. APMP 総会

総会は、12月8日、9日に開催され、CERIからは四角目が参加しました。総会初日は、議長 (Prof. Yu Yadong 氏 ; 中国) の開会の挨拶にはじまり、参加者の自己紹介、前回会議以降

の活動内容について総括的な活動報告、会計報告等がありました。続いて、各分野の技術委員会の活動内容、CIPM 及び BIPM の活動内容や国際比較の概要等について紹介がありました。また、APEC（アジア太平洋経済協力）との関連も重要となっており、APEC に関連した食品安全に向けての APMP としての活動等について現状紹介がありました。さらに、現議長の任期切れに伴う次期議長候補者の紹介、2012 年の活動方針案について議長から説明がありました。

1 日目の会議終了後には、総会ディナーが催されました。日本らしい南京玉すだれなどの和芸の出し物等に加え、各国の参加者からの歌なども披露され、昼間の会議での緊張した雰囲気を和らげるのに、大いに役立っているようでした。

2 日目の午前中は、1 日目に説明された各種の議案について、メンバー機関のみが参加したクローズドセッションで投票が行われ、次期議長の選出、2012 年の活動方針、2012 年の予算、技術委員会主査及び執行委員会のメンバー交代、第 29 回の APMP 会議のホスト機関の決定等が行われました。

全ての案件に関する投票終了後にクローズドセッションの結果がメンバー機関以外の参加者に報告されました。Dr.Laurie Besley 氏（オーストラリア）を 2012 年総会から 2015 年総会までの 3 年の任期で次期議長に選出、会計年度を現在の（10 月 1 日－9 月 30 日）から（1 月 1 日－12 月 31 日）に変更、2012 年の活動計画及び予算の承認、第 29 回 APMP 会議を台湾で開催することなど、10 項目以上の決定が行われたことが報告されました。

続いて、各メンバー機関のこの 1 年間の活動概要について簡単に口頭で報告することとなり、CERI も JCSS 標準物質の状況を含めた標準物質への取り組み等について報告しました。

最後に今回の会議の全体総括を行い、会議の終了が宣言されました。

なお、次回の APMP 総会及び関連会議は、平成 24 年 11 月 25 日(日)～11 月 30 日(金)にニュージーランド・ウェリントンで開催されます。



APMP 総会の様子

所感（秋間）

TCQM は標準物質全般を扱うため、標準ガスや標準液に限らない標準物質全体の国際的な動向が分かり、普段触れることのない情報を得ることができました。現在社会問題となっている食品分析関連の議題が多く、地域国際比較の要望がその分野から活発に出されていたのが印象的でした。また会議中の公用語である英語は、各国の訛りが強く聞き取りに苦労しましたが、よい経験になりました。その様な中でも、多くのノンネイティブスピーカーが各国の訛りを聞き取れている様子で、実践的な英語力をより磨いていく必要性を痛感いたしました。今回の会議は初めての参加ということもあり、場の流れや雰囲気慣れるのに精一杯で、自ら発言して主張することには至りませんでした。討論の場に積極的に参加し、意見を主張できるよう今後も邁進して参りたいと思います。

所感（四角目）

今回は、10 年ぶりの日本での開催となり、主催者側の立場で会議に参加することとなりました。会議開催までの準備として、組織委員会、実行委員会、技術委員会担当などが組織され、具体的な準備を行ってきました。開催までの準備

備は NMIJ を中心として行われ、準備のほとんどが NMIJ の皆様の努力によるところが大きく、相当なご苦勞もあったものと推測します。CERI は、NMIJ に指名された機関（CERI NEWS No.57 を参照ください。http://www.cerij.or.jp/cerineWS/cn_pdf/cerineWS_057.pdf）

との立場で主催者側となりましたが、これまでの海外での会議では気づかなかったことなど、主催者側の苦勞の一端を感じることができ、よい経験となりました。今後とも APMP、CCQM 等の国際的な活動に参加し、JCSS 標準物質の信頼性確保に努めてまいります。

平成 24 年度通常総会報告

平成 24 年度標準物質協議会通常総会が、平成 24 年 6 月 29 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。久保田会長は体調を崩され、ご欠席されましたが、会員 11 名、オブザーバー 7 名の合計 18 名の出席がありました。また、委任状が 11 名の会員から提出され、事務局より出席者と委任状出席者の合計が 22 名であり過半数に達した旨の確認が行われました。

その後、松本副会長が議長を務め平成 23 年度総会の議事録確認が行われ、いくつかの修正の後、承認されました。その後、平成 23 年度の事業報告並びに収支決算について説明が行われ、監査人の大類氏（高千穂化学工業株）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 60 号、第 61 号）の発行、標準物質規格を 23 規格作成し、会員への頒布が可能となったことが報告されました。平成 24 年度事業計画案については会報を発行すること、講演会を 10 月に開催することが報告されました。講演会については「標準物質を巡る最近の動向」をテーマにして NMIJ 日置氏、東京都市大 平井氏及び NITE 新井氏に講師をお願いし、承諾済みであると説明がありました。平成 24 年度収支予算書（案）については講演会の開催を予定しておりその経費を含め会議費を 150,000 円にしたとの説明がありました。また、標準物質の旧 JIS を標準物質協議会規格として 23 規格を作成したが継続して作成作業を進めることも承認されました。以上をもって 17 時に閉会しました。（事務局）



平成24年度通常総会の様子

編集後記

会報第62号をお届けいたします。

梅雨も明け、連日の暑さの中、熱中症と見られる症状で病院へ搬送されるというニュースが絶えません。皆様も節電が叫ばれている昨今ですが適当に冷房装置を稼働させ体調に気をつけてこの夏を乗り切ってください。私事で恐縮ですが私も先月節電のため太陽光発電を始めました。晴天の日であれば1日で25kW程度発電し、日中使用する電力をほぼ賄っています。また、余った電力は売電することもでき一石二鳥です。電力使用量が目に見えるためか家族全員節電の意識が高まったようです。

原子力発電の稼働が難しい状況が続いており、多くの火力発電所が稼働しているようですがいつまで天然ガスに頼ることができるのでしょうか。皆様も太陽光発電にチャレンジしませんか。

(松本)

(訃報)

標準物質協議会の発展にご貢献されました前標準物質協議会会長 荒木 峻様が3月29日ご逝去されました。享年96歳でした。ご冥福をお祈り申し上げます。

〒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 松本保輔

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

E-mail matsumoto-yasusuke@ceri.jp

URL <http://www.ceri.jp>
