

会報

2012・11
第 63 号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|----------------------------|----|
| 1. 標準物質協議会 平成 24 年度講演会について | 1 |
| 2. 新しい pH 標準と pH 標準液の現状 | 4 |
| 3. 放射能測定用標準物質の開発 | 28 |
| 4. 編集後記 | 47 |

標準物質協議会 平成 24 年度講演会

標準物質協議会 事務局

平成24年10月30日（火）14時から一般財団法人化学物質評価研究機構 本部大会議室において平成24年度標準物質協議会 講演会が開催されました。

当日は、久保田 正明会長はじめNMIJ（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）、JAB（公益財団法人日本適合性認定協会）、関東化学株式会社、NITE（独立行政法人製品評価技術基盤機構）、高千穂化学工業株式会社、公益社団法人日本分析化学会などから36名の参加があり、盛会のうちに終わることができました。

講演会は、14時から久保田会長の挨拶で始まりました。本号では、講演会に参加できなかった会員の皆様にも情報を提供することを目的に当日

の資料を転載することとしました。また、各講師の方々からも多少修正の申し出もありましたので講演会に参加された皆様にも有益ではないかと思えます。講演会のプログラムは、

始めに「新しいpH標準とpH標準液の現状」と題してNMIJ 無機分析科長の日置 昭治氏に、続いて「放射能測定用標準物質の開発」と題して東京都市大学（旧 武蔵工業大学）名誉教授 平井昭司氏に、最後に「標準物質生産者認定制度の現状」と題してNITE 認定センター 環境認定課 主任の奥村 久美子氏にそれぞれご講演いただきました。本号では、紙面の都合上、日置 昭治氏と平井昭司氏の資料を掲載いたします。なお、奥村 久美子氏の資料は、次号に掲載いたします。



久保田会長のご挨拶





日置氏のご講演



聴講の様子



平井氏のご講演



標準物質協議会主催講演会
～標準物質を巡る最近の動向～

新しいpH標準とpH標準液の現状

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)
無機分析科 日置昭治

2012年10月30日(火) 14:10～15:00
一般財団法人化学物質評価研究機構 本部大会議室

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

「新しいpH標準とpH標準液の現状」

- ・ pHの一次標準の国際動向
→Harnedセル法、国際比較
- ・ NMIJ CRM'sとJCSSのpH
- ・ 新しいJIS (JIS Z 8802とJIS Z 8805)
(JIS Z 8802の主な改正点)
- ・ その他(バイオエタノールのpHなど)ー可能であれば

2

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

AIST National Metrology Institute of Japan

「新しいpH標準とpH標準液の現状」

講演要旨： 新しいpH標準とpH標準液の現状

メートル条約の下におけるpHの一次標準は、現在ではHarnedセル法に基づく一次測定法によって求めることになっており、かつてのようにOIMLの表の値に基づくのではなく、実測したpH値に基づくトレーサビリティ源でなければならない。JCSSのpH標準液においても、この国際的な動きに合わせてトレーサビリティの強化を図りつつある。この流れの中で国際的な整合を図るためにJIS Z 8802 (pH測定方法) が27年ぶりに昨年改正された。これら全体の動きについて述べることによって、pH標準とpH標準液の現状を紹介する。また、通常の水溶液系以外のpH標準にも関心が高まっており、その動きについても触れる。

なお、pH測定に関連するJISとして、JIS Z 8802「pH測定方法」及びJIS Z 8805「pH測定用ガラス電極」があるが、それらにおいて引用されていたpH標準液に関する一連のJISが廃止され(2007. 3. 20廃止)、そのことへの対応が必要となった。この機会に測定機器の進歩や国際動向への対応を図るなどの視点からもこれらのJISの見直し作業・改正が行われた。そこでは、IUPAC (国際純正・応用化学連合)、メートル条約のCCQM (物質質量諮問委員会) などの動きに合わせてともに、最新の技術も可能な限り盛り込まれた。

3

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

AIST National Metrology Institute of Japan

CCQMとは？

[Comité Consultatif pour la Quantité de Matière métrologie en chimie]
[Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry]



→10の諮問委員会の中の1つ(物質質量)

```

    graph TD
      A[メートル条約] --> B[国際度量衡総会 CGPM]
      B --> C[国際度量衡委員会 CIPM]
      C --> D[諮問委員会 CC(10)]
      D --> E[国際度量衡局 BIPM]
      
      A <--> F[各国政府]
      B <--> F
      C <--> G[関係国際機関]
      D <--> H[各国国立標準研究所 NMI]
      E <--> H
      
      F --> G
      G --> H
  
```

4

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

pHの一次標準

定義、実際のpH測定法

pHの基準および測定方法



計量標準におけるpHの定義は、「溶液中の溶媒和した水素イオンの相対活量の常用対数にマイナス符号をつけたもの (pH as a negative decadic logarithm of the relative activity of solvated hydrogen ions in solution)」であり、 $\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$ のように表される。しかし、原理的に言って、水素イオンの活量を直接測定することはできないので、この定義に沿ってpHを実用的に決定するためにはどうするかということが問題になる。

実際のpHの一次測定法としては、IUPACやCCQMのEAWG（電気化学分析ワーキンググループ）においてHarnedセル法が指定されている。Harnedセルは、電極表面が水素ガスと平衡化した水素電極と銀/塩化銀電極等の参照電極とともに液絡のない容器中の溶液に浸したもので、両極間の電位差に基づいて溶液のpHを決める。標準状態における電位差（標準起電力）は、電量滴定によって濃度を決定した0.01 mol/kgの塩酸を用いて決める。測定の詳細は省略するが、実際に測定されるのは酸度関数（acidity function）と呼ばれるもので

$(\text{pH} + \log \gamma_{\text{Cl}}^{\ominus})$ 、Debye-Huckelの式を簡略にした式を用いてpH標準液のイオン強度に対応する塩化物イオンの活量係数 $\gamma_{\text{Cl}}^{\ominus}$ を計算することによって（Bates-Guggenheimの規約）、pHを算出することができる。

5

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

Harnedセルとガラス電極の模式図

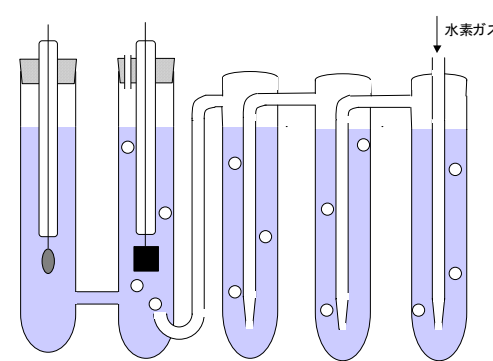


図4 典型的なHarnedセルの模式図

[出典：日本分析化学会編、環境分析ガイドブック、丸善 (2011).]

6

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

Harnedセルとガラス電極の模式図

図5 ガラス電極と参照電極の模式図 (例)
G: ガラス電極, R: 参照電極,
V: ポテンシオメーター

図6 複合ガラス電極の模式図 (例)
V: ポテンシオメーター

[出典: 日本分析化学会編, 環境分析ガイドブック, 丸善 (2011).]

7

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

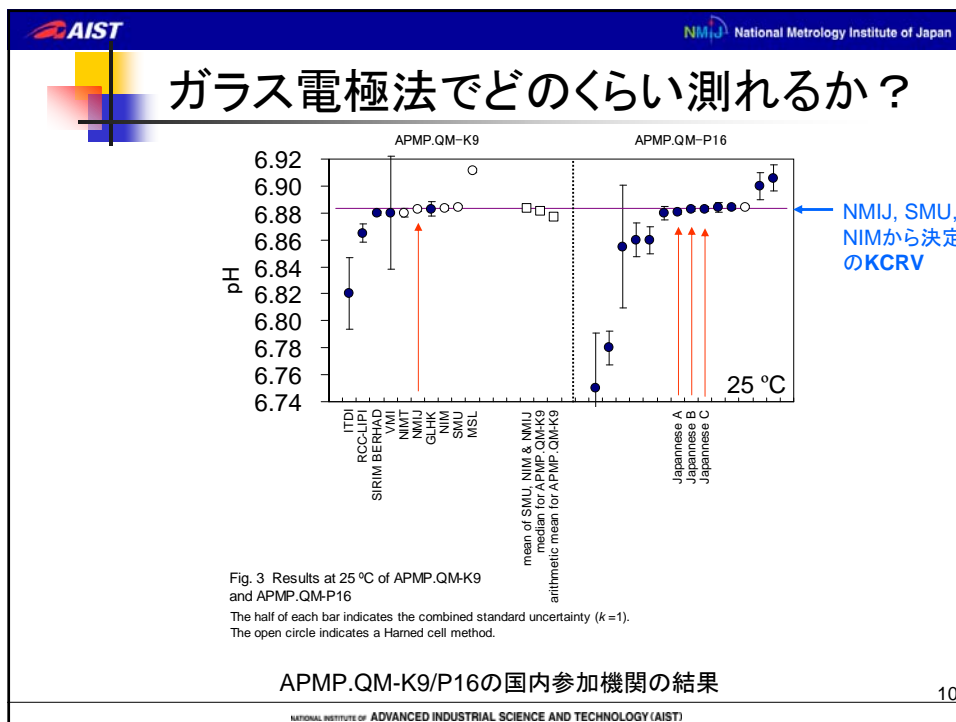
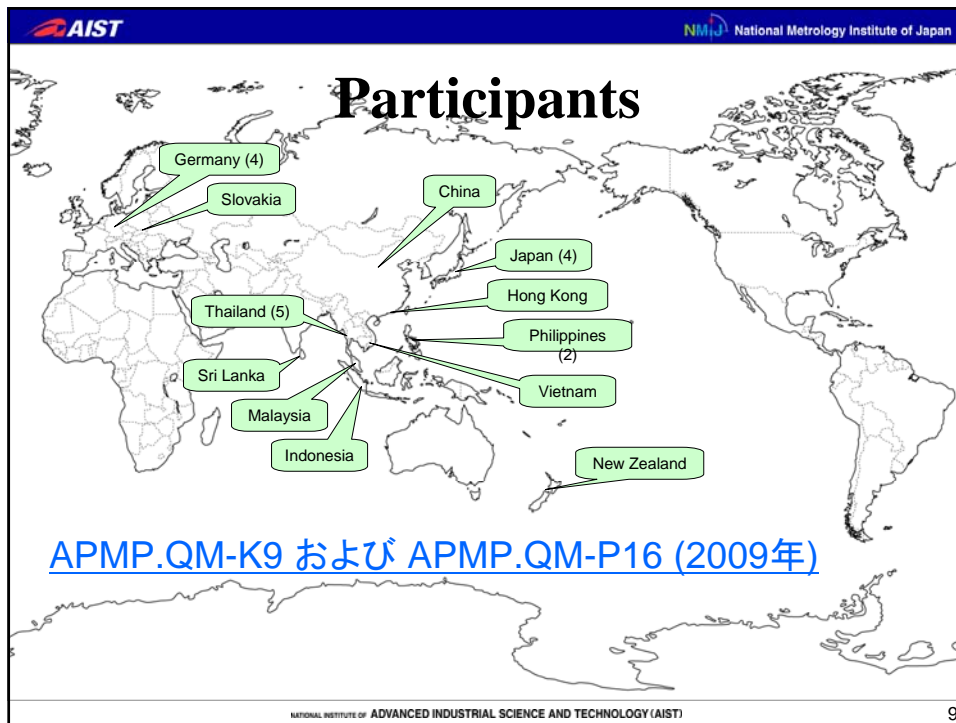
**二次測定法のガラス電極法で
どのくらい測れるか?**

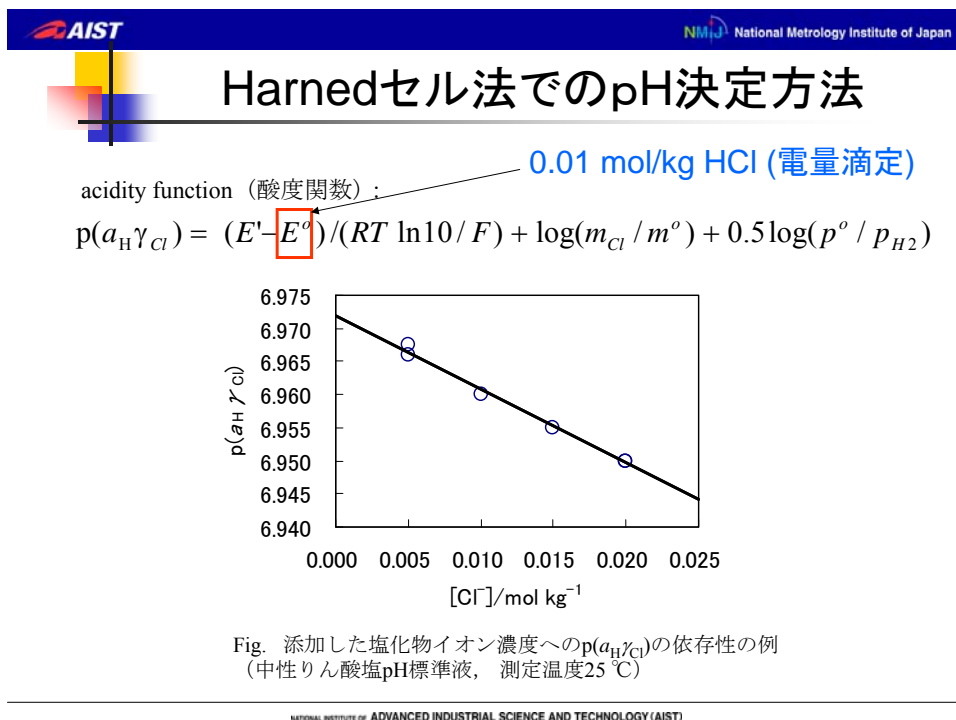
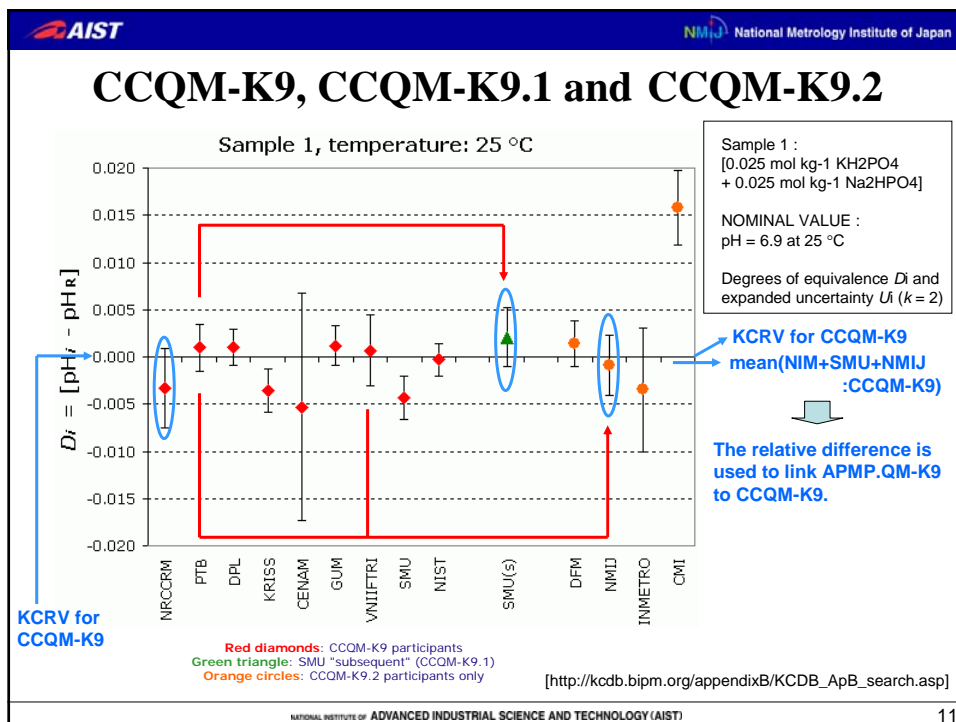
Homogeneity (均質性)



30 L

± 0.001	range for 3 subsamples (glass electrode)
± 0.0008	range for 2 subsamples (Harned cell)

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)






 National Metrology Institute of Japan

Conversion of p_a to pH

[according to the Bates-Guggenheim convention]

$$pH = \underbrace{p_a}_{p(a_H \gamma_{Cl})} + \frac{\log \gamma^0_{Cl}}{\phantom{p(a_H \gamma_{Cl})}}$$



↙

$p(a_H \gamma_{Cl})$

↓

-0.1029 at 15 ° C
-0.1046 at 25 ° C
-0.1068 at 37 ° C

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)


 National Metrology Institute of Japan

pHの不確かさ

pHの不確かさの詳細は省略するが、……

EAWGの一次測定法によるpHは、計量標準の世界において、確立された方法を用いて実現可能なpHであり、Table 2(後で示す)で見られるようにCCQM国際比較ではKCRV(基幹比較参照値)の拡張不確かさとして0.00xを実現しており、ある範囲のNMI(国家計量標準研究所)間でのこの水準の同等性を実証した。

しかし定義から考えてSIトレーサブルの観点からはおよそ0.01の拡張不確かさがある。すなわちNMI間の同等性はTable 2のKCRVの不確かさ程度には実現できているが、塩化物イオンの活量係数の不確かさを加味すると一次標準の不確かさですらそれでは済まないということである。

14

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

ある種の一次標準の精確さがどのように担保されているかという NMI National Metrology Institute of Japan

CIPM-MRA

- 計量標準の国際相互承認協定(グローバルMRA)

メートル条約の下の国際度量衡委員会(CIPM)は、1995年の総会(CGPM)において、国家計量標準研究所間での同等性、トレーサビリティを立証するため、各国の計量標準に関する相互承認協定(国家計量標準および国家計量機関による校正証明書の相互承認)の締結を決定した。1999年10月の第21回CGPMにおいて、「計量標準の同等性と各国NMI(計量標準研究所)の発行する校正証明書についての相互承認協定」(いわゆるグローバルMRA)が日本を含む38か国の代表により署名されて発効した。

↓

MRA Appendix C(付属書C)へのCMCの登録条件

登録条件1: 国際比較 - Appendix B(付属書B)

登録条件2: マネージメントシステム(第三者認定or自己宣言)

登録条件3: ピア・レビュー

* CMC: calibration and measurement capability

↓

NMIの標準の
国際的な承認

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

AIST National Metrology Institute of Japan

pHの国際比較

いわば
技能試験
の試練

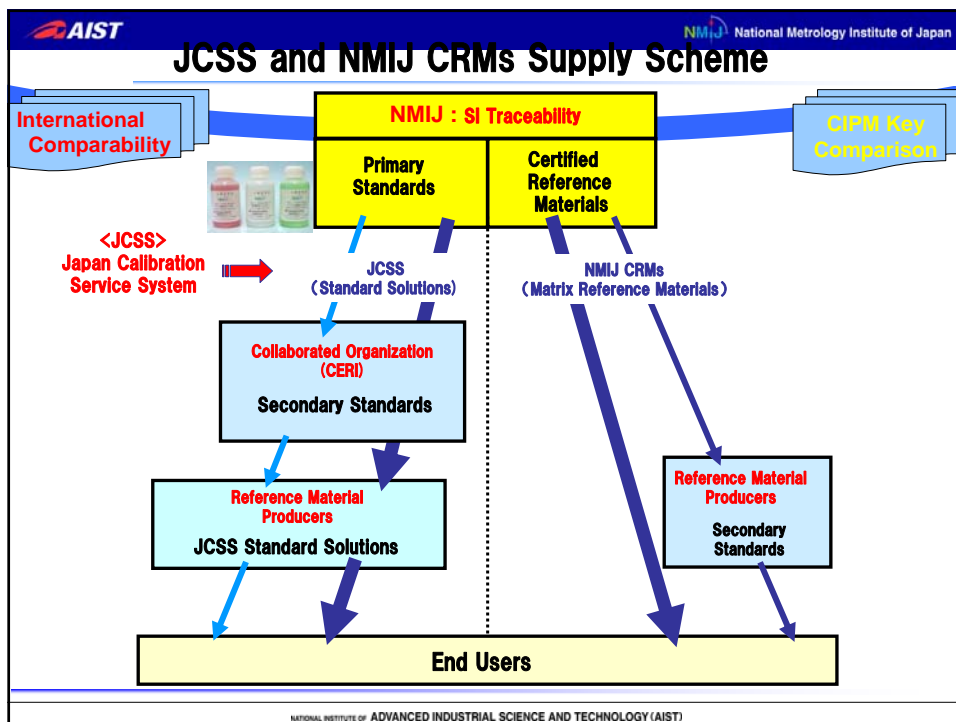
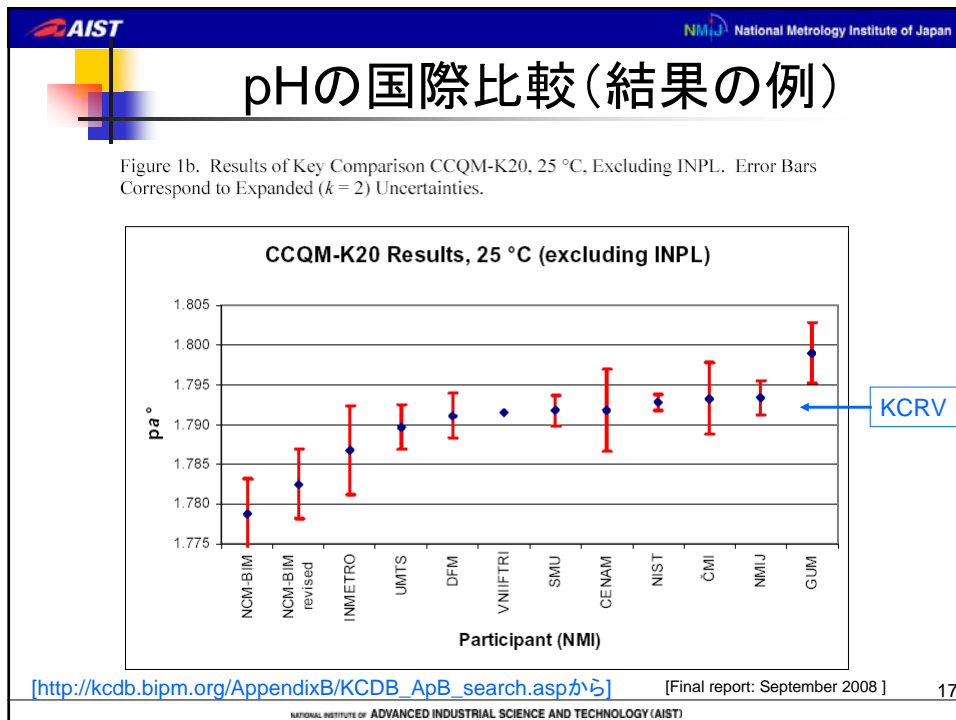
Table 2 pHの国際比較 (EAWG 公認のもの)



	pH 標準液	幹事機関, 実施年	KCRV ± U (25 °C)*
CCQM-K9	中性りん酸塩	PTB (独), 2000	pH 6.8633 ± 0.0012
CCQM-K9.1	中性りん酸塩	PTB (独), 2000	pH 6.8633 ± 0.0012
CCQM-K17	フタル酸塩	PTB (独), 2001	pH 4.0156 ± 0.00218
CCQM-P52	炭酸塩	SMU (スロバキア), 2004	
CCQM-K19	ほう酸塩	SMU (スロバキア), 2005	9.2300 ± 0.0013
CCQM-K18	炭酸塩	SMU (スロバキア), 2006	10.1985 ± 0.0038
CCQM-K20	しゅう酸塩	NIST (米), 2007	1.79223 ± 0.00156
CCQM-K19.1	ほう酸塩	PTB (独) / INMETRO (ブラジル), 2010	9.2300 ± 0.0013
CCQM-K91	フタル酸塩	PTB (独), 2011	進行中 (draft A)
APMP.QM-P06	中性りん酸塩	NMIJ, 2004	
APMP.QM-P09	フタル酸塩	NMIJ, 2006	
APMP.QM-K9/P16	中性りん酸塩	NMIJ/NIMT (タイ), 2010	CCQM-K9 とリンク

* pH との表示以外は、酸度関数を塩化物イオンの濃度零へ外挿したもの。U は包含係数 2 の拡張不確かさ。

16

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)







National Metrology Institute of Japan

NMIJ CRMのpH標準液

CRM No.		2012年2月末までの供給実績
NMIJ CRM 5101-a	しゅう酸塩pH標準液	2
NMIJ CRM 5102-a	フタル酸塩pH標準液	4
NMIJ CRM 5103-a	中性りん酸塩pH標準液	5
NMIJ CRM 5104-a	りん酸塩pH標準液	4
NMIJ CRM 5105-a	ほう酸塩pH標準液	5
NMIJ CRM 5106-a	炭酸塩pH標準液	5

19

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)



National Metrology Institute of Japan

NMIJ CRMのpH標準液の認証書

(抄)

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 標準物質認証書

認証標準物質
NMIJ CRM 5103-a03
No. + + + +

中性りん酸塩 pH 標準液
pH Standard Solution – Equimolal Phosphate Buffer
(計量法に基づく特定標準物質(計量)用)

本標準物質は、IS Q0034 (ISO GUIDE 34) に適合する品質システムに基づき生産された中性りん酸塩 pH 標準液であり、pH の校正に用いることができます。計量法に指定された特定標準物質の校正に用いる一対標準品です。

【認証値】
本標準物質の pH の認証値は以下の通りである。認証値の不確かさは、合成標準不確かさと包含係数 k=2 から決定された拡張不確かさであり、約 95% の信頼の水準をもつと認定される証明を示す。

pH (25 °C)	認証値	拡張不確かさ
pH (25 °C)	6.8621±	0.0028±

【認証値の決定方法】
本標準物質の認証値は、Harnedセル法によって求めたものである。

【トレーサビリティ】
本標準物質の認証値は、メートル系の下で国際度量衡委員会の勧告的国際委員会において自覚された pH の一次測定法である、Harnedセル法によって決定されたものである。

【国際相互承認】
本標準物質はメートル系の下で国際相互承認 (CIPM MRA) に基づいて国際標準番号 (BIPM) のデータベース (<http://kcdb.bipm.org/App-IndexC-defa01.asp>) に登録された計測・校正能力の範囲に含まれている。

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
National Metrology Institute of Japan
Reference Material Certificate

NMIJ CRM 5103-a03
No. + + + +
pH Standard Solution – Equimolal Phosphate Buffer

This certified reference material (CRM) was produced on the basis of NMIJ's quality system uuk&Q 0034 (ISO GUIDE 34), and can be used for pH calibration.

Certified Value
The certified value of pH of this CRM is given in the following Table. The expanded uncertainty was determined with the coverage factor k = 2, it defines an interval estimated to have a level of confidence of approximately 95%.

pH (25 °C)	Certified value	Expanded uncertainty
pH (25 °C)	6.8621	0.0028

Determination of Certified Value
The certified value was determined by the Harned cell method.

Traceability
The certified value was determined by the Harned cell method recognized as the primary method for pH in CCQM (the Consultative Committee for Amount of Substance - Metrology in Chemistry) of CIPM (the International Committee for Weights and Measures) under the Metre Convention.

Mutual Recognition Arrangement (CIPM MRA)
The measurement capability used for this CRM is covered in the Calibration and Measurement Capabilities registered in the BIPM database (<http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>) under the Metre Convention on the basis of the Mutual Recognition Arrangement (CIPM MRA) for national measurement standards and for calibration and measurement certificates issued by NMIs.

CIPM-MRAに言及

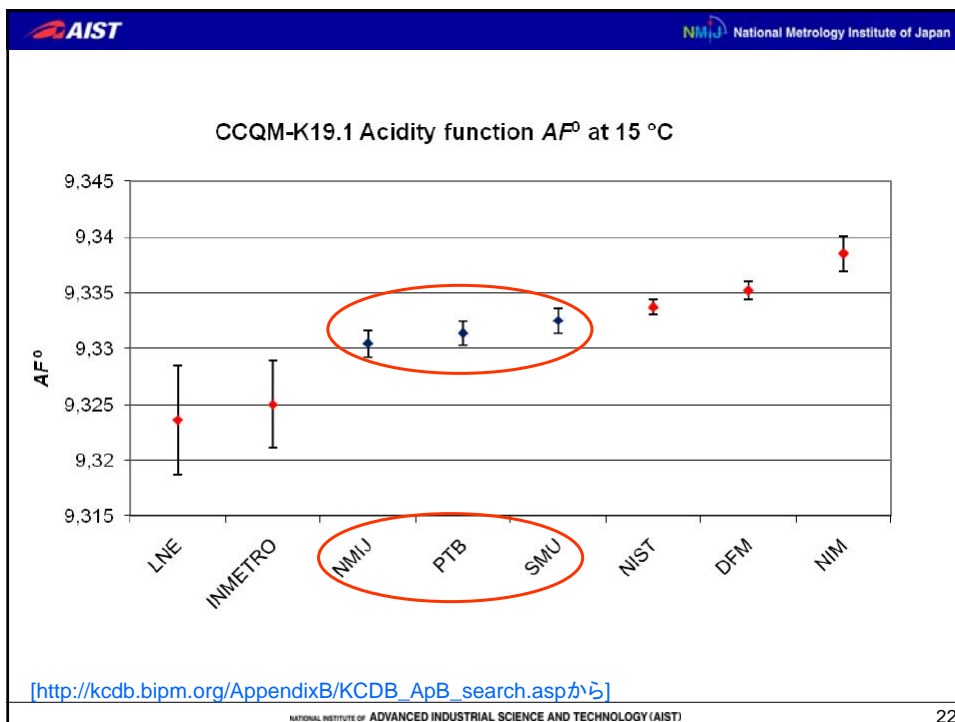
NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

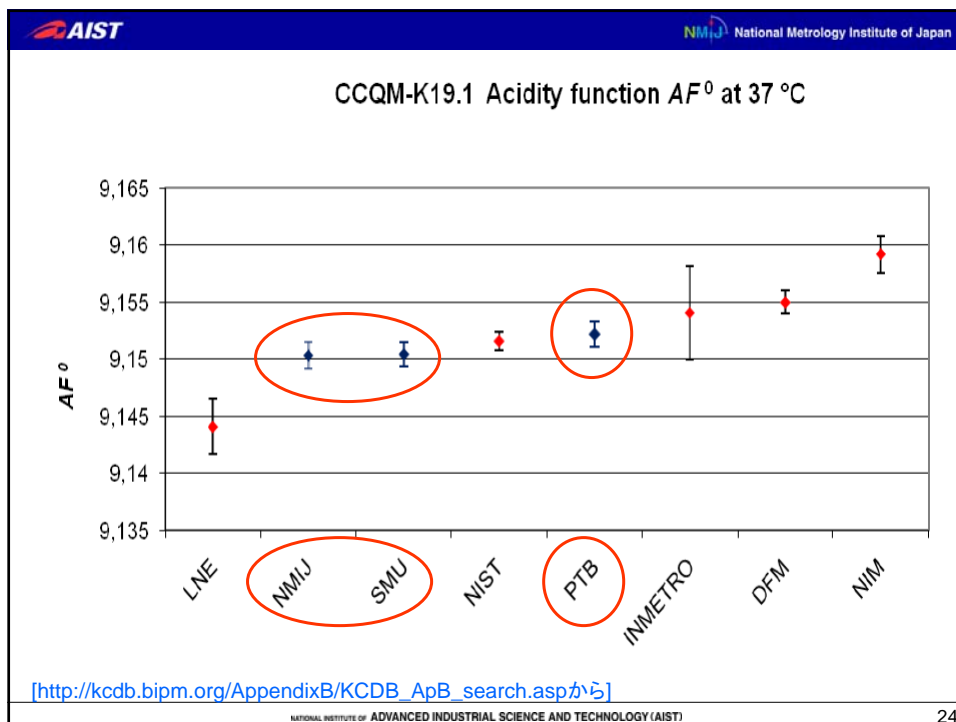
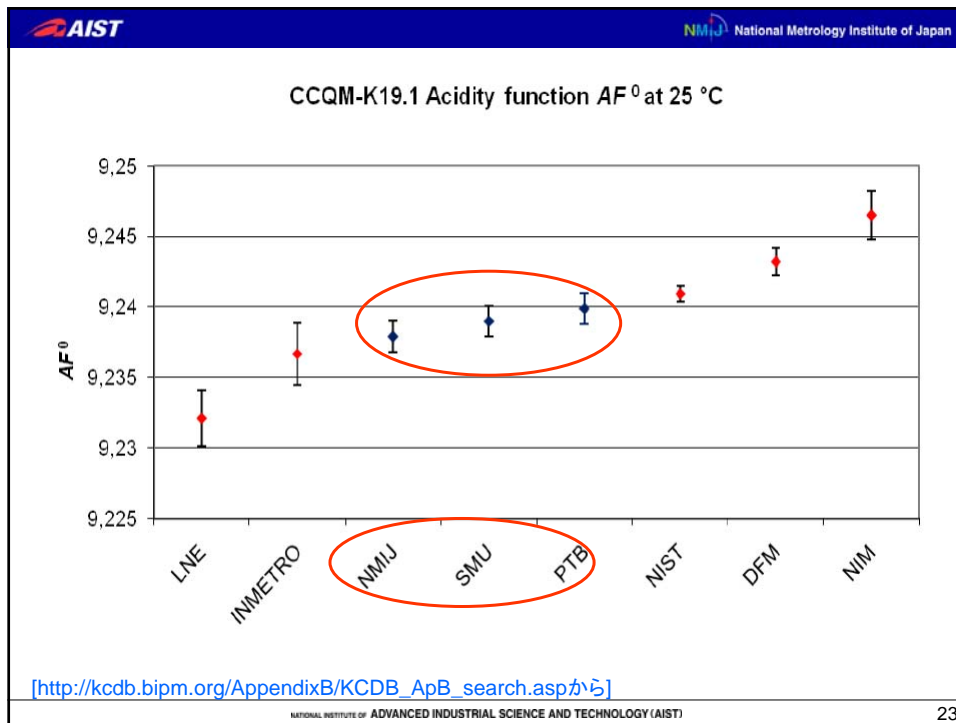
CCQM-K19.1

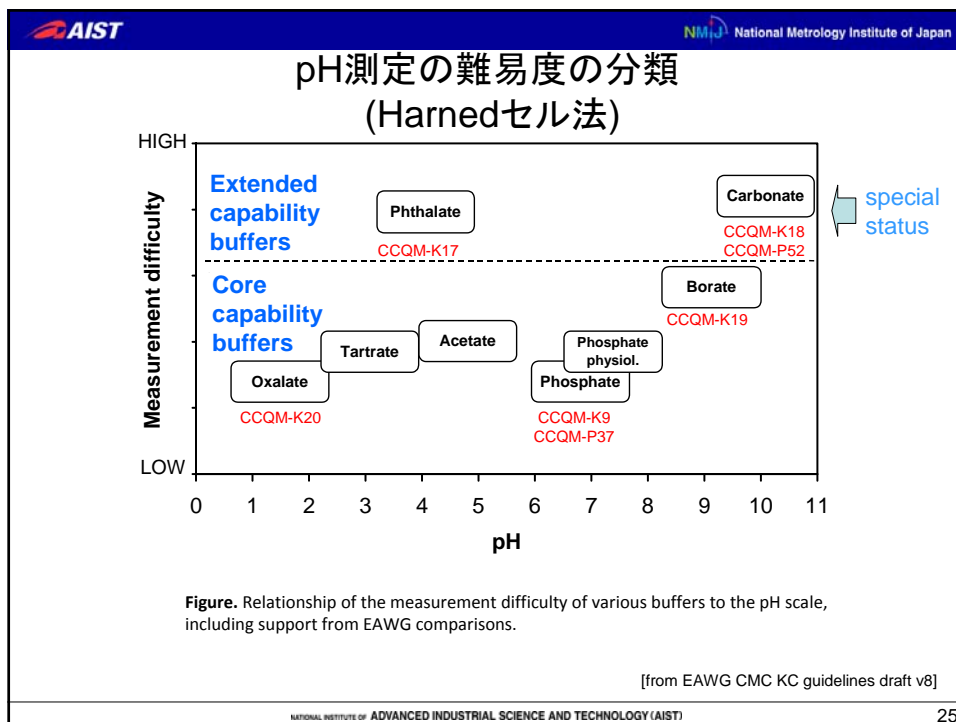
未知のほう酸塩緩衝液のpH比較

- 幹事: PTB
- 最終報告: 2011年6月16日
- 公称pH値 9.2 (25 °C)のほう酸塩緩衝液
- 塩化物イオン濃度零でのacidity functions
方法: Haned cell 法 (15 °C, 25 °C, 37 °C)
- subsequent KC (follow-up comparison to K19)
- 3機関 (NMIJ, PTB, SMU) はK19とK19.1の両方に参加しており、それらの結果に整合性があった。また、付与された不確かさは信頼性があり、お互いに同程度の大きさであった。そのために、これらの3機関の結果がK19へのリンクのためのアンカーとして用いられた。

➡ 結果は以下の3つの図







25

CCQM-K91

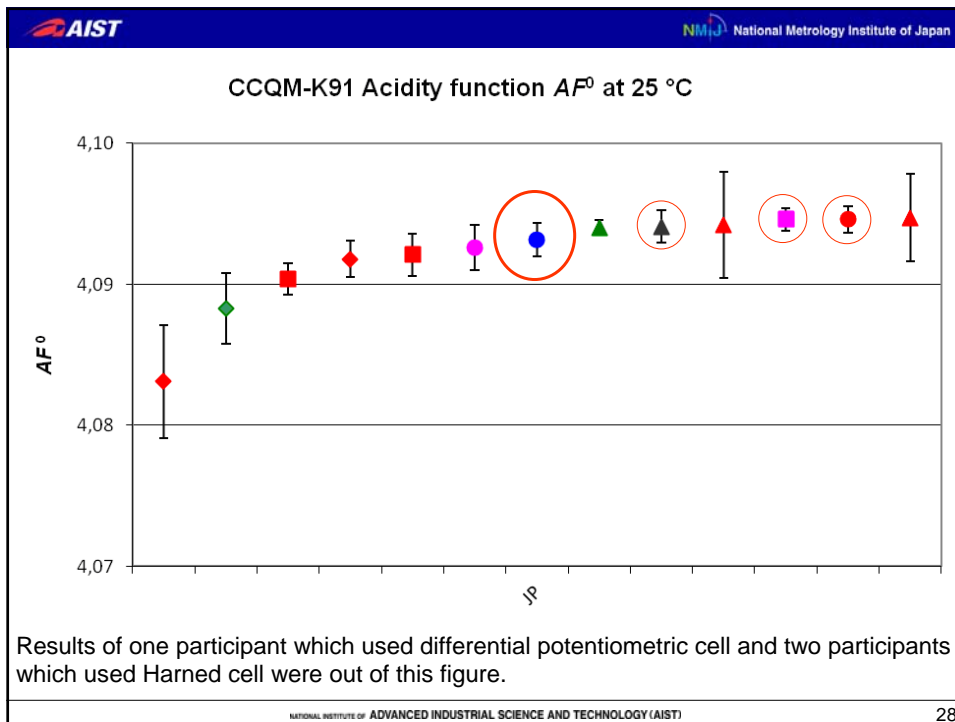
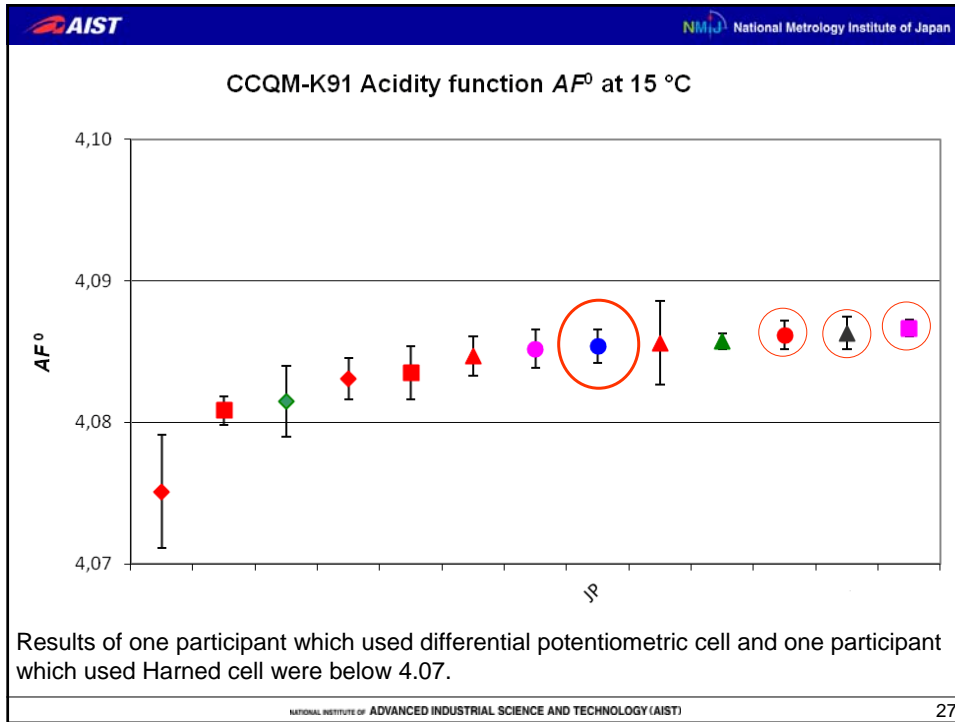
pH of an unknown phthalate buffer

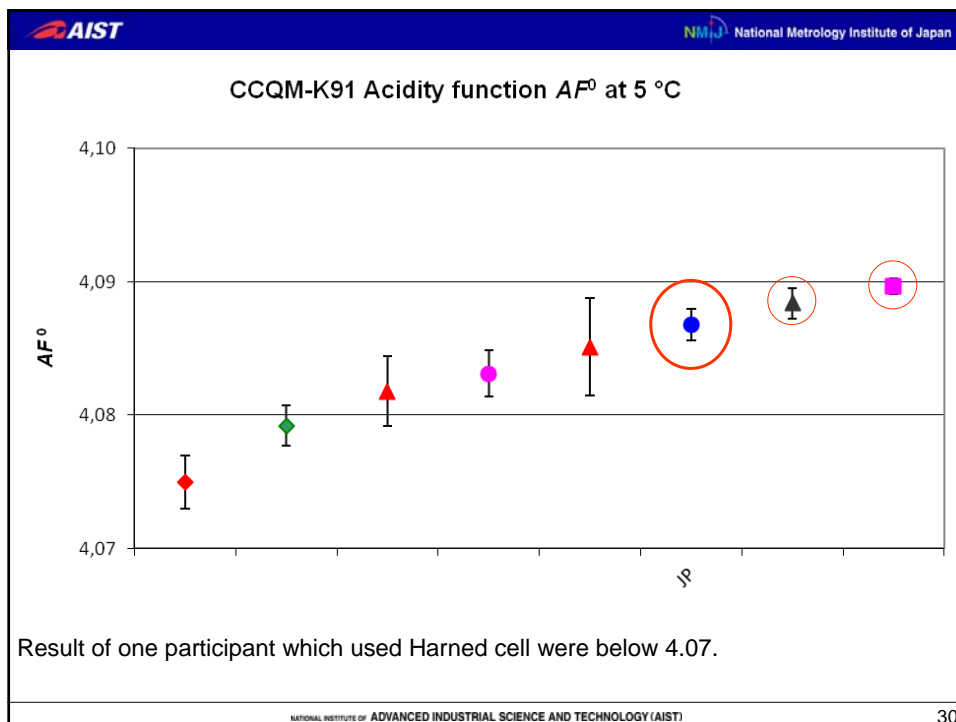
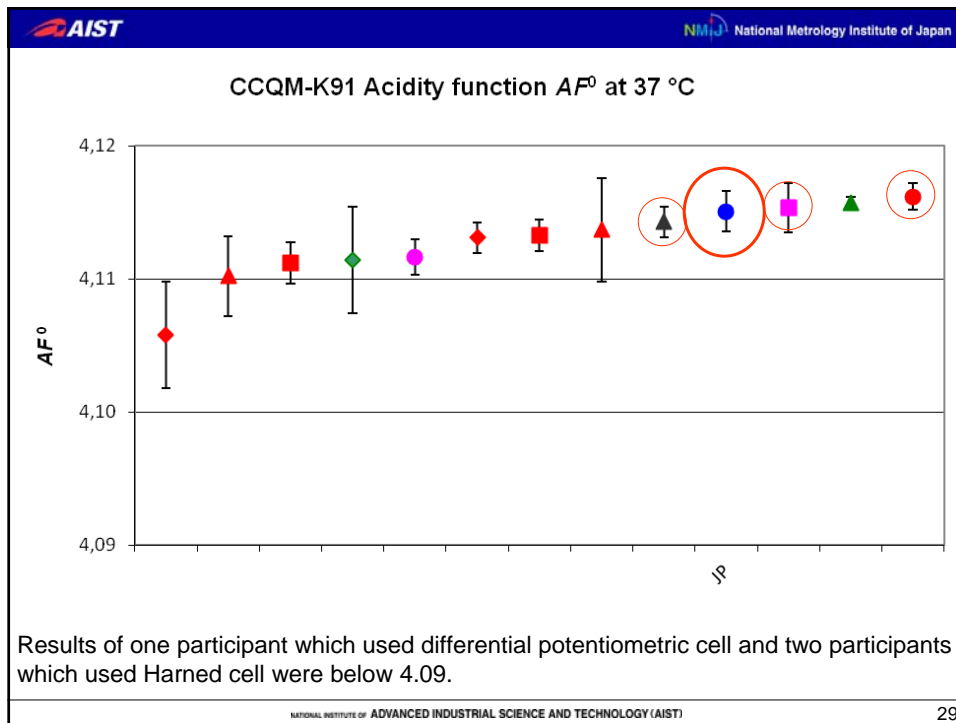
- 幹事所: PTB
- Draft A レポート: 2011年11月
- 未知のフタル酸塩緩衝液の塩化物イオン濃度零におけるacidity functionの決定,
- 公称pH値4.01 (25 °C)
- 方法: Haned cell法またはdifferential potentiometric cell法
- 測定温度: 15 °C, 25 °C, 37 °C
(オプションとして5 °Cと50 °Cも)

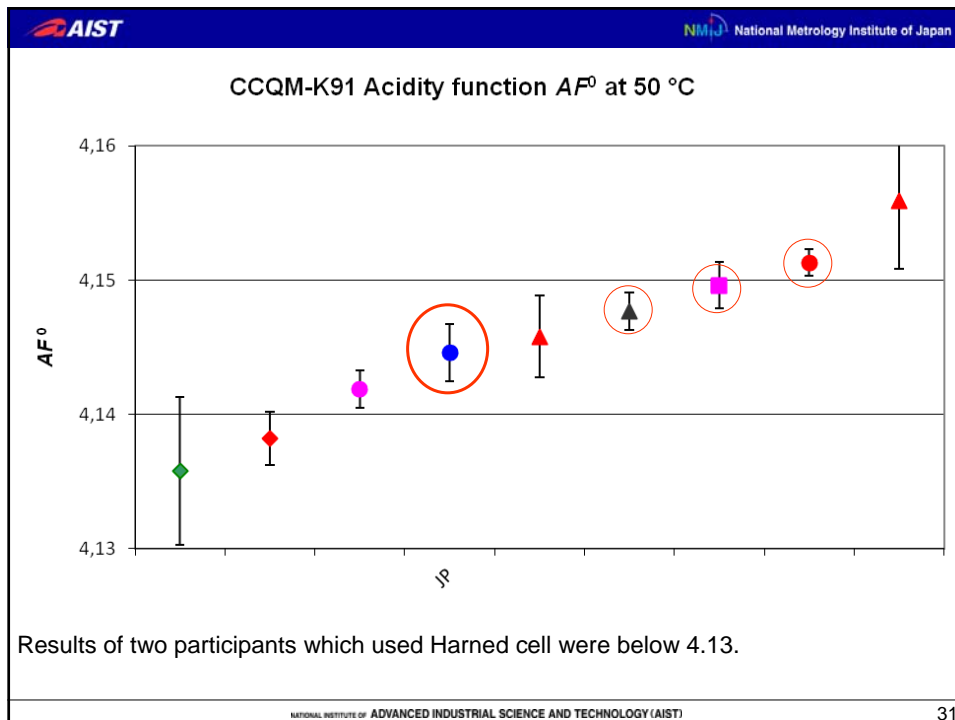
extended capability buffers

➡ 結果は以下の5つの図

26









CMC and KC guidelines

How far the light shines proposals

- **phthalate**と**carbonate**のような測定が難しい(‘**extended capability**’) 緩衝液については、CMC申請のためにはまさに当該の緩衝液に関する基幹比較への参加によって裏付けがされていなければならないとされている。
- これに対する例外は、
 - (1) **phthalate**と**carbonate**の緩衝液の申請された不確かさが、‘**core capability**’の緩衝液に関する比較において示された結果に比べて、**phthalate**と**carbonate**の測定の難しさが増していることに見合っ十分に大きい場合、
 - (2) 当該の研究所が、‘**extended capability type**’の測定を扱うことができると証明できるだけの経験をもった場合。
- ‘**extended capability**’の緩衝液の測定能力に関しては、‘**core capability**’の緩衝液に対するよりも、妥当な理由がない限りは、通常は劣るとみなされる。

[次へつづく]

ver8, April 28, 2011

CMC and KC guidelines



How far the light shines proposals

[つづき]

- phosphate, borate, tetroxalateのような、測定がより易しい **core capability** 緩衝液については、これらの緩衝液を含む1つの比較あるいはある1つの **extended capability** 緩衝液の比較において、良好な結果を示していれば、測定が易しい他の緩衝液を類似の不確かさで測定できる能力があると考えられる。
- 測定上の特別の問題がなければ、異なる組成の酸度関数の測定も、一次測定についてカバーされるべきである。
- pHに対して申請された不確かさは(酸度関数に対してとは異なり)、一般にpHへの変換にともなって拡大される寄与を含むであろう。
- 他の **core capability** 緩衝液の測定能力の裏付けとしてこのアプローチを用いるためには、2つ以上の関連比較に参加することが必要である。

ver8, April 28, 2011

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIIST)
33

CIPM-MRA Appendix-C

← 計量標準の国際相互承認協定

CCQM_JP_6(pH) as of 2012.10.5

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

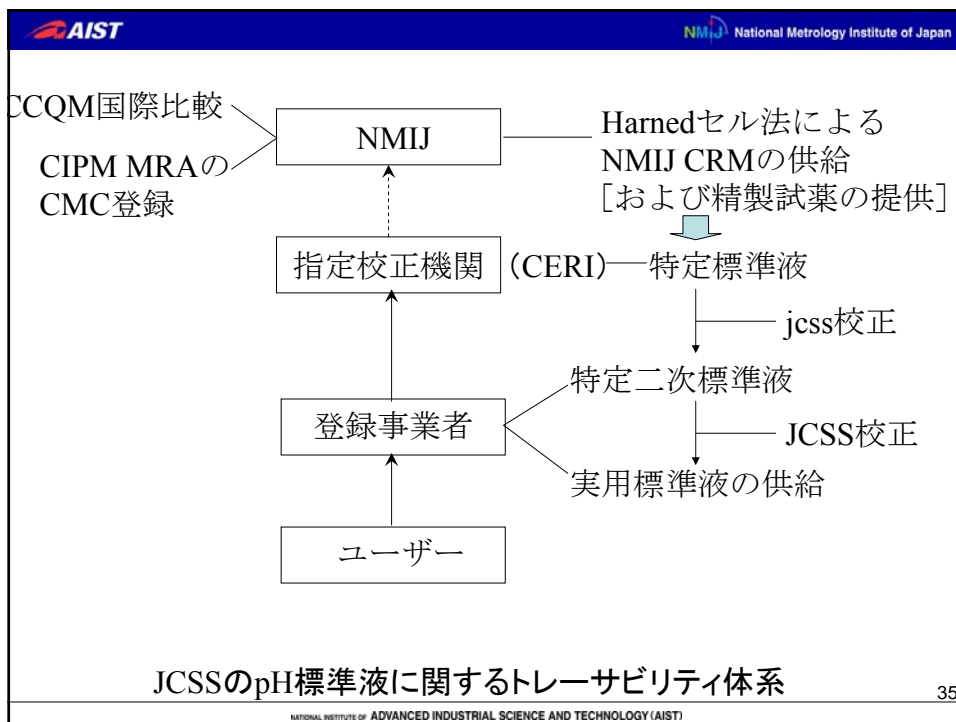
The expanded uncertainties are given for $k = 2$ and a level of confidence of 95%.

NMI Service Identifier	Measurement Service Category	Matrix	Quantity	Dissemination Range of Measurement Capability		Range of Expanded Uncertainties as Disseminated			Range of Certified Values in Reference Materials		Range of Expanded Uncertainties for Certified Value			Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Comments
				From	To	From	To	Is the expanded uncertainty a relative one?	From	To	From	To	Is the expanded uncertainty a relative one?		
NMIJ CRM 5101	pH	aqueous pH buffer solution	pH	1.18	2.18	0.003	0.003	No	1.18	2.18	0.003	0.003	No	NMIJ CRM 5101-a as a solution with certified pH value	Oxalate buffer. Temperature range for service: values given for 15 °C, 25 °C and 37 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. (-0.010, $k = 2$) Approved on 06 December 2011
NMIJ CRM 5102	pH	aqueous pH buffer solution	pH	3.51	4.51	0.006	0.006	No	3.51	4.51	0.006	0.006	No	NMIJ CRM 5102-a as a solution with certified pH value	Phthalate buffer. Temperature range for service: values given for 15 °C, 25 °C and 37 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. (-0.010, $k = 2$) Approved on 06 December 2011
NMIJ CRM 5103	pH	aqueous pH buffer solution	pH	6.67	7.07	0.003	0.003	No	6.67	7.07	0.003	0.003	No	NMIJ CRM 5103-a as a solution with certified pH value	Phosphate buffer. Temperature range for service: values given for 15 °C, 25 °C and 37 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. (-0.010, $k = 2$) Approved on 06 December 2011
NMIJ CRM 5104	pH	aqueous pH buffer solution	pH	7.21	7.61	0.003	0.003	No	7.21	7.61	0.003	0.003	No	NMIJ CRM 5104-a as a solution with certified pH value	Phosphate buffer. Temperature range for service: values given for 15 °C, 25 °C and 37 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. (-0.010, $k = 2$) Approved on 06 December 2011

[http://kodb.bipm.org/AppendixC/search.asp?met=QM&CATEG=PHandElectから]

[他2種類の表示は省略]

The BIPM key comparison database, December 2011
1/2



pH標準液のJCSS登録事業者



現在、pH標準液のJCSS登録事業者は、
 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、
 キン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事業所である。

全登録事業者合計で年間約30万本
 の実用pH標準液が供給されている。

JCSS校正証明書 発行件数の推移	
年度	およその件数(千枚)
H21	330
H22	346
H23	340

36

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

pH関連JISの改正

JIS Z 8802 : 2011 pH測定方法
JIS Z 8805 : 2011 pH測定用ガラス電極

2011.5.20
公益社団法人
計測自動制御学会(SICE)

今回の改正の趣旨：



- ・ 前回の改正以後、2007年（平成19年）に六つのpH標準液のJISが廃止。

↓ 今回それを受けて、

- ・ pH標準液のJISを引用している**JIS Z 8802**及び**JIS Z 8805**の改正を行い、廃止JISの引用という不整合を解消することになった。
- ・ 同時に、この規格の前回の改正以降のpHに関わる国際的な動向にも整合を図ることとして、**CCQM**（物質量子問委員会）での決定事項や**IUPAC**（国際純正・応用化学連合）のpHに関する勧告（IUPAC Recommendations 2002）を反映させた。

37

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

JIS Z 8802 : 2010の審議中に特に問題となった事項



審議中に特に問題となった事項

今回の改正審議において特に問題となった事項。

- a) 六つのpH標準液のJISの廃止に伴って、引用していた**規格pH標準液**の取り扱いが問題となった。
CIPM（国際度量衡委員会）の**CCQM**（物質量子問委員会）の定める一次測定法によってpH値が測定されたpH標準液、又はそれにトレーサブルなpH標準液であって、95%の信頼区間を与える拡張不確かさがおよそ0.015以内のもの（例えば、JCSSのpH標準液）を**認証pH標準液**と名付けて、規格pH標準液に代わるものと位置付けた。
- b) pH標準液の組成をこれまで通りとするか、**IUPACのpHに関する勧告に合わせ質量モル濃度を基本として**定めるかが議論となり、後者を採用した。
- c) その他として、pH計の機器の進歩に合わない記載を見直した。

38

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)



JIS Z 8802の規定項目の内容及び主な改正点(1)

用語の意味 (箇条4)

- ・かつてOIMLの規定したのは一定組成のpH標準液に対して温度とpH値の表を与えるやり方である一方、IUPACの勧告及びCIPMのCCQMの定める一次測定法に従って測定されたpH値へのトレーサビリティが重要になってきた。この流れの中で、また規格pH標準液を規定していたpH標準液の6つのJISの廃止を受けて、**規格pH標準液**に代わって**認証pH標準液**を定義した。
- ・pHの読み方に関して、旧規格では“ピーエッチと読む”としていたが、“学術用語集”の“化学”ではピーエイチ，“計測”ではピーエッチと表記していることも受けて、“**注記 ピーエッチ又はピーエイチと読む。**”と改正した。

39

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

JIS Z 8802の規定項目の内容及び主な改正点(2)

pH標準液の種類と品質・組成 (箇条7.1)

規格pH標準液の廃止と認証pH標準液の定義に合わせて修正した。IUPACのpHに関する勧告に合わせて、pH標準液の組成を**質量モル濃度**を基本として定めた。りん酸塩pH標準液の組成を新しく示した。認証pH標準液の品質としては、JCSSのpH標準液を例として示した。

表 2-pH 標準液の種類及び品質・組成

種類	品質		pH標準液の組成
	認証pH標準液	規格pH標準液	
しゅう酸塩pH標準液	例えば、JCSSのpH標準液	7.3によって課した もの	0.05 mol/kg四しゅう酸ナトリウム水溶液
フタル酸塩pH標準液	例えば、JCSSのpH標準液		0.05 mol/kgフタル酸ナトリウム水溶液
中世りん酸塩pH標準液	例えば、JCSSのpH標準液		0.025 mol/kgりん酸二水素ナトリウム、 0.025 mol/kgりん酸水素ナトリウム水溶液
りん酸塩pH標準液	例えば、JCSSのpH標準液		0.008 695 mol/kgりん酸二水素ナトリウム、 0.030 43 mol/kgりん酸水素ナトリウム水溶液
ほう酸塩pH標準液	例えば、JCSSのpH標準液		0.01 mol/kg四ほう酸ナトリウム(ほう砂)水溶液
炭酸塩pH標準液	例えば、JCSSのpH標準液		0.025 mol/kg炭酸水素ナトリウム、 0.025 mol/kg炭酸ナトリウム水溶液
注記 mol/kgは、溶液 kg中の溶質の物質量を示す質量モル濃度である。			

40

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

“認証pH標準液の各温度におけるpH値の典型値” (参考)

表 4—認証 pH 標準液の各温度における pH 値の典型値 (参考)

温度 ℃	pH 値											
	しゅく酸塩		フタル酸塩		中性りん酸塩		りん酸塩		ほう酸塩		炭酸塩	
	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第1種	第2種	第2種	
0	1.666	1.67	4.003	4.00	6.984	6.98	7.534	7.53	9.464	9.46	10.32	
5	1.668	1.67	3.999	4.00	6.951	6.95	7.500	7.50	9.395	9.40	10.24	
10	1.670	1.67	3.998	4.00	6.923	6.92	7.472	7.47	9.332	9.33	10.18	
15	1.672	1.67	3.999	4.00	6.900	6.90	7.448	7.45	9.276	9.28	10.12	
20	1.675	1.68	4.002	4.00	6.881	6.88	7.429	7.43	9.225	9.22	10.06	
25	1.679	1.68	4.008	4.01	6.865	6.86	7.413	7.41	9.180	9.18	10.01	
30	1.683	1.68	4.015	4.02	6.853	6.85	7.400	7.40	9.139	9.14	9.97	
35	1.688	1.69	4.024	4.02	6.844	6.84	7.389	7.39	9.102	9.10	9.92	
38	1.691	1.69	4.030	4.03	6.840	6.84	7.384	7.38	9.081	9.08	—	
40	1.694	1.69	4.035	4.04	6.838	6.84	7.380	7.38	9.068	9.07	9.89	
45	1.700	1.70	4.047	4.05	6.834	6.83	7.373	7.37	9.038	9.04	9.86	
50	1.707	1.71	4.060	4.06	6.833	6.83	7.367	7.37	9.011	9.01	9.83	
55	1.715	1.72	4.075	4.08	6.834	6.83	—	—	8.985	8.98	—	
60	1.723	1.72	4.091	4.09	6.836	6.84	—	—	8.962	8.96	—	
70	1.743	1.74	4.126	4.13	6.845	6.84	—	—	8.921	8.92	—	
80	1.766	1.77	4.164	4.16	6.859	6.86	—	—	8.885	8.88	—	
90	1.792	1.79	4.205	4.20	6.877	6.88	—	—	8.850	8.85	—	
95	1.806	1.81	4.227	4.23	6.886	6.89	—	—	8.833	8.83	—	

注記 第1種は OIML recommendation (R054-e81) に記載の値であり、第2種はそれを少数点以下2桁に丸めたものである。

41

JIS Z 8802の規定項目の内容及び主な改正点(3)

pH標準液の各温度におけるpH値 (簡条7.2)

- ・表4の表題 “規格pH標準液の各温度におけるpH値” を “認証pH標準液の各温度におけるpH値の典型値” に変更した。また、参考とした。
- ・この表は “認証pH標準液” を定義する流れには合わないが、現場での指針を与えるという観点から、今回の改正では容認した。
- ・なお、第1種はOIMLの値であり、第2種はそれを丸めたものであることを注記として示した。IUPACのpHに関する勧告では、調製するだけではpH値を決定することはできないので、単に典型値を示している。この規格では、それらの典型値は本体には参考としても示さなかったが、解説に表を示した(解説表1参照)。

42

IUPACにおけるpHの典型値

解説表 1—IUPAC における一次標準としての pH 標準液の pH 値の典型値 ^{a)}

一次標準 の名称	温度 / °C										
	0	5	10	15	20	25	30	35	37	40	50
しゅう酸pH標準液 ^{b)}	—	1.67	1.67	1.67	1.68	1.68	1.68	—	1.69	1.69	1.71
フタル酸pH標準液	4.000	3.998	3.997	3.998	4.000	4.005	4.011	4.018	4.022	4.027	4.050
中性りん酸pH標準液	6.984	6.951	6.923	6.900	6.881	6.865	6.853	6.844	6.841	6.838	6.833
りん酸pH標準液	7.534	7.500	7.472	7.448	7.429	7.413	7.400	7.389	7.386	7.380	7.367
ほう酸pH標準液	9.464	9.395	9.332	9.276	9.225	9.180	9.139	9.102	9.088	9.068	9.011
炭酸pH標準液	10.317	10.245	10.179	10.118	10.062	10.012	9.966	9.926	9.910	9.889	9.828

注 ^{a)} IUPAC recommendations 2002, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 2169 (2002)による。
^{b)} IUPAC では二次標準として扱われている。

43

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

JIS Z 8802の規定項目の内容及び主な改正点(4)


調製pH標準液の調製方法（箇条7.3） — 最新の各試薬のJISに合わせて修正した。

- 各調製方法における原料の乾燥条件を個別に詳しく記載した。
- pH標準液の組成を質量モル濃度を基本として定めたことに合わせて、調製方法を見直した。
- しかし、利用者の便利のために、溶液は体積ベースで調製できるようにした。
- 各調製pH標準液の調製における体積は、25 °Cにおけるものとした。
- 試薬の秤り取り量は、海面に近い高度での秤量時の空気の浮力を補正しない天秤（密度8 g/cm³の分銅で校正したもの）の表示値とした。
- pH標準液のpH値は組成にそれほど敏感ではないので、厳密な浮力補正を行わずによいこととした。

中性りん酸塩調製pH標準液の例： あらかじめりん酸二水素カリウム（JIS K 9007に規定するpH標準液用）を105 °C ± 2 °Cで2時間、りん酸水素二ナトリウム（JIS K 9020に規定するpH標準液用）は110 °Cで2時間それぞれ加熱し、シリカゲルを入れたデシケーター中で放冷する。りん酸二水素カリウム3.390 gと、りん酸水素二ナトリウム3.536 gをとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ1 Lに移し入れ、水を標線まで加える。

44

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)


NMIJ National Metrology Institute of Japan

JIS Z 8802の規定項目の内容及び主な改正点(5)

pH標準液の保存方法 (箇条7.4)


- ・(保存方法の詳細は省略)
- ・調製pH標準液の保存期間についての情報を何らかの形で示せないかという意見が審議の過程であった。本体での言及はなし。
- ・[解説に記載]
 JCSSにおける特定標準液による特定二次標準液(pH標準液)の値付け周期が、

しゅう酸塩pH標準液	: 6月,
フタル酸塩pH標準液	: 6月,
中性りん酸塩pH標準液	: 6月,
りん酸塩pH標準液	: 6月,
ほう酸塩pH標準液	: 3月,
炭酸塩pH標準液	: 3月,

 となっていることが参考になる。
 ただし、これらは未開封の状態における安定性の一つの目安と理解すべき。

45

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)


NMIJ National Metrology Institute of Japan

JIS Z 8802の規定項目の内容及び主な改正点(6)

その他の改正点は省略。

懸案事項

- ・表3(調製pH標準液の各温度におけるpH値の典型値)は、歴史的に引き継いできた表であり、今回はそのまま残すことにしたが、次回以降の改正においてはその必要性を検討するのが望ましい。
- ・この規格のpH標準液は、旧規格と比べるとりん酸塩pH標準液を追加し、表2の6種類としたが、これらに限られる。今回は詳細な議論はしていないが、審議の中では、例えばpH7の標準液はどう考えるかという問題提起があった。pHの温度係数に関する考え方及び保存期間についても話題に上ったが、今後の課題である。
- ・規格調整分科会において、”この規格は、pH測定方法の規格であるにもかかわらず、pH測定器の製品規格と思われる項目(例えば、種類、性能など)がある”,との指摘を受けた。次回改正時、pH測定方法の規格としてふさわしい内容に改正するのが望ましい。

46

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

参考資料

- 1) OIML R 54: 1981 (<http://www.oiml.org/publications/R/R054-e81.pdf>).
- 2) IUPAC recommendations 2002, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 2169 (2002).
- 3) 大畑昌輝, 産総研計量標準報告, **3**, 657 (2005).
- 4) 日置昭治, 電気化学および工業物理化学, **78**, 678 (2010).
- 5) 日置昭治, 計測と制御 (SICE会誌), **49**, 11号, 814 (2010).
- 6) 日置昭治, 計測標準と計量管理, **60**, No.3, 32 (2010).
- 7) 大畑昌輝, マクシモフ イゴール, 日置昭治, 産総研TODAY, **11**, 2号, 4 (2011).

その他:

- 進歩総説: “pH計測法の最前線”, 野村聡、ぶんせき、8月号、468-475 (2011).
入門講座: “pHのはかりかた”, 野村聡、ぶんせき、9月号、518-526 (2011).

放射能分析用標準物質の開発

平井昭司
東京都市大学



2012年10月30日(火)
(一財)化学物質評価研究機構 本部



発表の内容

1. はじめに
2. 土壌試料採取と均質化
3. 均質性試験
4. 共同分析(試験所間比較)結果と認証

1-1 はじめに

東京電力福島第一原子力発電所事故発生

- 核分裂生成物の環境への飛散
 ^{131}I (8.0 d), ^{134}Cs (2.1 y), ^{137}Cs (30.2 y),
 ^{90}Sr (28.8y) など
- 食品・飲料水・**環境試料**中の放射能強度(Bq)・放射能濃度(Bq/kg)の定量



3

1-2 放射能分析

食品・**環境試料**中の**放射性核種**(^{134}Cs , ^{137}Cs)の測定

- * Ge検出器による γ 線スペクトロメトリー
- * NaI(Tl)検出器による γ 線スペクトロメトリー(スクリーニング検査)



一般食品

放射能分析の信頼性の確保が重要
⇒ 測定者自ら、維持・検証すること

4

食品中の放射性物質の新たな基準値

厚生労働省HPより抜粋

平成24年4月1日施行 放射性セシウムの新基準値 ※1



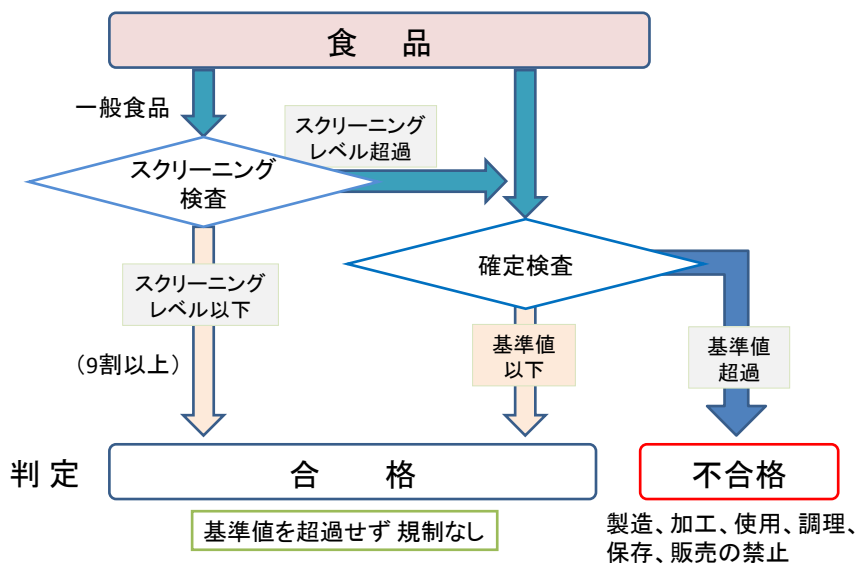
平成24年3月通知予定 食品中の放射性セシウムスクリーニング法の改正案 ※2

食品群	基準値 (Bq/kg)	スクリーニングレベル ※2	測定下限値 ※2
飲料水	10		
牛乳	50		
一般食品 ※1	100	基準値の1/2以上 (50 Bq/kg 以上)	基準値の1/4以下 (25 Bq/kg 以下)
乳児用食品	50		

※1 米、牛肉、大豆及びそれらの加工品には、経過措置が設定される。 5

食品中の放射性セシウムの検査の流れ

判定を伴う



6

スクリーニング法の考え方

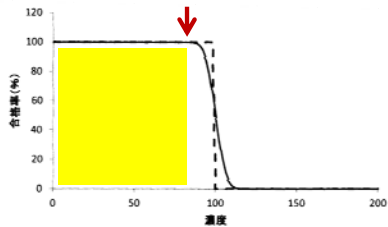


図1 検査のOC曲線

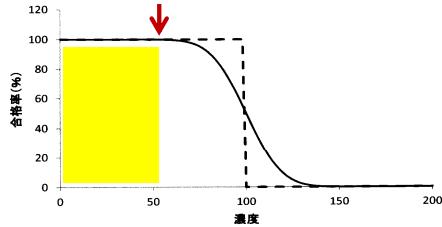


図2 精度が劣る測定に基づく検査性能

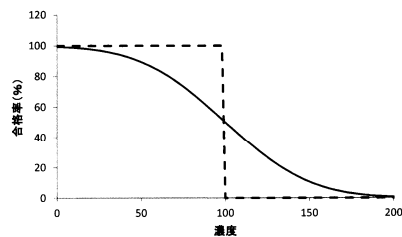


図3 非常に精度が劣る測定に基づく検査性能

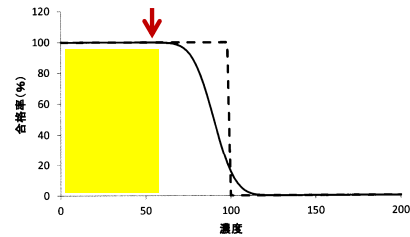


図4 正のバイアスを持つ測定による検査性能

1-3 放射能分析の信頼性確保

1. 測定方法

文部科学省放射能測定法

2. 装置の信号強度の目盛づけ→校正

放射能既知の標準線源による校正

点線源、体積線源の利用

3. 測定結果の妥当性検証

測定試料と組成が類似した放射能値既知の組成型認証標準物質の利用



日本アイソトープ協会製
標準体積線源

^{134}Cs ($T_{1/2}=2.06\text{ y}$) ^{137}Cs ($T_{1/2}=30.08\text{ y}$)

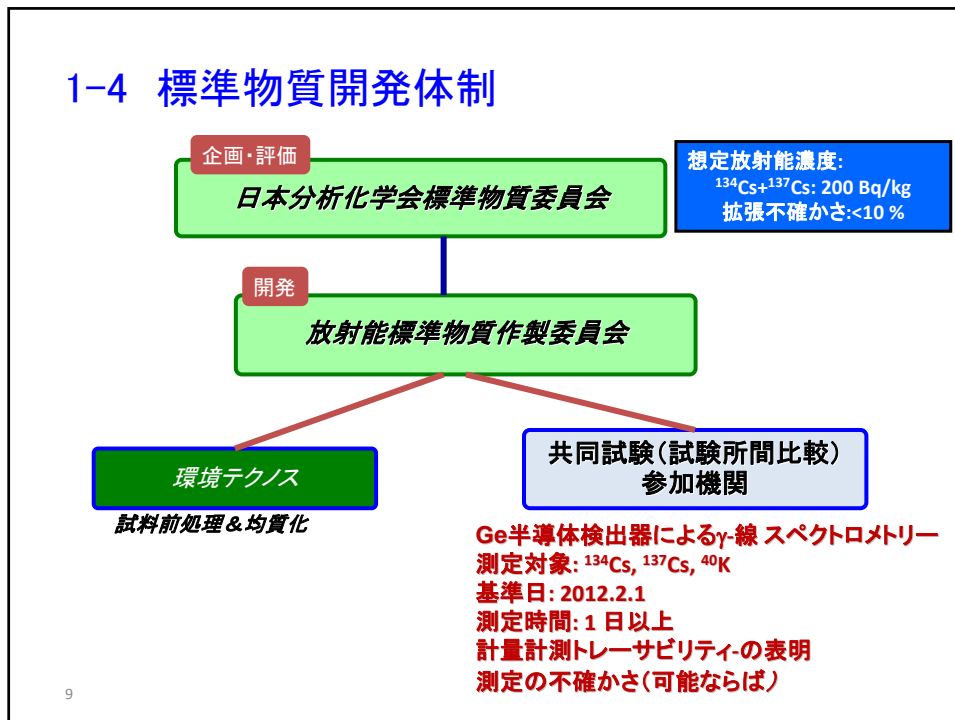
チェルノブイリ原発事故時の試料(1986.4.26)

→ ^{134}Cs は減衰

IAEA-444 → out of stock

日本分析化学会が土壌認証
標準物質を作製
(試験所間比較法)

1-4 標準物質開発体制



2-1 土壌試料の採取

@ 採取場所

関東地方の表層土壌
福島第一原子力発電所からの距離
(100 to 250 km)

@ 採取時期: 2011年夏

@ 土壌試料

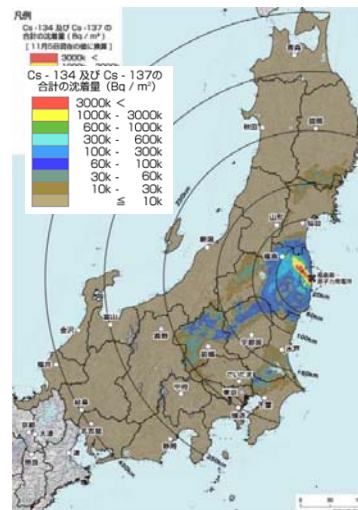
試料 A: 13 kg

$^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$: 200 Bq/kg

試料 B: 73 kg

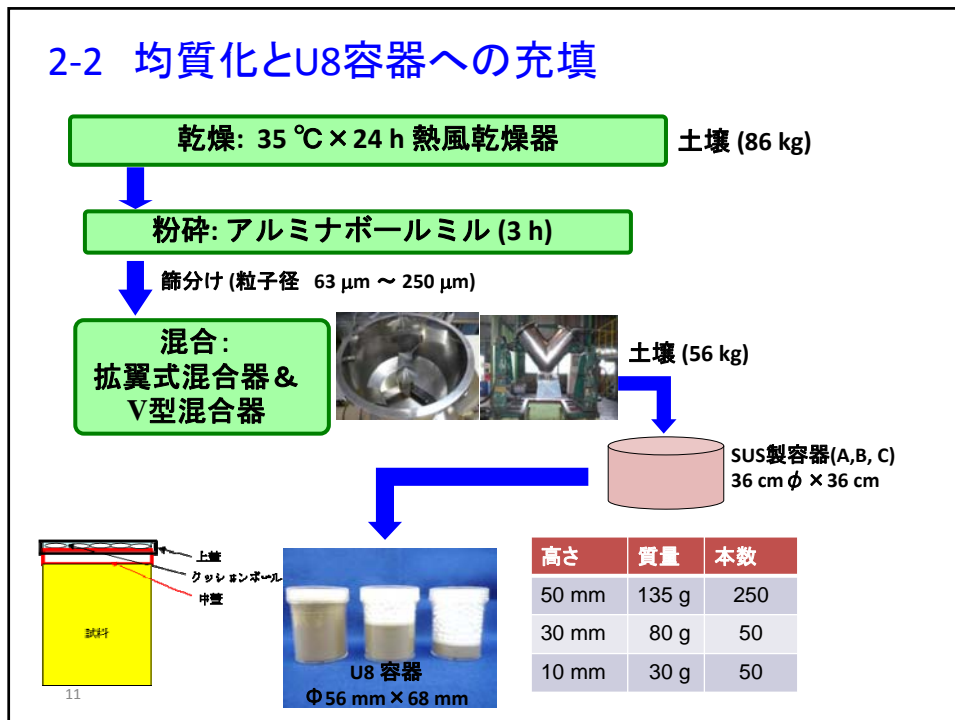
$^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$: 120 Bq/kg

↓
混合、均質化



http://radioactivity.mext.go.jp/ja/contents/5000/4901/24/1910_1216.pdf

2-2 均質化とU8容器への充填

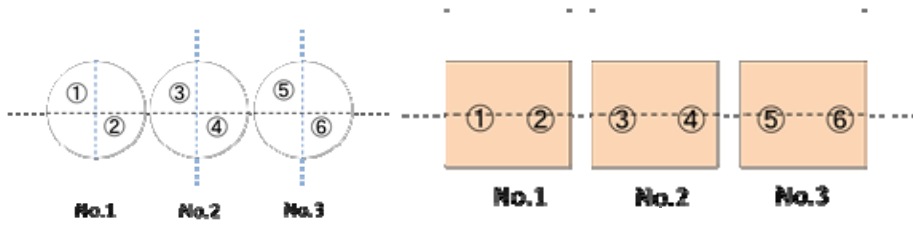


2-3 均質化した試料の含水率

試料 No.	(a) 乾燥前 試料量 g	(b) 乾燥後 試料量 g	減量 g	含水率 (%)
1-1	10.016	9.866	0.15	1.50
1-2	10.018	9.872	0.146	1.46
2-1	10.028	9.88	0.148	1.48
2-2	10.093	9.943	0.15	1.49
3-1	10.047	9.902	0.145	1.44
3-2	10.124	9.973	0.151	1.49
			平均値	1.48
			標準偏差	0.02
			RSD %	1.4%

底質調査方法(環境庁環水管127号;昭和63年):
 試料;約10g, 厚さ;10mm以下,
 105°C 2時間乾燥, デシケーター放冷 約40分

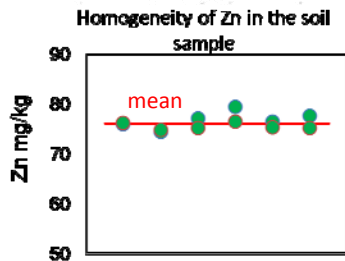
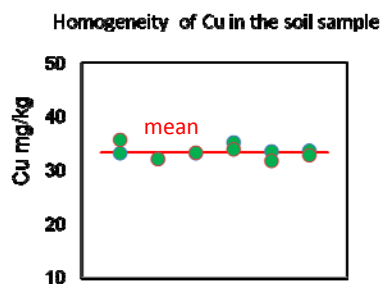
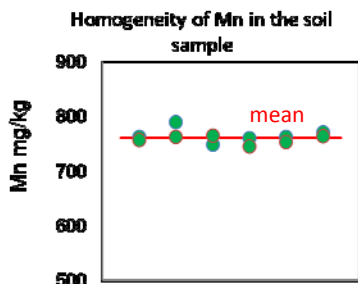
3-0 均質性試験のための採取箇所



3個の保管容器から均質性試験のために採取した箇所

左図: 保管容器を上から見た図 右図: 保管容器を横から見た図

3-1 均質性試験(Mn, Cu, Zn) ICP発光分光分析法による



分散分析結果 S_{bb} : 瓶間相対標準偏差

	Mean mg kg ⁻¹	S_{bb} (%)	u_{bb} (%)
Mn	761.1	0.47	0.77
Cu	33.3	1.90	1.61
Zn	76.1	0.74	0.92

供試料: 0.5 g. 測定: 島津製 ICPS-8100 ICP-OES.

3元素での平均: 1.04%

3-2 試料の充てん

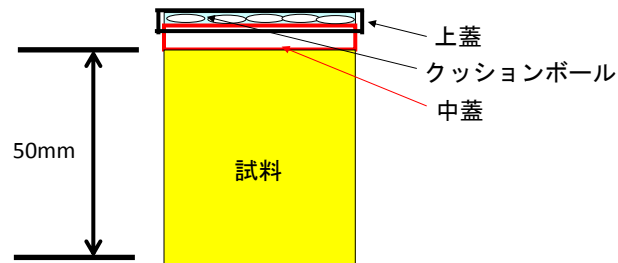
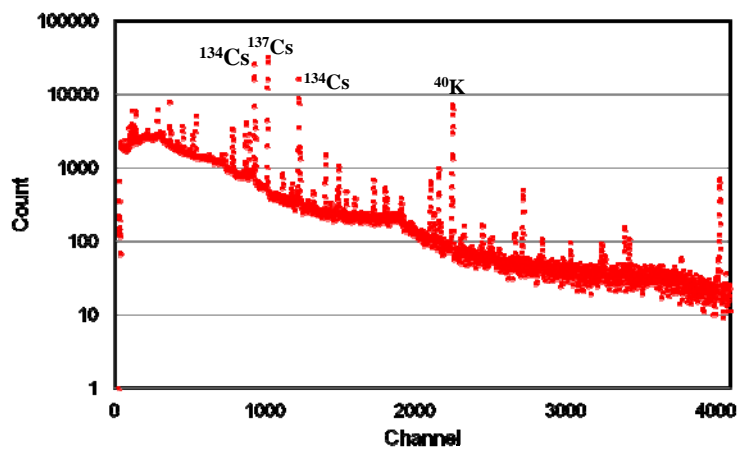


表3 充填した標準物質候補試料の瓶数

充填高さ (mm)	充填質量 (g)	瓶数 (本)	予備本数
50	135	250	5
30	80	50	
10	30	50	

3-3 均質化した土壌試料の γ 線スペクトル



Ge半導体検出器の型番: ORTEC GEM130225, 測定時間: 200 000 s (\approx 56 h)

3-4 均質性試験 (^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K)

表6 A試験所による均質性試験

試料番号	放射能 Cs-134 (Bq/kg)	計数誤差 (Bq/kg)	放射能 Cs-137 (Bq/kg)	計数誤差 (Bq/kg)	放射能 K-40 (Bq/kg)	計数誤差 (Bq/kg)
1-1-1	84.24	1.38	113.78	2.30	453.6	18.79
1-1-2	81.58	1.34	108.17	2.22	441.7	18.48
1-2-1	82.97	1.33	109.24	2.22	426.7	15.15
1-2-2	84.01	1.37	119.47	2.36	408.8	17.89
2-1-1	83.04	1.37	111.96	2.30	444.7	18.8
2-1-2	82.82	1.33	111.37	2.27	433.7	18.12
2-2-1	82.65	1.34	110.53	2.23	384.3	17.09
2-2-2	84.50	1.38	117.11	2.34	447.8	18.8
3-1-1	82.27	1.35	117.08	2.33	478.0	19.36
3-1-2	82.84	1.34	115.26	2.30	431.2	17.83
3-2-1	83.33	1.36	116.97	2.31	422.3	18.2
3-2-2	82.05	1.37	113.75	2.32	427.7	18.34
平均値	83.02	1.36	113.73	2.29	433.4	18.07
標準偏差	0.88		3.55		23.4	

4時間：測定
繰り返し：2回

一元配置分散分析
⇒ 瓶間均質性試験

3-4 均質性試験 (^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K)

一元配置分散分析 ⇒ 瓶間均質性試験

$$s_{bb}^2 = \frac{MS_{\text{among}} - MS_{\text{within}}}{n}$$

s_{bb} : 瓶間均質性標準偏差

MS_{among} : 瓶間平均平方和

MS_{within} : 繰り返し平均平方和

n : 繰り返し測定回数 (=2)

*** 測定方法の併行精度が不十分な場合**

$$\frac{MS_{\text{among}} - MS_{\text{within}}}{n} \leq u_{bb}^2 \leq s_{bb}^2 + \frac{s_r^2}{n}$$

u_{bb} : 試料間の均質性に関する標準不確かさ

s_r : 併行精度 $s_r^2 = MS_{\text{within}}$

左辺の式が負になることがある。このとき、不確かさの下限值として以下の併行精度の式を用いて評価することができる。

$$u_{bb}^* = \sqrt{\frac{MS_{\text{within}}}{n} \cdot \frac{2}{v_{MS_{\text{within}}}}} \quad v : \text{自由度} (=6)$$

$$u_{bb} = \begin{cases} \sqrt{s_{bb}^2 + \frac{s_r^2}{n}} & (s_{bb}^2 + \frac{s_r^2}{n} \geq u_{bb}^{*2} \text{ の場合}) \\ u_{bb}^* & (\text{上の場合以外}) \end{cases}$$

3-4 均質性試験 (^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K)

一元配置分散分析 ⇒ 瓶間均質性試験

表7 均質性試験の分散分析の結果

	Cs-134	Cs-137	K-40
s_{bb}	-0.6255 ^注	-1.971 ^注	-4.924 ^注
s_r	1.0641	4.015	23.87
$s_{bb}^2 + s_r^2 / n$	0.175	4.174	260.5
$\sqrt{s_{bb}^2 + s_r^2 / n}$	0.4183	2.043	16.14
u_{bb}^*	0.5718	2.157	12.82
u_{bb}	0.5718	2.157	16.14
u_{bb} (%)	0.69%	1.90%	3.71%

注 : (1)式の右辺が負の場合に、その絶対値の平方根に負号を付けて s_{bb} としている

$$s_{bb}^2 = \frac{MS_{\text{among}} - MS_{\text{within}}}{n}$$

数値の大きいほうを選択

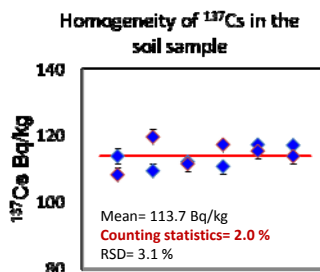
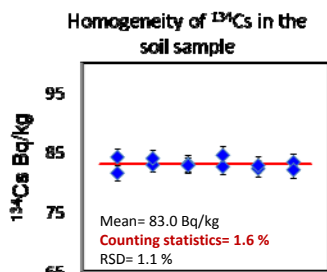
3-4 均質性試験 (^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K)

表8 B試験所による均質性試験

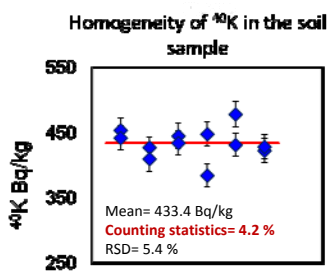
試料番号	放射能	計数誤差	放射能	計数誤差	放射能	計数誤差
	Cs-134 (Bq/kg)	(Bq/kg)	Cs-137 (Bq/kg)	(Bq/kg)	K-40 (Bq/kg)	(Bq/kg)
1-1-1	82.44	1.20	114.53	1.52	429.0	16.4
1-2-1	80.64	1.18	116.47	1.58	428.6	14.5
2-1-1	83.27	1.20	116.52	1.57	410.0	15.6
2-2-2	83.95	1.19	118.71	1.59	439.8	15.4
3-1-1	79.83	1.14	116.92	1.57	415.9	17.5
3-2-2	82.88	1.17	117.88	1.58	411.5	17.4
平均値	82.17	1.18	116.84	1.57	422.5	16.1
標準偏差	1.6		1.42		11.8	
RSD(%)	1.95%		1.22%		2.79%	
信頼限界 (%)	2.16%		1.35%		3.10%	
68.27%						

10~18時間:測定

3-4 均質性試験 (^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K)



^{134}Cs と ^{137}Cs は同位体弁別が起こらないと考え、両試験所での平均値の数値の大きい方を標準不確かさ1.6%とした。



分散分析結果 供試料: 135 g

	Lab -A (n=12)		Lab-B (n=6)	
	$u_{bb}(\%)$	$s(x)(\%)$	RSD (%)	68.3 % 信頼限界(%)
^{134}Cs	0.69	0.38	1.95	2.16
^{137}Cs	1.9	0.89	1.22	1.35
^{40}K	3.71	1.6	2.79	3.1

Appropriate s_{bb} values were not obtained. All s_{bb} values were negative. Reference date: 2012.2.1

21

4-1 認証値決定のための共同試験 (試験所間比較)参加機関

研究機関 (4)

放射線医学総合研究所, 産業技総合研究所,
日本原子力研究開発機構, 高エネルギー加速器研究機構

JCSS 登録校正機関 (2)

日本ラジオアイソトープ協会
日本分析センター

大学 (4)

京都大学原子炉実験所, 明治大学, 東京都市大学,
東京都市大学原子力研究所

試験所 (2)

NS 環境、環境総合テクノス

22

4-2 各機関の計量計測トレーサビリティ

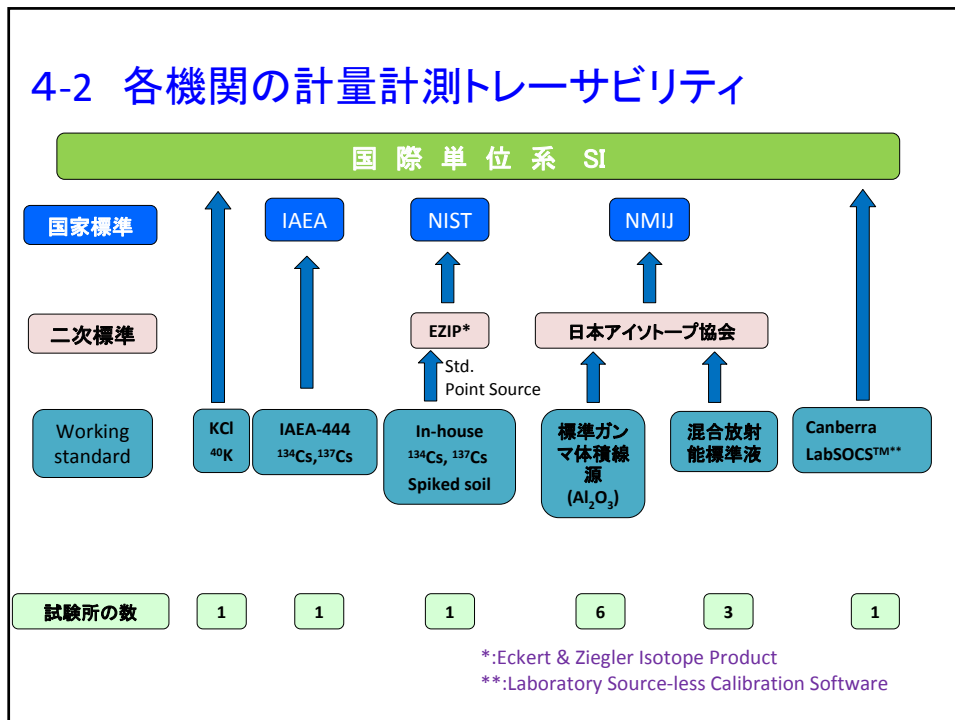


表2 参加試験所が用いた参照標準とその合成標準不確かさ

Lab 番号	参照標準	検出効率校正の標準不確かさ(%)
1	日本アイトープ協会製放射能標準ガンマ体積線源MX033U8PP	2.35 (該当エネルギー範囲で)
2	Cs-134, Cs-137:IAEA 444 K-40U8容器にKClを充填	2.86 (Cs-134) 2.04 (Cs-137) K-40については核データの不確かさと計数原理を合成 1.0 (K-40)
3	電離箱で校正した放射能標準液(塩酸酸性)で効率決定	電離箱による校正、検出効率と検出器安定性の不確かさを合成 K-40については内挿の不確かさも合成 1.16 (Cs-134) 1.34 (Cs-137) 1.67 (K-40)
4	エネルギー依存性 : AEA Technology plc QCD1 2956QB 測定資料形状依存性 : 日本アイトープ協会製 CS-050 9903	参照標準と校正式フィッティングの不確かさを合成 1.61
5	U8容器に9種を含む水溶液を充填した体積標準線源	体積標準線源として該当エネルギー範囲で1.0以下 ピーク効率の校正値として、 1.62 (Cs-134) 1.33 (Cs-137) 1.49 (K-40)
6	日本アイトープ協会製放射能標準ガンマ体積線源MX033U8PP	2.35 (該当エネルギー範囲で)
7	LabSOCs (Laboratory Sourceless Object Calibration Software) Canberra社製	4.3 (該当エネルギー範囲で)
8	日本アイトープ協会製放射能標準ガンマ体積線源MX033U8PP	2.35 (該当エネルギー範囲で)
10	日本アイトープ協会製放射能標準ガンマ体積線源MX033U8PP	2.35 (該当エネルギー範囲で)
11	日本アイトープ協会製放射能標準ガンマ体積線源MX033U8PP	2.5 (該当エネルギー範囲で)
12	日本アイトープ協会製放射能標準ガンマ体積線源MX033U8PP	2.35 (該当エネルギー範囲で)
14	Eu-152線源 (JAERI Eu427): 不確かさ4% (3σ) 混合核種γ線源 (DKD製 OF-ML-M-7601 S/N: 1390-40): 不確かさ2.9% (2σ) Cs-134あるいはCs-137を含む溶液をそれぞれ土壌と混合し、2つの線源 (Cs-134標準線源, Cs-137標準線源) を作製	ピーク効率の校正値として、 2.06 (Cs-134) 1.67 (Cs-137) 2.5 (K-40)

4-2 各機関の参照標準と検出効率校正の標準不確かさ

相対合成標準不確かさ

¹³⁴Cs: 2.42 %

¹³⁷Cs: 2.30 %

⁴⁰K: 2.32 %

不確かさの算出は、
核種ごとに報告された標準不確かさを
合成(二乗平均)して求めた。

4-3 共同試験(試験所間比較)結果

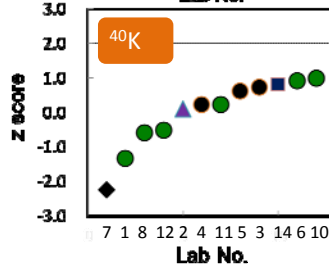
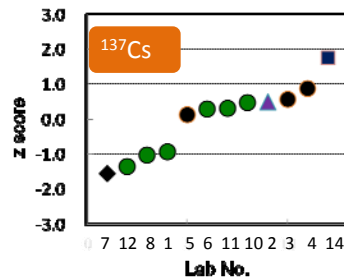
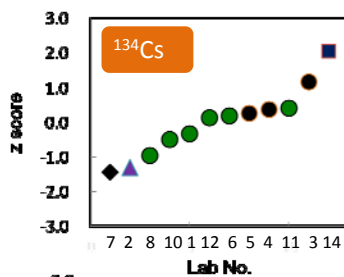
Lab	報告値 (Bq/kg) Cs-134	z score		報告値 (Bq/kg) Cs-137	z score		報告値 (Bq/kg) K-40	z score	
		Classic	Robust		Classic	Robust		Classic	Robust
1	83.7	-0.33	-0.66	110.3	-0.94	-1.13	376.1	-1.33	-1.64
2	79	-1.31	-2	118	0.49	0.18	398	0.1	-0.14
3	90.85	1.17	1.37	118.4	0.57	0.25	407.7	0.74	0.53
4	87	0.36	0.28	120	0.87	0.52	400	0.24	0
5	86.5	0.26	0.14	116	0.12	-0.16	406	0.63	0.41
6	86.2	0.19	0.05	116.9	0.29	-0.01	410.4	0.92	0.71
7	78.4	-1.44	-2.17	107	-1.55	-1.69	362	-2.25	-2.6
8	80.71	-0.96	-1.51	109.8	-1.03	-1.22	387.5	-0.58	-0.86
10	82.85	-0.51	-0.9	117.87	0.47	0.16	411.51	0.99	0.79
11	87.2	0.4	0.33	117	0.31	0.01	400	0.24	0
12	85.85	0.12	-0.05	108.1	-1.35	-1.51	388.6	-0.51	-0.78
14	95	2.04	2.56	124.8	1.76	1.34	409	0.82	0.62
データ数 <i>n</i>	12			12			12		
Average	85.3			115			396		

* 表中の数値は、報告されたそのままの数値である。

25

4-3 共同試験(試験所間比較)結果

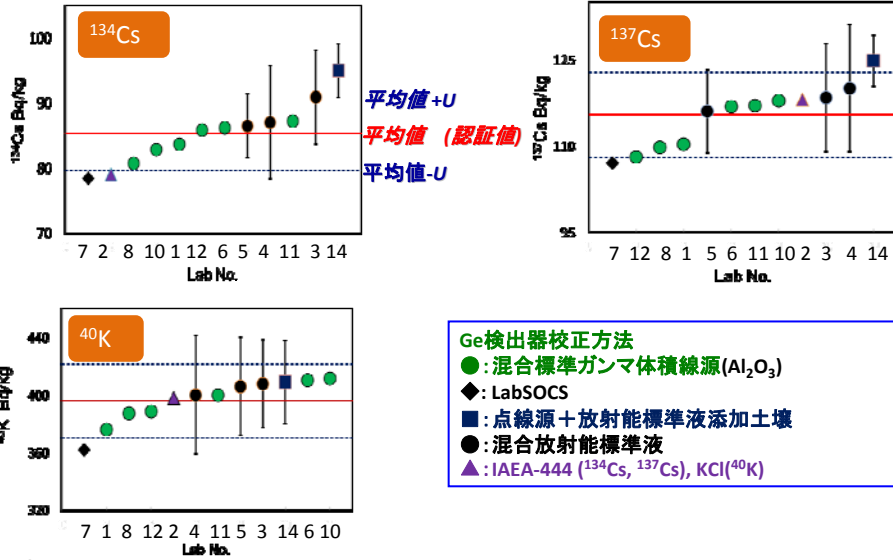
(zスコアプロット)



- Ge検出器校正方法
- : 混合標準ガンマ体積線源(Al_2O_3)
 - ◆: LabSOCS
 - : 点線源+放射能標準液添加土壤
 - : 混合放射能標準液
 - ▲: IAEA-444 (^{134}Cs , ^{137}Cs), $KCl(^{40}K)$

26

4-3 共同試験(試験所間比較)結果



27

4-3 共同試験(試験所間比較)結果のまとめ

表9 報告値およびzスコア

Lab	報告値 (Bq/kg)	z score		報告値 (Bq/kg)	z score		報告値 (Bq/kg)	z score	
	Cs-134	Classic	Robust	Cs-137	Classic	Robust	K-40	Classic	Robust
1	83.7	-0.33	-0.66	110.3	-0.94	-1.13	376.1	-1.33	-1.64
2	79	-1.31	-2	118	0.49	0.18	398	0.1	-0.14
3	90.85	1.17	1.37	118.4	0.57	0.25	407.7	0.74	0.53
4	87	0.36	0.28	120	0.87	0.52	400	0.24	0
5	86.5	0.26	0.14	116	0.12	-0.16	406	0.63	0.41
6	86.2	0.19	0.05	116.9	0.29	-0.01	410.4	0.92	0.71
7	78.4	-1.44	-2.17	107	-1.55	-1.69	362	-2.25	-2.6
8	80.71	-0.96	-1.51	109.8	-1.03	-1.22	387.5	-0.58	-0.86
10	82.85	-0.51	-0.9	117.87	0.47	0.16	411.51	0.99	0.79
11	87.2	0.4	0.33	117	0.31	0.01	400	0.24	0
12	85.85	0.12	-0.05	108.1	-1.35	-1.51	388.6	-0.51	-0.78
14	95	2.04	2.56	124.8	1.76	1.34	409	0.82	0.62
データ数 <i>p</i>	12			12			12		
Average	85.3	認証値		115	認証値		396	認証値	
SD	4.8	室間再現標準偏差		5	室間再現標準偏差		15	室間再現標準偏差	
RSD %	5.6			4.7			3.9		
RSD/√p	1.62			1.35			1.11		
Median	86			116.95			400		
NIQR	3.51			5.87			14.6		
RNIQR %	4.1			5			3.7		

表中の報告値は、報告されたそのままの数値である。

28

4-4 不確かさの要因

○: 不確かさを考慮する項目

●: 合成する不確かさ

(1) 測定試料の調製

- ・分析種の損失及び／又は汚染
- ・試料質量又は容量
- ・**試料の不均一性**(○, ●)
- ・前濃縮操作

(2) エネルギー及び検出効率校正

- ・測定時間内における機器の不安定性
- ・エネルギー校正
- ・**検出効率校正**(○, ●)

(3) 測定試料の測定

- ・試料と標準間の測定ジオメトリーの違い(○)
- ・偶発同時計数
- ・サム効果(真の加算同時計数)(○)
- ・不感時間の影響
- ・壊変時間(サンプリングから測定までの冷却期間及び測定期間)の影響
- ・**試料の自己吸収**(○, ●)
- ・ピーク面積計算
- ・壊変に伴う計数の統計(○)

(4) 核データ

- ・半減期による不確かさ
- ・ γ 線放出率による不確かさ

4-4 土壌標準物質の不確かさ

	不確かさ要因	Cs-134 (%)	Cs-137 (%)	K-40 (%)
標準不確かさ	均質性	1.6	1.6	1.6
	共同実験	1.62	1.35	1.11
	検出効率校正	2.42	2.30	2.32
	自己吸収補正	1.0	1.0	1.0
相対合成標準不確かさ		3.47	3.27	3.19
相対拡張不確かさ(k=2)		6.94	6.54	6.38
拡張不確かさ(k=2)		5.9 Bq/kg	8 Bq/kg	25 Bq/kg

校正線源に依存

4-5 放射能分析用土壌標準物質の認証値

K=2

CRM No.	核種	認証値 (Bq/kg)	±	拡張不確かさ (k=2) (Bq/kg)	室間再現標準 偏差 (SD) (Bq/kg)
JSAC 0471*	¹³⁴ Cs	85.3	±	5.9	4.8
JSAC 0472**	¹³⁷ Cs	115	±	8	5
JSAC 0473***	⁴⁰ K	396	±	25	15

基準日:2012年2月1日, JST 00:00:00

* : JSAC 0471 充填高さ50 mm

** : JSAC 0472 充填高さ30 mm

***: JSAC 0473 充填高さ10 mm



31

熱中性子による²³⁵Uの核分裂収率

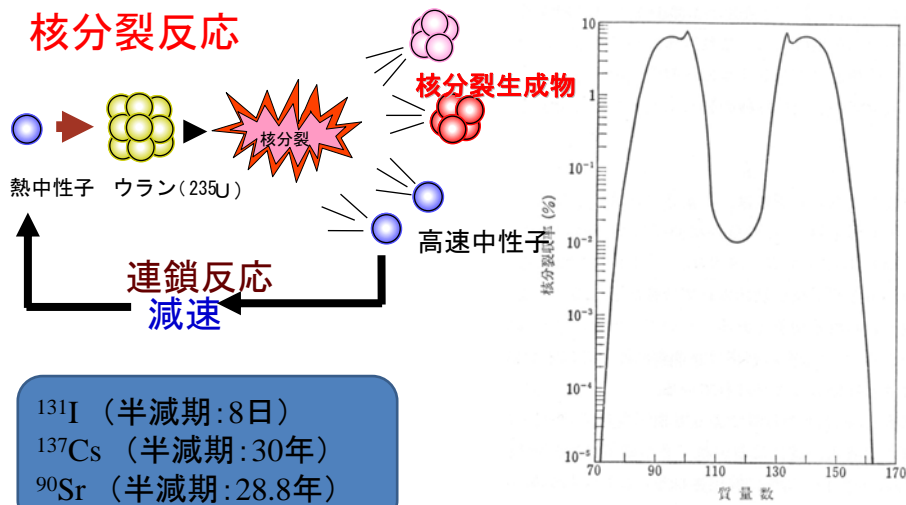


図 6.2 おそい中性子による²³⁵Uの核分裂生成物の収率

4-6 参考値 Sr-90、Pu同位体の共同分析結果

^{90}Sr ($T_{1/2}$:28.79年): β 線放出核種

^{238}Pu ($T_{1/2}$: 87.7 年): α 線放出核種

^{239}Pu ($T_{1/2}$: 24110 年): α 線放出核種

^{240}Pu ($T_{1/2}$: 6561 年): α 線放出核種

^{241}Pu ($T_{1/2}$: 14.290年) : β 線放出核種

定量するためには目的核種を化学的に分離精製した後、

^{90}Sr , ^{241}Pu : β 線計測、

^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu : α 線スペクトロメトリーあるいは質量分析計により測定

参加機関: (財)環境科学技術研究所、気象研究所、(財)日本分析センター、
日本原子力研究開発機構

35

4-6 参考値 Sr-90、Pu同位体の共同分析結果

核種	分析法	報告値	単位
^{90}Sr	化学分離/ 低バックグラウンド ガスフローカウンター	0.20 ±0.07	Bq/kg
^{90}Sr		0.40 ± 0.25	Bq/kg
$^{239+240}\text{Pu}$	陰イオン交換分離/ α 線スペクトロメトリー	0.0180 ±0.0044	Bq/kg
^{238}Pu		ND(0±0)	Bq/kg
^{239}Pu	抽出クロマトグラフィ/ ID-ICP-MS	0.0141 ±0.0003	Bq/kg
^{240}Pu		0.011 ±0.001	Bq/kg
$^{239+240}\text{Pu}$		0.025 ±0.001	Bq/kg
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		0.1804 ±0.0092	
$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	陰イオン交換分離/TIMS	<0.05	
$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		<0.003	
$^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$		<0.005	

参加機関: (財)環境科学技術研究所、気象研究所、(財)日本分析センター、
日本原子力研究開発機構

36

5. 放射能分析用標準物質:開発動向



JSAC 0731およびJSAC 0732
放射能分析用玄米認証標準物質(粒状)

^{134}Cs 放射能濃度: $141 \pm 9 \text{ Bq/kg}$ (SD: 6 Bq/kg)
 ^{137}Cs 放射能濃度: $210 \pm 13 \text{ Bq/kg}$ (SD: 10 Bq/kg)
 ^{40}K 放射能濃度: $75 \pm 7 \text{ Bq/kg}$ (SD: 9 Bq/kg)
拡張不確かさ($k=2$) SD: 室間再現標準偏差



産総研:
NMIJ CRM 7541-a 玄米(放射性セシウム分析用)

^{134}Cs 放射能濃度: $33.6 \pm 2.6 \text{ Bq/kg}$
 ^{137}Cs 放射能濃度: $51.8 \pm 4.6 \text{ Bq/kg}$

◎今後の開発予定:大豆(粉状)、牛肉(フレーク状・乾燥)

編集後記

会報第63号をお届けいたします。

立冬も過ぎ、朝夕の冷え込みが徐々に厳しさを増している今日この頃ですが皆様いかがお過ごしでしょうか。

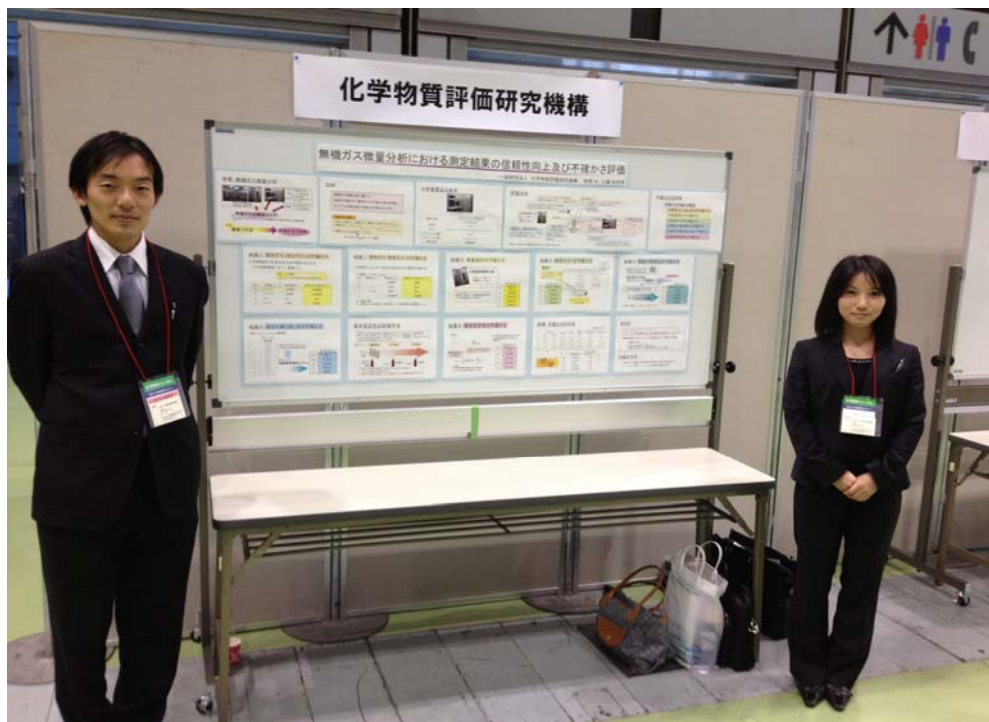
本号では先日開催されました講演会の資料を掲載いたしました。聴講できなかった会員の皆様にもご覧いただき情報の共有ができれば幸いに思います。

また、11月9日には計測標準フォーラム主催の第10回講演会が大田区産業プラザPiOにて開催されました。今回は、前回に比べ若干参加者が減少したようですが計測分野の専門家が多く参加しており、標準物質協議会も参加団体であること

から最新情報を得る場として皆様の活用をお願いいたします。第一会場で行われた計測標準フォーラム参加機関による研究開発、機関紹介に関するポスター発表では化学物質評価研究機構の化学標準部から「無機ガス微量分析における測定結果の信頼性向上及び不確かさ評価」と題して発表いたしました。今後、会員の皆様からの積極的な関与を期待したいと思います。

【平成24年秋の勲章】

本会会長であり元工業技術院物質工学工業技術研究所長の久保田 正明様が平成24年秋の叙勲にて瑞宝中綬章を受章いたしました。会員一同心よりお慶び申し上げたいと思います。



計測標準フォーラム会場にて

〒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
