

会 報

2009・9
第 55 号

Japan Association of Reference Materials

目 次

1. 社団法人日本分析化学会の標準物質.....	1
2. 国連ユネスコ政府間海洋学委員会総会における Study Group on Nutrient Standards 採択への道（海洋分野の標準物質その2）..	10
3. ISO Guide 43 に基づく技能試験の現状.....	16
4. 平成 21 年度標準物質協議会通常総会報告.....	18
5. 平成 21 年度標準物質協議会講演会開催のご案内.....	19
6. 編集後記.....	20

日本分析化学会の標準物質

社団法人日本分析化学会
標準物質委員会 小野昭紘

1. はじめに

社団法人日本分析化学会は、1993 年から標準物質の開発に着手して以来、継続して各種標準物質の開発を行っている。現在、表 1 に示すような環境、材料、食品の各分析分野の 26 種類の標準物質を開発して供給している。本会の標準物質開発の基本方針は、その目的を分析値の信頼性を確保してさらに高めることにあるが、国家機関や各学協会により供給されていないか遅れているもので分析試験機関などからの要求が高い組成型標準物質を優先的に開発対象にしている。標準物質の開発は、ISO GUIDE 34 に基づく本会標準物質生産品質マニュアルに従い、標準物質委員会が企画をはじめとする運営を行い、標準物質分類ごとに組織する標準物質作製委員会が具体的な作製作業を分担するシステムによっている。認証値および不確かさの決定は、本会が実施する各種分析技能試験などで優秀な実績をもつ経験豊富な 20 前後の試験機関が参加する共同実験方式で行

い、標準物質委員会が認証している。

以下、これらの標準物質の概要を紹介する。

各標準物質の作製方法、分析方法、統計処理などの詳細については、各標準物質の認証書、開発成果報告書および学会投稿論文を参照いただきたい。各標準物質開発における論文などの内容を 2008 年に総括的にまとめた総合論文¹⁾が参考になる。

2. 環境分析分野標準物質

2. 1 WEEE/RoHS 規制対応標準物質

産業界で関心を集めている欧州連合（EU）の WEEE（Waste Electrical and Electronic Equipment）指令と RoHS（Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances and Electric Equipment）指令など有害物質規制に対応する認証標準物質として開発を行った。これらの指令は、家電を構成する材料や部品に含まれる有害物質として Pb, Cd, Cr(VI), Hg および臭素系難燃剤成分の含有率を規制する

表 1 日本分析化学会の標準物質

分類	No	標準物質の名称	製品番号
環境-	1	有害金属成分化学分析用 プラスチック認証標準物質 (Pb,Cd,Cr,Hg)	JSAC 0601-3, JSAC 0602-3
	2	有害金属成分蛍光 X 線分析用 プラスチック認証標準物質 (Pb,Cd,Cr)	JSAC 0611～JSAC 0615
	3	水銀成分蛍光 X 線分析用 プラスチック認証標準物質 (Hg 専用)	JSAC 0621～JSAC 0625
	4	有害金属成分蛍光 X 線分析用 プラスチック認証標準物質 (Pb,Cd,Cr,Hg)	JSAC 0631, JSAC 0632
	5	ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDEs)成分化学分析用 プラスチック認証標準物質	JSAC 0641, JSAC 0642
	6	臭素成分蛍光 X 線分析用 プラスチック認証標準物質 (Br 専用)	JSAC 0651～JSAC 0655
	7	金属成分分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0401, JSAC 0411
	8	無機成分分析用 土壌認証標準物質 (全量分析および1モル塩酸含有量試験対応)	JSAC 0402, JSAC 0403
	9	有害金属成分分析用 汚染土壌認証標準物質	JSAC 0461～JSAC 0466
	10	無機成分分析用 河川水認証標準物質	JSAC 0301-3, JSAC 0302-3
	11	農薬成分分析用 土壌認証標準物質(シマジン, ディルドリン)	JSAC 0441, JSAC 0442
	12	無機成分分析用 石炭灰認証標準物質	JSAC 0521, JSAC 0522
	13	ダイオキシン類分析用 フライアッシュ認証標準物質	JSAC 0501, JSAC 0502
	14	ダイオキシン類分析用 焼却炉ばいじん認証標準物質	JSAC 0511, JSAC 0512
	15	ダイオキシン類分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0421, JSAC 0422
	16	ダイオキシン類・PCB 同族体分析用 河川底質認証標準物質	JSAC 0431, JSAC 0432
	17	ダイオキシン類・PCB 同族体分析用 海域底質認証標準物質	JSAC 0451, JSAC 0452
	18	ダイオキシン類分析用 排水認証標準物質	JSAC 0311
	19	ダイオキシン類分析用 模擬排水認証標準物質	JSAC 0321
材料-	1	微量酸素分析用 鉄鋼認証標準物質	JSAC 0111
	2	微量金属成分分析用 アルミニウム認証標準物質	JSAC 0121-B, JSAC 0121-C
	3	金属成分蛍光 X 線分析用 鉛フリーはんだ認証標準物質	JSAC 0131～JSAC 0134
	4	LSI 分析用 二酸化ケイ素認証標準物質	JAC 0011～JAC 0013
	5	LSI 分析用 高純度アルミニウム認証標準物質	JAC 0021～JAC 0023
食品-	1	栄養成分等分析用 粉乳標準物質	JSAC PT 0711
	2	栄養成分等分析用 魚肉ソーセージ標準物質	JSAC PT 0721

ものであり、規制対象成分含有率を認証したプラスチック標準物質が必要となった。プラスチックの材料にはポリエステルを用いたが、これは標準物質原料を液体として調製でき、均質性の確保と調製の容易さ、また作製コストが低いことから選定した。ポリエステル基材に規制対象金属の有機化合物を溶解したトルエン溶液を加えて十分にかき混ぜて均質にして固化させる作製方法である。標準物質の形状は、化学分析用のチップ状のものと蛍光 X 線分析用のディスク状のものを作製した。Cr については、Cr(VI)が規制対象であるが、Cr(VI)の認証値を

決定する化学分析法に難点があることから Cr(III)化合物を添加して調製し、全 Cr 含有率を認証した。

2. 1. 1 有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr, Hg) [JSAC 0601-3, JSAC 0602-3 (チップ状, 50g 瓶入り)]

WEEE/RoHS 規制対象成分の化学分析用の標準物質として開発した。プラスチックの材質はポリエステルで、形状は 0.5～1mm 径に破碎したチップ状である。

認証成分は、Pb, Cd, 全 Cr および Hg の 4 成分である。JSAC 0601-3 の認証値は、Pb : 12.1 μ g/g, Cd : 5.0ng/g, Cr : 11.3 μ g/g, Hg : 1.30 μ g/g で、JSAC 0602-3 の認証値は、Pb : 112.0 μ g/g, Cd : 50.4 μ g/g, Cr : 112.6 μ g/g, Hg : 12.1 μ g/g である。20 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会(標準物質委員会の前身)が認証した。プラスチック成型品等に含まれるこれらの金属成分の化学分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに用いる。

2. 1. 2 ポリ臭化ジフェニルエーテル成分(PBDEs) 化学分析用プラスチック認証標準物質 [JSAC 0641, JSAC 0642 (粉末状, 25 g 瓶入り 2 本組)]

WEEE/RoHS 規制の対象となる臭素系難燃剤の PBDEs の 7 成分と全 Br を化学分析するときに用いる認証標準物質である。PBDEs 成分を認証したプラスチック標準物質の供給はまだ少ない。材質はポリエステル樹脂で、0.15mm 以下の粉末状であり、認証成分と目標含有率は以下のとおりである。JSAC 0641 では、Deca : 27.2 μ g/g, Nona : 21.1 μ g/g, Octa : 46.9 μ g/g, Hepta : 60.0 μ g/g, Hexa : 16.4 μ g/g, Penta : 28.2 μ g/g, Tetra : 18.7 μ g/g の BDE (7 成分) と全 Br : 170 μ g/g。JSAC 0642 では、Deca : 137 μ g/g, Nona : 113 μ g/g, Octa : 287 μ g/g, Hepta : 361 μ g/g, Hexa : 75 μ g/g の BDE (5 成分) と全 Br : 792 μ g/g。17 試験機関が参加した共同実験で得られた分析値を基に本学会標準物質委員会が認証した。プラスチック成型品等に含まれる PBDEs 成分の化学分析にあたり、分析試料と本標準物質とを併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して妥当性を判断するときなどに有用である。



JSAC 0641, JSAC 0642

2. 1. 3 有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr)

[JSAC 0611~JSAC 0615 (ディスク状, 5 枚箱入り)]

JSAC 0611~JSAC 0615 のセットは蛍光 X 線分析用として繰り返し使用することを目的としており、対象成分は Pb, Cd および Cr で、X 線照射条件により濃度低下が起こるおそれのある Hg は添加していない。表面を平滑に研磨仕上げした直径 40 mm, 厚さ 4.0mm のポリエステル樹脂製のディスク 5 枚が 1 組となっている。認証値は、JSAC 0611 はブランク用で各元素とも 1 μ g/g 未満、JSAC 0612 は Pb : 26.1 μ g/g, Cd : 4.5 μ g/g, Cr : 25.5 μ g/g で、JSAC 0613 はその約 2 倍、JSAC 0614 は約 4 倍、最高含有率の JSAC 0615 は Pb : 202.2 μ g/g, Cd : 43.4 μ g/g, Cr : 212.8 μ g/g である。21 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。プラスチック成型品等に含まれる各成分を蛍光 X 線で分析する際の検量線の作成などに用いる。



JSAC 0611~JSAC 0615

2. 1. 4 水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Hg 専用)

[JSAC 0621~JSAC 0625 (ディスク状, 5 枚箱入り)]

この標準物質は、Hg 含有率を 5 水準で認証したポリエステル樹脂製の蛍光 X 線分析用標準物質である。直径 40mm, 厚さ 4.0mm のディスク状が 5 枚セットとなっている。Hg の認証値はそれぞれ、JSAC 0621 はブランク用で 1 μ g/g 未満、JSAC 0622 は 10.0 μ g/g, JSAC 0623 は 49.0 μ g/g, JSAC 0624 は 121.1 μ g/g, JSAC 0625 は 244.4 μ g/g となっている。15 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会標準物質委員会が認証した。本標準物質は、プラスチック成型品等に含まれる Hg を

蛍光 X 線で分析する際、検量線の作成、あるいは分析試料と併行して分析して得られた分析値を認証値と比較し、Hg 分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。

2. 1. 5 有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr, Hg) [JSAC 0631, JSAC 0632 (ディスク状, 2 枚箱入り)]

ポリエステル樹脂製で、直径 40mm、厚さ 4.0mm で表面を平滑に研磨仕上げたディスク 2 枚 1 組となっている。JSAC 0631 および JSAC 0632 のセットは蛍光 X 線分析用として繰り返し使用することを目的としており、対象成分は Pb, Cd, Cr および Hg である。認証値は、JSAC 0631 では Pb: 24.5 µg/g, Cd: 22.5 µg/g, Cr: 25.8 µg/g, Hg: 19.7 µg/g で、JSAC 0632 では Pb: 92.9 µg/g, Cd: 46.1 µg/g, Cr: 93.3 µg/g, Hg: 59.4 µg/g である。24 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会標準物質委員会が認証した。プラスチック成型品などに含まれる有害金属成分を蛍光 X 線で分析する際に、本標準物質も併行して分析し得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに用いる。

2. 1. 6 臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Br 専用) [JSAC 0651 ~ JSAC 0655 (ディスク状, 5 枚箱入り)]

この標準物質はプラスチック中の Br の蛍光 X 線分析として繰り返し使用することを目的に開発した。ポリエステル樹脂製で、直径 40 mm、厚さ 4.0mm で表面を平滑に研磨仕上げたディスク 5 枚 1 組となっている。全 Br の含有率の認証値は、空試験用 JSAC 0651 の 1 µg/g 未満から JSAC 0652 の 105.8 µg/g, JSAC 0653 の 292.6 µg/g, JSAC 0654 の 595 µg/g および JSAC 0655 の 993 µg/g と段階的に変えてある。24 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会標準物質委員会が認証した。プラスチック成型品などに含まれる臭素成分を蛍光 X 線で分析する際に、検量線作成用に、また本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに用いる。

2. 2 土壌分析対応標準物質

土壌中に含有される金属や無機成分、あるいは農薬成分の含有率を認証した標準物質の開発を行った。基本的には含有成分の全量分析値

を認証目的としたが、土壌汚染対策法などに関係して中性溶液による溶出試験や 1 mol/L 塩酸を用いる含有量試験などによる認証も分析現場からの要請から対象とした。

2. 2. 1 金属成分分析用土壌認証標準物質 (全量分析および環境省告示 H10 年 21 号対応) [JSAC 0401, JSAC 0411 (粉末状, 50 g 瓶入り)]

褐色森林土および火山灰土壌に含まれる Cd, Pb, Cr, As, Se, Be, Cu, Zn, Ni, Mn および V の 11 成分の含有率を認証した標準物質である。各成分の全量分析値と、平成 10 年環境庁告示第 21 号溶出試験値を認証した。JSAC 0401 は褐色森林土に各成分を添加し、含浸、焼成して調製したもので、例えば Cd: 4.25 mg/kg (全量), 0.20 mg/L (21 号) のように各成分の分析値は比較的高くなっている。一方、JSAC 0411 は成分無添加の清浄な火山灰土壌で、例えば Cd: 0.274 mg/kg (全量), 0.001 mg/L (21 号) のように各成分の分析値は低くなっている。27 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。

2. 2. 2 無機成分分析用土壌認証標準物質 (全量分析および環境省告示 H15 年 19 号対応) [JSAC 0402, JSAC 0403 (粉末状, 50 g 瓶入り)]

この標準物質は、上記の JSAC 0401 に比べ高い濃度になるように褐色森林土に無機成分を添加調製した 2 種類のものである。土壌中の Cd, Pb, As, 全 Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F の 13 成分の全量分析値と平成 15 年環境省告示第 19 号 (1 mol/L 塩酸含有量調査法) によって分析した土壌中の Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B の 7 成分の 19 号分析値をそれぞれ認証した。例えば、JSAC 0402 では Cd: 18.5mg/kg (全量), 17.3mg/kg (19 号), Pb: 45.2mg/kg (全量), 32.3 g/kg (19 号), JSAC 0403 では Cd: 183mg/kg (全量), 178mg/kg (19 号), Pb: 224mg/kg (全量), 197mg/kg (19 号) である。17 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。土壌に含まれる無機成分の全量分析又は環境省告示第 19 号で分析する場合に、分析対象の土壌試料と本標準物質とを併行して分析してその値を認証値と比較することにより試料の分析値の妥当性を判断するのに有用である。



JSAC 0402, JSAC 0403

2. 2. 3 有害金属成分分析用汚染土壌認証標準物質 [JSAC 0461(低濃度)～JSAC 0466(高濃度) (粉末状, 25g 瓶入り 6 本組)]

工場跡地の再開発, 土壌汚染調査などで土壌中の有害成分の分析が重要になっている。この標準物質は, 上記の JSAC 0402, JSAC 0403 に比べ更に高い濃度になるように褐色森林土に Cd, Pb, As, Cr, Se, Hg の 6 成分の濃度を変えて添加調製した 6 種類のものである。例えば, 認証値の例として, **Cd** では, **JSAC 0461** (低濃度) の 0.30 mg/kg から, 74.2 mg/kg, 146.8 mg/kg, 301.0 mg/kg, 607.4 mg/kg, **JSAC 0466** (高濃度) の 1199 mg/kg で, **Hg** では, **JSAC 0461** (低濃度) の 0.075 mg/kg, 7.27 mg/kg, 14.76 mg/kg, 28.6 mg/kg, 57.8 mg/kg, **JSAC 0466** (高濃度) の 113.5 mg/kg などとなっている。22 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会標準物質委員会が認証した。土壌中の有害成分を分析する際の検量線作成用に, また本標準物質も併行して分析し, 得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。標準物質の形態は, 平均粒径が 4 μm 以下の微細な粉体で, 蛍光 X 線分析に適用することも可能です。



JSAC 0461～JSAC0463

2. 2. 4 農薬成分分析用土壌認証標準物質 (シマジン, ディルドリン全量分析および溶出試験対応) [JSAC 0441(シマジン—高濃度), JSAC 0442(シマジン—低濃度) (粉末状, 60 g 瓶入り)]

農地および農地跡から採取した土壌中の残留農薬として, 窒素系のシマジンと塩素系のディルドリンについてはその全量分析値を, また, シマジンについては溶出濃度 (H13 年環境庁告示 16 号) を認証した土壌標準物質である。シマジンは土壌環境基準 (溶出濃度) が定められているが, ディルドリンは現在環境基準の項目にない。しかし, 残留性が高く今日でも残留が観測されているため認証対象とした。認証値は, **JSAC 0441** ではシマジンは 92ng/g, 溶出濃度は 4.96ng/L, ディルドリンは 76ng/g, また **JSAC 0442** では, シマジンは 28.2ng/g, 溶出濃度は 1.33ng/L, ディルドリンは 221ng/g である。この分野で経験の深い 22 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。

2. 3 石炭灰および河川水

資源の活用のためおよび環境管理のために石炭灰と河川水の認証標準物質の開発を行った。石炭灰は, 火力発電所などで石炭を燃焼した際に生産されるが, セメント用骨材など各種用途に活用されている。今後, その資源の有効活用に伴って品質管理に標準物質が重要となる。また, 河川水は飲料水などとして利用されるが, 水質環境基準及び水道水質基準測定等に対応した標準物質が必要である。

2. 3. 1 無機成分分析用石炭灰認証標準物質 [JSAC 0521, JSAC 0522 (粉末状, 50g 瓶入り, 2 本組)]

この標準物質は, 国内炭灰および外国炭灰の 2 種類からなり, 主要成分として Si, Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, P, Sr, Ti, C, S の 12 成分並びに微量成分の As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn の 15 成分および強熱減量 (LOI) の含有率を認証したものである。例えば, 認証値の例として, **JSAC 0522** の代表的な成分含有率として, Si : 27.76 質量分率%, Al : 15.20 質量分率% および Fe 2.92 質量分率%, As : 55.2 mg/kg, Be : 10.4 mg/kg, Cd : 0.98 mg/kg, Pb : 98.1 mg/kg, Zn : 303 mg/kg で, **JSAC 0521** は JSAC 0522 に比べて微量成分の含有率が低い傾向にある。21 試験機関が参加した共同実験

で得られた分析値を基に本学会標準物質委員会が認証した。石炭灰試料中の無機成分の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。標準物質の形態は106 μ m以下の微細な粉体である。



JSAC 0521, JSAC 0522

2. 3. 2 無機成分分析用河川水認証標準物質 [JSAC 03013, JSAC 03023 (500 mL ふっ素樹脂製瓶入り, 2本組)]

この河川水認証標準物質は、河川水や類似したマトリックスをもつ水の無機成分分析における分析値の信頼性向上を目的に開発した。JSAC 0301-3 は、各成分を添加していない清浄な河川水から調製したものである。JSAC 0302-3 は、河川水に水質環境基準値の1/10程度の濃度となるようにPb, Cr, Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U (以上 ng/L レベル) と K, Na, Mg, Ca (以上 mg/L レベル) とを添加したものである。各成分の認証値の一例は、JSAC 0301-3 では Cr : 0.16 ng/L, As : 0.20 ng/L, Cu : 0.37 ng/L で、JSAC 0302-3 では Pb : 9.9 ng/L, Cr : 10.0 ng/L, Cd : 1.00 ng/L, Se : 5.0 ng/L, As : 5.2 ng/L, Cu : 9.9 ng/L などである。19 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。

2. 4 ダイオキシン類およびPCB同族体成分分析対応標準物質

フライアッシュ、土壌、底質、排水などを対象としたダイオキシン類成分、および底質を対象にしたPCB同族体成分の標準物質を開発した。フライアッシュは都市ゴミ焼却炉から、土壌、底質、排水などはそれぞれ汚染された対象物質を採取して調製した。模擬排水についてはダイオキシン類成分の濃度を任意に調製する目的から汚染されたフライアッシュを微粉

際して水中に分散させて調製した。ダイオキシン類成分は、水中にはほとんど溶解しないためにこの種の組成型標準物質は見あたらないが、浮遊粒子状物質(SS)などにダイオキシン類成分を吸着させて存在させることで調製することに成功した。しかし、排水および模擬排水の標準物質については、3Lの容器中の標準物質を分取などせずに一度にすべてを用いることが必要になる。

2. 4. 1 ダイオキシン類分析用フライアッシュ認証標準物質

[JSAC 0501 (高濃度), JSAC 0502 (低濃度) (粉末状, 50g 瓶入り)]

この標準物質は、都市ゴミ焼却炉の排煙集塵装置で捕集したフライアッシュ中のダイオキシン類成分の含有率を認証したものである。認証成分は、① 2,3,7,8 位が塩素置換された四ないし八塩素化ジベンゾパラジオキシン(PCDDs)及びそのジベンゾフラン(PCDFs)の異性体17種、並びにPCDDs, PCDFsの同族体10種、②ダイオキシン様PCBs(DLPCBs)の異性体12種、③ダイオキシン類合計である。認証値はTEQ換算値で示すと、高濃度のJSAC 0501では、①のPCDDsおよびPCDFsの異性体17種の合計は2.40 ng/g、②のLPCBs12種異性体合計は0.0283 ng/g、③のダイオキシン類合計は2.43 ng/gである。一方、低濃度のJSAC 0502では、それぞれ① 0.860 ng/g、② 0.0195 ng/g、③ 0.879 ng/gである。19試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。この標準物質はフライアッシュなどのダイオキシン類の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。



JSAC 0501, JSAC 0502

2. 4. 2 ダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん認証標準物質 [JSAC 0511, JSAC 0512 (粉末状, 60g 瓶入り)]

この標準物質は、木くずを主とするごみ焼却炉から捕集したばいじん中のダイオキシン類すなわち、① PCDDs および PCDFs の異性体並びに同族体、② DLPCBs 異性体、③ ダイオキシン類合計の成分含有率を認証したものである。JSAC 0511 は、石灰・活性炭吹き込み処理排ガス中のばいじんをバグフィルターで捕集したもの、JSAC 0512 は同じ焼却炉の燃焼室直下のボトムアッシュである。認証値は TEQ 換算値で示すと、JSAC 0511 では、① PCDDs および PCDFs の異性体 17 種合計は 714 pg/g、② DLPCBs 12 種異性体合計は 17.94 pg/g、③ ダイオキシン類合計は 732 pg/g である。JSAC 0512 では、それぞれ ① 124.2 pg/g、② 2.96 pg/g、③ 127.1 pg/g である。22 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。なお、GC 分析条件による 1,2,3,7,8PeCDF と 1,2,3,4,7,8HxCDF が他のピークと重なる問題については、カラム液相を種々検討して分離性の解決を図っており、認証値の信頼性が確保された。

2. 4. 3 ダイオキシン類分析用土壌認証標準物質 [JSAC 0421 (低濃度), JSAC 0422 (高濃度) (粉末状, 60g 瓶入り)]

この標準物質は、廃棄物焼却場付近山林の表層及び中層土壌中のダイオキシン類すなわち、① PCDDs および PCDFs の異性体並びに同族体、② DLPCBs 異性体および ③ ダイオキシン類合計の成分含有率を認証したものである。認証値は TEQ 換算値で示すと、低濃度の JSAC 0421 は、① PCDDs および PCDFs 異性体 17 種合計は 33.3 pg/g、② DLPCBs 12 種合計は 4.21 pg/g、③ ダイオキシン類合計は 37.6 pg/g で、高濃度の JSAC 0422 では、それぞれ ① 99.3 pg/g、② 12.2 pg/g、③ 111.4 pg/g である。15 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。この標準物質は土壌などのダイオキシン類の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。

2. 4. 4 ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質認証標準物質

[JSAC 0431 (低濃度), JSAC 0432 (高濃度) (粉末状, 60g 瓶入り)]

この標準物質は、河川で採取した底質中の① PCDDs および PCDFs の異性体 17 種並びに同族体 10 種、② ジオルト体を除く DLPCBs 12 種、③ ダイオキシン類合計の含有率のほか、④ PCDDs および PCDFs の 1～10 塩素化までの PCB 同族体合計の成分含有率を認証したものである。認証値は TEQ 換算値で示すと、JSAC 0431 (低濃度) では、① の異性体 17 種合計は 43.8 pg/g、② DLPCBs 12 種合計は 7.74 pg/g、③ ダイオキシン類合計は 51.6 pg/g、④ は含有率で 1003 ng/g である。また、JSAC 0432 (高濃度) では、それぞれ ① 61.8 pg/g、② 11.96 pg/g、③ 73.8 pg/g、④ 1530 ng/g である。④ の PCB 同族体の分析には、信頼性の高い抽出方法を採用している。16 試験機関が参加した共同実験、さらに PCB の抽出法についての追加の共同実験を実施した結果から得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。河川などの底質試料中のダイオキシン類および PCB 同族体の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。ダイオキシン類のみならず PCB 同族体の分析にも適用できる幅の広い標準物質です。

2. 4. 5 ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質認証標準物質

[JSAC 0451 (低濃度), JSAC 0452 (高濃度) (粉末状, 60g 瓶入り)]

この標準物質は、国内海域で採取した底質中の① PCDDs および PCDFs の異性体 17 種並びに同族体 10 種、② ジオルト体を除く DLPCBs 12 種、③ ダイオキシン類合計の含有率のほか、④ PCDDs および PCDFs の 1～10 塩素化までの PCB 同族体合計の成分含有率を認証したものである。認証値は TEQ 換算値で示すと、JSAC 0451 (低濃度) では、① の異性体 17 種合計は 12.65 pg/g、② DLPCBs 12 種合計は 2.47 pg/g、③ ダイオキシン類合計は 15.13 pg/g、④ は含有率で 87.4 ng/g、また JSAC 0452 (高濃度) では、それぞれ ① 51.6 pg/g、② 14.86 pg/g、③ 66.5 pg/g、④ 634 ng/g である。④ の PCB 同族体の分析には、信頼性の高い抽出方法を採用している。24 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。この標準物質は海域などの底質試料

中のダイオキシン類および PCB 同族体の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。ダイオキシン類のみならず PCB 同族体の分析にも適用できる幅広い標準物質です。

2. 4. 6 ダイオキシン類分析用排水認証標準物質 [JSAC 0311 (3 L 瓶入り, 2 本組)]

この標準物質は、産業廃棄物処理場の排水中の ① PCDDs および PCDFs の異性体並びに同族体、② DLPCBs 異性体および ③ ダイオキシン類合計の成分含有率を認証したものである。JSAC 0311 の認証値は TEQ 換算値で示すと、① の PCDDs および PCDFs のうち 2,3,7,8TeCCD を除く異性体 16 種合計は 11.75 pg/L、② DLPCBs 12 種合計は 0.366 pg/L、③ ダイオキシン類合計は 12.11 pg/L である。認証値は、JIS K 0312 [工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法] に従って 26 試験機関の共同実験で得られた値を基に、本学会分析信頼性委員会が認証した。この標準物質は排水試料中のダイオキシン類の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。



JSAC 0321

2. 4. 7 ダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質 [JSAC 0321 (3 L 瓶入り, 2 本組)]

この標準物質は、極めて微細に粉碎したフライアッシュなどを水中に分散させて調製した模擬排水中の ① PCDDs および PCDFs の異性体並びに同族体、② DLPCBs 異性体および ③ ダイオキシン類合計の成分含有率を認証したものである。JSAC 0321 の認証値は TEQ 換算値で示すと JSAC 0321 は、① PCDDs および PCDFs の異性体 17 種の合計は 34.0 pg/L、② DLPCBs 12 種合計は 5.78 pg/L、③ ダイオキシン類合計は 39.8 pg/L である。この標準物質の認証値は、JIS K 0312 [工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法] に従って 26 試験機関の共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証したものです。この標準物質は排水試料中のダイオキシン類の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。

3. 材料分析分野標準物質

各種材料の分析や解析に必要であるが、成分含有率が極めて微量で値付けが難しいあるいは特殊な成分であるなどから供給されていないものなどを対象に開発を行った。

3. 1 微量酸素分析用鉄鋼認証標準物質

[JSAC 0111 (円柱状, 1 個瓶入り)]

表面の付着酸素を除く微量酸素の含有率を認証した鉄鋼(軸受け鋼)標準物質で、JSAC 0111 の認証値は 2.3 ± 0.4 ng/g である。認証値の決定は表面酸素の影響を受けない基準分析法としての荷電粒子放射化分析法による。この方法はサイクロトロンを用いて試料に ^3He を照射し酸素が核反応によって転換した ^{18}F の放射する γ 線を測定して酸素を定量するもので検量線法による通常の相対的化学分析法とは異なる。また、鉄鋼分析を専門とする 13 試験機関の不活性ガス融解法による分析でもこれに近似した値を得た。認証値は、本学会分析信頼性委員会が認証した。形状は 32mm 径 $\times$ 30 mm の円柱状である。

3. 2 微量金属成分分析用アルミニウム認証標準物質 [JSAC 0121-B(角状, 1 個瓶入り), JSAC 0121-C (チップ状, 50g 袋入り)]

高純度アルミニウムに微量の元素を添加して調製した標準物質で、Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Zn, Ti, Cr, Zr および B の 10 元素の含有率を認証している。JSAC 0121B および

JSAC 0121C の認証値は、Si : 11.0ng/g, Fe : 9.4 ng/g, Cu : 3.48ng/g, Mn : 1.73ng/g, Mg : 2.82ng/g, Zn : 2.03ng/g, Ti : 1.96ng/g, Cr : 1.13ng/g, Zr : 2.02ng/g, B : 1.98ng/g であり、純度の高いアルミニウム中の微量元素の定量分析結果の信頼性を評価するときなどに有効な標準物質である。金属分析に熟練した 13 試験機関が複数の分析手法を駆使した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。分析手法に対応してチップ状と角状 (25mm×25mm×15 mm) とがある。



JSAC 0121B, JSAC 0121C

3. 3 金属成分蛍光 X 線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質 [JSAC 0131～JSAC 0134 (ディスク状, 4 枚箱入り)]

この標準物質は、WEEE/RoHS 規制対応および電気・電子部品などのはんだ付け工程の品質管理を目的に開発した。材質は Sn-Ag-Cu 系のはんだで、40mm 径×4mm 厚の樹脂に 30mm 径×2.2mm 厚のはんだを埋め込んだディスク状のもので、Pb, Cd, Ag, Cu, の含有率を変えた 4 水準 1 組となっている。認証値は、JSAC 0131 では、Pb : 13.9mg/kg, Cd : 3mg/kg 未満, Ag:0.488 質量分率%, Cu:0.102 質量分率%, JSAC 0132 では、Pb : 520.9mg/kg, Cd : 88.0mg/kg, Ag : 2.98 質量分率%, Cu : 1.01 質量分率%, JSAC 0133 では、Pb : 1022mg/kg, Cd : 832mg/kg, Ag : 3.41 質量分率%, Cu:0.756 質量分率%, JSAC 0134 では、Pb:2007mg/kg, Cd:1530mg/kg, Ag : 3.91 質量分率%, Cu : 0.513 質量分率% である。20 試験機関が参加した共同実験で得られた分析値を基に本学会標準物質委員会が認証した。鉛フリーはんだ中の Ag, Cu, Pb および Cd の蛍光 X 線分析にあたり、検量線作成あるいは、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。

3. 4 LSI 分析用二酸化ケイ素認証標準物質 [JAC 0011～JAC 0013 (粉末状, 75g 瓶入り 3 本組)]

この標準物質は、高純度非晶質二酸化ケイ素粒子に U および Th 溶液を含浸させ、乾燥、焼成して調製したもので、LSI 関連材料中に微量に含まれる U および Th 成分の分析に用いる標準物質である。U および Th の含有率は 3 水準で、JAC 0011, JAC 0012, JAC 0013 の U の認証値は、それぞれ 9.4ng/g, 1.0ng/g, 0.12ng/g で、Th の認証値は、それぞれ 8.7ng/g, 0.85ng/g, 0.21ng/g である。17 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。形状は、平均粒径 90μm の粉末状である。

3. 5 LSI 分析用高純度アルミニウム認証標準物質 [JAC 0021～JAC 0023 (片状, ピン状, 角状ごとの 3 組)]

この標準物質は、高純度アルミニウムを融解して調製したもので、LSI 関連材料中に微量に含まれる U および Th 成分の分析に用いる標準物質である。U および Th の含有率は 3 水準で、JAC 0021, JAC 0022, JAC 0023 の U の認証値は、それぞれ 5.5ng/g, 1.0 ng/g, 0.10ng/g で、Th の認証値は、それぞれ 9.8ng/g, 1.7ng/g, 0.086ng/g である。18 試験機関が参加した共同実験で得られた値を基に本学会分析信頼性委員会が認証した。形状は、片状 (K) 30g, ピン (P) 2 本 (2.8 mm 径×20 mm/本), 角状 (B) 1 個 (25 mm×25 mm×15 mm) の 3 種類である。

4. 食品分析分野標準物質

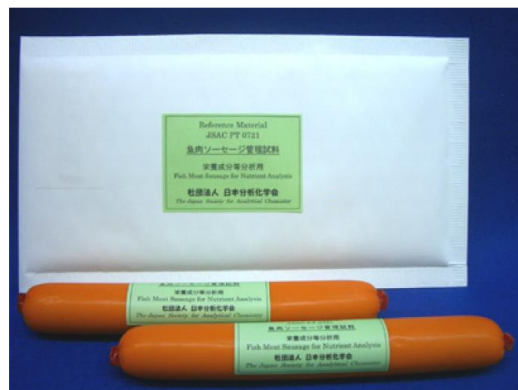
食品分析用標準物質として粉乳と魚肉ソーセージの 2 品種の開発を行った。本会標準物質の中でこの 2 品種のみが認証標準物質(CRM)ではなく標準物質(RM)としている。それは、この 2 品種のみ、ISO/IEC GUIDE 43-1 に基づいて本会が実施する食品成分分析技能試験で得られた各成分の分析値を本会標準物質委員会が決定する方式を採用したことによる。

4. 1 栄養成分等分析用粉乳標準物質

[JSAC PT0711 (粉末状, 50g 瓶入り)]

全脂粉乳中の代表的な栄養成分と無機成分を値付けした標準物質です。その付与値は、ISO/IEC GUIDE 43-1 に基づいて 58 機関が参加して本学会が実施した第 1 回食品成分の分析技能試験で得られた値を基に本会標準物質

委員会が決定したものである。JSAC PT0711の付与値は粉乳試料 100g あたりの各成分（たんぱく質：26.53 g, 脂質：25.10 g, 灰分：5.76 g, Ca：920 mg, Fe：0.19 mg（参考値）, Na：315mg, P：738 mg）について決定したものである。この標準物質は粉乳又はそれとマトリックスが類似した試料の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。



JSAC PT0721

4.2 栄養成分等分析用魚肉ソーセージ標準物質 [JSAC PT0721（棒状, 100g 2本箱瓶入り）]

魚肉ソーセージ中の代表的な栄養成分と無機成分を値付けした標準物質です。その付与値は、ISO/IEC GUIDE 43-1に基づいて58機関が参加して本学会が実施した第2回食品成分の分析技能試験で得られた値を基に本会標準物質委員会が認定したものである。JSAC PT0721の付与値は魚肉ソーセージ試料 100g あたりの各成分（たんぱく質：8.71 g, 脂質：8.42 g, 灰分：3.16g, Ca：442mg, Fe：0.48mg（参考値）, Na：797mg, P：76.3mg）について決定したものである。この標準物質は魚肉ソーセージ又はそれとマトリックスが類似した試料の分析にあたり、本標準物質も併行して分析して得られた分析値を認証値と比較して分析値の妥当性を判断するときなどに用いる。

購入申込先 〒1050012 東京都港区芝大門 2127 (RBM 芝パークビル) 西進商事(株) 東京支店 [電話：03 3459 7491, FAX：03 3459 7499, Email：info@seishinsyoji.co.jp, URL：http://www.seishinsyoji.co.jp/]

技術的な問合せ先 〒1410031 東京都品川区西五反田 1262 五反田サンハイツ 304 号 (社) 日本分析化学会 社会貢献活動部門 [電話：0334903351, FAX：0334903572, Email：aono@jsac.or.jp, URL：http://www.jsac.or.jp/]

文献

保母敏行, 他：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 57, No.6, 総合論文, pp.363 – 392 (2008)

国連ユネスコ政府間海洋学委員会総会における Study Group on Nutrient Standards 採択への道 (海洋分野の標準物質その2)

株式会社 環境総合テクノス
環境部 太田秀和

1. はじめに

地球環境問題の現状理解と将来予測のために海洋調査が実施されています。地球の表面積の71%は海洋で、大気との境界面積としても陸地の二倍以上を占めており、地球温暖化や気候変動など地球環境について考えるためにも海洋の実態を科学的に知ることは重要なことです。海洋調査観測の歴史は1768年のイギリスのエンデバー (J.Cook 船長) 号に始まり、科学者が指揮する本格的な海洋調査航海は1872年—

1876年の同じくイギリスのチャレンジャー号による世界一周探検航海が最初のもので、その後ノルウェーのナンセンは1893年から1896年にかけて自ら設計したフラム号により、自ら考案した採水器を使って北極海の深層におよぶ海洋観測を行っています。このナンセン採水器は1980年代まで長い間海水を採取するために使われていました。ナンセン採水器は船から海中に伸ばしたワイヤーに取り付けて使うもので作業的に熟練が必要で、水温測定は採水

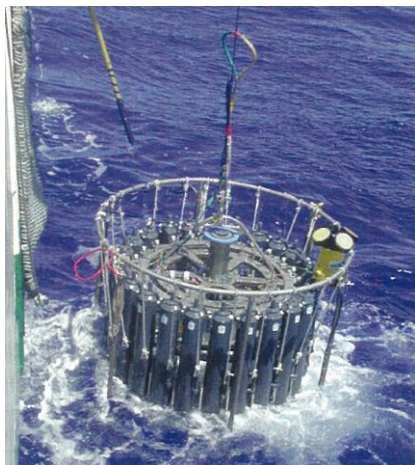
器に転倒温度計を取り付け行っていました。海水採取深度の計測は当初ワイヤーの繰り出し長さでワイヤーの角度から計算をしていましたが、その後中深層については深度測定用の特殊な温度計をつかった方式に変更されています。

1980年代ごろから海洋観測船の装備や電子技術の進歩により、ワイヤーの中心に電気信号を伝えることのできる同軸ケーブルを配したアーマードケーブルを使うようになり、海中にセンサーを降ろしてリアルタイムで水温、塩分、水深を連続観測可能なCTD（Conductivity Temperature Depth profiler）という観測装置が普及しました。

さらに船上の研究室から任意の水深で海水を採取出来るロゼット型マルチサンプラーが使われる様になると一本のケーブルで水温、塩分、水深の連続観測（リアルタイムモニター）と海水の採取が行える様になりました。

水温、塩分等をモニターしながら、これらの変化勾配の大きな水深で採水が行える様になるなど海水を採水する手法が大きく進歩しました。

こうして海洋分野で物理量と言われる観測パラメーターの今日の観測スタイルができあがりました。



図ー1 CTDとロゼット型マルチサンプラー周囲に配置された円柱状のものが採水器

一方の栄養塩、溶存酸素、全炭酸等の化学的なパラメーターは採水後に陸上の試験室で化学分析をするには、生物活動を停止させ保存する必要があるため冷凍や塩化第

二水銀の添加などが実施されていました。従来陸上の試験室へ持ち帰って測定をしていたパラメーターの測定も測定装置の進歩やデータの精度向上のニーズにともない、船の試験室で測定するようになってるとともに、大型の海洋観測船の就航と相まって地球環境の変化を検出するための測定の高品質化に取り組むようになってきました。

船上の研究室での測定にかかる制約条件は船の動揺により天秤が使えないため、標準物質の秤量も陸上であらかじめ行って積み込むという準備が必要です。標準液の調製は揺れる船内では神経を使う作業のひとつです。このような船上の試験室での高品質なデータの取得には測定装置の精度向上とともに変化しない海水すなわち海水組成の標準物質の必要性が広く認識されてきました。¹⁾

海洋観測は主に先進国といわれているアメリカ、EU、豪州、ロシア、日本が大西洋、太平洋、インド洋、南極海、北極海を地球規模でそれぞれ分担をして実施しています。

1990年から筆者は海洋観測に従事するとともに1993年から海水標準物質の開発に取り組みました。詳しくは本会報の第49号（2007年8月）に報告をさせていただきました。今回はその後の活動と成果について報告いたします。

2. 海洋分野の標準物質

物理パラメーターについては海洋調査で使われる温度、塩分、圧力センサーは陸上で校正試験が実施されています。しかしながら研究者の個々の努力によるところが大きく、校正試験が制度化されるところまで至っていません。センサーは装置メーカーで校正が実施されることが多く、研究機関で自前の校正装置を持っているところは少ないと思われます。

塩分については採水後の測定が実施されます。これは、正確な塩分を得るとともに、得られた塩分を基準にして塩分センサーの校正を行なうためにも使われます。また、採水器の動作が目的水深で間違いなく実施したかどうかの確認もあわせて行なうことができます。海洋では表層から海底まで、各種パラメーターは鉛直プロファイルと呼ばれるなめらかな変化を示します。誤動作

や誤操作があった場合はこのなめらかなプロファイルとは異なった値を塩分がとることにより見つけることができます。海洋観測で採水した海水の塩分測定とその値からの採水水深の確認は基本的な作業となっています。この塩分の海水標準物質の歴史は20世紀初頭デンマークの海洋学者Knudsenによって始められ、The International Association for the Physical Sciences of the Oceans (IAPSO) の承認のもとデンマーク海洋研究所で調製されていました。1974年以降はイギリスの Ocean Scientific International Limited (OSIL)²⁾ で製造されて世界的に利用されています。³⁾

地球温暖化の原因物質の二酸化炭素は海水に溶解すると炭酸となります。海洋観測では全炭酸というパラメーターとして測定されます。この炭酸は生物活動により変化します。表層近くに生息している植物プランクトンは光合成活動により二酸化炭素を有機物に変え、地球温暖化のいくらかの緩和の役割を担っています。全炭酸の海水標準物質は米国スクリプス海洋研究所の Andrew G. Dickson 博士の研究室で製造され世界の研究機関へ1990年から供給されています。⁴⁾ ただ、生物活動を停止させるため塩化第二水銀が添加されており輸送過程と使用後の廃棄に関して課題を持っています。筆者らはこの課題を解決するため Dickson 博士とも協調しながら無毒の全炭酸標準物質の開発として、製造方法と各工程の条件の絞り込みに取り組んでいます。

栄養塩測定用海水標準物質として筆者らが開発したのは Reference Material for Nutrients in Seawater (RMNS) です。筆者ら以前、または同時に進行していた取り組みについて紹介します。

1960年代から日本では世界的な貢献が行われていました。⁵⁾ 人工海水ベースでのリン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩の4種類の標準液が開発され Cooperative Study of the Kuroshio and Adjacent Regions (CSK) 1965-1979年 観測で使われるとともに現在も和光純薬から発売されています。筆者は幸運にも CSK 標準液の開発に携わられた坪田博行博士⁵⁾、安部美津子博士⁶⁾ にご指導を受ける機会を得ることができました。CSK 標準液が開発された

ころは船上の栄養塩分析は手分析でそれぞれの項目を吸光度法により測定していたことです。標準物質の濃度も希釈することなく瓶の全量を使い切り試薬を添加して標準物質の容器内で発色させることが出来るようにとの工夫がされていました。

筆者が海洋観測に従事することになった1990年は測定装置の進歩により Continuous Flow Analysis (CFA) 装置で4項目同時に測定をする時代になっていました。筆者も妥当性確認のために CSK 標準液を利用していましたが CFA 装置で測定する場合に不便を感じていました。CSK 標準液は独立した項目が1ボトルのためひとつの濃度レベルについて4項目測定するためには4本のボトルと4つのサンプルカップが必要となります。通常は3ないし4レベルが必要なので12から16のサンプルカップが必要となります。また、ケイ酸標準液以外の容器はガラス瓶が用いられているため硝酸の CSK 標準液を測定している時にはケイ酸のチャンネルに大きな信号が出てチャートは振り切れます。これはガラス瓶から溶出したケイ素があるためにおこります。海洋での最高濃度以上のケイ酸が測定ラインに流れるためベース安定の回復等気がかりになることもありました。

一方海外では、ヨーロッパの研究機関が中心になり ICES Intercomparison Exercise for Nutrients in Sea Water という共同実験が開催され、1965年から1993年までに5回開催されました。これらの共同実験では天然海水や CSK 標準液などが使われてきました。最後の第5回目共同実験の試料は、低濃度の栄養塩海水に硝酸カリウム等の標準物質を添加後オートクレーブして調製されていました。⁷⁾

カナダでは天然海水を原料に MOOS-1 という標準物質を開発しました。しかし濃度レベルが1濃度というものでした。⁷⁾

複数の濃度レベルで、1ボトルにすべての項目を含有しており天然の項目比(窒素・リン比等)を維持する標準物質があればなおさら良いとの考えから、天然海水を原料に高温高压処理により生物活動を停止させプラスチック容器に小分けする方法で製造することにしました。(特許登録3477468-2003)

標準物質製造施設



2004年3月完成

- ・高温高圧処理装置
- ・エアシャワー+2つのクリーンルーム
- ・1つのクリーンルーム(2F)
- ・電子天秤(MAX600kg MIN20g)
- ・容器
230Lクラス 3ユニット(SUS316)
(ロット当たりの2,000のビン)
100Lクラス 3ユニット
40Lクラス 2ユニット

標準物質総合テクノス 計測分析所
〒576-0061
大阪府交野市東倉治3-1-1



図ー2 製造施設と開発された RMNS の外観

天然海水・希釈不要・ワンボトル・複数濃度等あたらしい特徴を持っている

低濃度から高濃度まで 5 レベル以上の RMNS を製造し、実際の使用にどのような成果が得られるか検討が始まりました。

3. 栄養塩測定用海水組成標準国際共同実験の試料

気象研究所の青山道夫博士主催の栄養塩測定用海水組成標準国際共同実験が 2003 年^{8) 9)}、2006 年¹⁰⁾、2008 年に実施されました。この試料として RMNS が配布されました。世界の海洋研究所が参加し参加機関数は、2003 年は 5 か国 17 機関、2006 年は 19 か国 52 機関、2008 年は 15 か国 58 機関で 2006 年参加した機関が 38 機関含まれていました。2008 年に配布された 6 試料の内 2 試料は 2006 年と同じロットの RMNS が試料として配布されました。この同一ロットの 2 年を経た測定結果が一致することが報告されました。¹¹⁾

4. 海洋観測での使用

海洋研究開発機構(JAMSTEC) 所属海洋地球研究船「みらい」の CLIVAR 航海¹²⁾における気象研究所の青山道夫博士が研究

代表者である栄養塩測定において大量の RMNS が使用されています。実際には船上ではマリンワークジャパンの栄養塩測定チームが分析を担当しています。当初は妥当性確認のための利用でした。現在は複数濃度の RMNS に自らの値を付与され検量線として利用されるなど利用方法についても先進的な取り組みとなっています。¹¹⁾ RMNS の利用が海洋内部の長期の栄養塩変動を研究する上で有用であると報告されています。また得られた栄養塩データは、全球の栄養塩データ統合の基準データとしても使われています。

5. つくばでの国際ワークショップと BERM11 シンポジウム

2007 年 10 月 29 日から 11 月 1 日つくば市において WORKSHOP ON CHEMICAL REFERENCE MATERIALS IN OCEAN SCIENCE が気象研究所青山道夫博士らの主催で開催されました。海洋科学における標準化学物質のうち、二酸化炭素標準と栄養塩標準における現状と特に栄養塩標準の今後について議論がされました。海洋の栄養塩データの世界的な比較可能性の実現と、トレーサビリティ確保のために、国際栄養塩スケールシステムという協同プログラムの開始について参加者の合意が得られました。もちろん海洋中の栄養塩そのものの研究推進のみならず、地球温暖化研究に必須の海洋における人為起源二酸化炭素の蓄積量のより正確な評価が可能になります。

また同時期に開催された

11th International Symposium on Biological and Environmental Reference Materials (BERM11) において独立したセッションが RMs for Marine Environment としてもうけられ、海洋分野での標準物質関係の活動を広く世界の研究者に印象づけました。

これらの会合の後、海外 7 名を含む 9 名の研究者の方々が当社標準物質製造施設の視察にられました。



図－３ つくば・大阪日帰りのラボツアー
参加の研究者

高温高圧処理容器を囲んで記念撮影

6. パリ・ユネスコ本部での国際ワークショップ

2009年2月10日－12日に2009 INSS International Workshop (INSS: International Nutrients Scale System) がパリ・ユネスコ本部の会議室に11か国40名の参加者を得て開催されました。IOC事務局長の挨拶で始まり、ユネスコ日本政府代表部書記官が聴講されるなど会議への期待を感じました。日本からは国際共同実験結果、海洋観測でのRMNS使用による成果、RMNSの開発と安定性等を発表するとともに活発な議論が3日間されました。¹¹⁾

Results of Stability Study by ISO Guide 35

	Lot.No.	Conc. μmol/kg	Time months	ISO Guide 35 Stability	Uncertainty (%) U(t)		
					2 years	3 years	5 years
SiO ₂	O	129.88	71	Yes	0.04	0.06	0.10
	AH	132.41	71	Yes	0.08	0.12	0.20
	AO	100.18	61	Yes	0.25	0.37	0.62
	AX	58.13	48	Yes	0.10	0.15	0.25
	BC	156.37	48	Yes	0.08	0.12	0.20
NO ₃	O	37.99	71	Yes	0.47	0.70	1.17
	AH	35.44	71	No	0.13	0.19	0.32
	AO	36.42	61	Yes	0.23	0.35	0.59
	AX	21.44	48	Yes	0.11	0.16	0.27
	BC	40.76	48	Yes	0.07	0.10	0.17
PO ₄	O	2.73	71	No	0.19	0.28	0.47
	AH	2.12	71	Yes	0.22	0.33	0.55
	AO	2.74	61	Yes	0.41	0.62	1.04
	AX	1.61	48	Yes	0.08	0.12	0.21
	BC	2.78	48	No	0.06	0.09	0.15

1) Source: WHP P01, P14 REVISIT DATA BOOK Chapter 3. 4 P76-89 March, 1, 2009
Edit. By Takashi Kawano, Hiroshi Uchida, Toshimasa Doi JAMSTEC Lot O, AH, AX, BC
2) Source: KANSO TECHNOS Lot AO

図－４ ISO ガイド 35 8. 3 による安定性の評価

4年－6年の安定性が支持される結果となった

ワークショップの成果として IOC-ICES¹³⁾
¹⁴⁾ Study Group on Nutrients Standards, SGONS, を正式な IOC ユネスコの活動と

して位置づけるために、IOC ユネスコ第 25 回総会に提案することが合意されました。SGONS は栄養塩測定用海水標準物質 (RMNS) とそのプロトコルを開発し、世界の海洋栄養塩データの比較可能性の向上とトレーサビリティの確保を次の明確な活動事項として活動することとなりました。

- 1) 現在の RMNS 製造者らと協同で RMNS の開発と確立。
- 2) 産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) が RMNS の認証を達成するための協力。
- 3) RMNS を使用した新しい試料採取方法と測定法の開発。
- 4) 標準物質の安定性と新しいプロトコルの実証するための国際共同実験。
- 5) 新しい海水栄養塩測定マニュアルの完成と出版。
- 6) RMNS を基準とした世界の栄養塩データセットの構築のため CLIVAR 航海プログラムへの RMNS の配布。
- 7) RMNS の使用促進により信頼性のある世界の栄養塩データの比較可能性の確保と RMNS のアンモニアと溶存有機物への拡張可能性調査。
- 8) 海洋関係の化学標準物質の全炭酸、pH 等他のグループとの協力の促進。

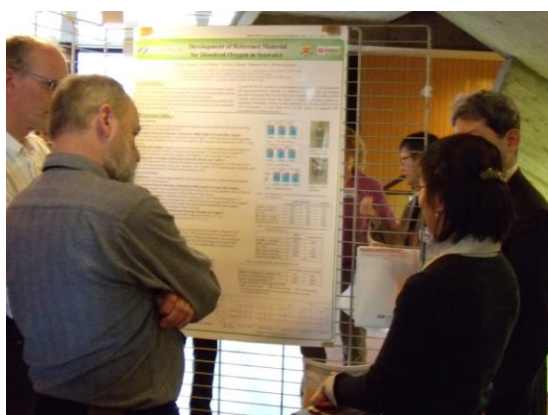
このように世界の研究者の連携と合意を国際的な合意のもとに推進するためユネスコ IOC 総会に提案することになりました。



図－５ エッフェル塔を遠景に会議参加者



図－6 活発な議論の会場



図－7 開発中の溶存酸素標準物質の当社
ポスター発表

会期中ポスターセッションにて活発な意見
交換

7. ユネスコ IOC 総会採択と日本の戦略

先のパリワークショップの成果を得て Joint ICES-IOC Study Group on Nutrient Standards (SGON) 栄養塩標準の ICES-IOC 共同研究グループとして 2009 年 6 月のユネスコ IOC 総会で提案され採択されました。¹⁵⁾

日本発信の提案が採択され関係者と喜ぶとともにこれから実務が始まります。製造者として製造方法の改善と長期安定性のさらなる向上に取り組めます。

筆者はパリ・ユネスコ本部での国際ワークショップで「栄養塩測定用海水標準物質の開発とその安定性の研究」という題で発表をしました。この開発研究は私と CFA 装置との出会いにより始まりました。1993 年の夏、海洋調査団の栄養塩（硝酸塩、亜

硝酸塩、りん酸塩、ケイ酸塩）測定担当として、初めて CFA 装置と出会いました。海洋調査における精度目標は繰り返し精度 0.2% 以内という当時としては殆ど不可能と考えられるレベルの高い数値目標でした。しかし、栄養塩担当チームは目標にむかって測定操作の細部に渡って見直しを始めました。一方このころから栄養塩濃度の変化しない海水（標準物質）が必要であるとのことで開発を始めました。地球環境の僅かな変化の検出には高い繰り返し測定精度と基準となる「ものさし」としての標準物質が必要でした。取組開始から 15 年を経て、日本発信の多くの成果がこの国際ワークショップで発表されました。今後さらに装置の性能向上、測定方法の高精度化と人材育成、標準物質の普及が相まって「データは人類の財産」として価値が向上していくことが期待されます。

またこれからの SGON 活動目標達成のためには予算確保が必要であるため、日本発信の提案ということで学術的な視点から文部科学省、国際標準化ならびに海洋産業創出の視点から経済産業省、国際貢献の視点から外務省等国関係者のご理解とご支援をお願いしたいと思います。政権交代となり国家戦略局というところで国家ビジョンの作成と予算化をするということですが、SGON が国際標準化戦略、地球環境の長期的な研究推進、学術における国際貢献等の見地から国レベルのトップダウン的な国家戦略のひとつにならないかなあと考えつつ今回の報告とさせていただきます。

8. 謝辞

本報告執筆の機会を与えて頂いた標準物質協議会事務局の松本保輔様、貴重な助言を頂いた気象研究所地球化学研究部の青山道夫博士、海洋研究開発機構地球環境変動領域主任研究員の村田昌彦博士、産業技術総合研究所計測標準研究部門の日置昭治博士に感謝いたします。

9. 参考資料

1) 地球温暖化をはかる 廣瀬勝己：ぶんせき, 2002, 10, 566-569

2) 塩分測定用海水標準物質

<http://www.oceanscientific.com/IAPSOSeawater/tabid/61/Default.aspx>

- 3) 標準試料(16) 海水 安部美津子：ぶんせき 1981, 4, 237
- 4) 全炭酸測定用海水標準物質
<http://andrew.ucsd.edu/co2qc/index.html>
- 5) On The Preparation of CSK Standards For Marin Nutrient Analysis IOC UNESCO July 1969
- 6) 地球科学的標準試料 海水 安部美津子：ぶんせき 1986, 10, 728-729
- 7) IOC_INF1260
- 8) 気象研究所技術報告 第 50 号 栄養塩測定用海水組成標準の 2003 年国際共同実験報告
- 9) Recent Comparability of Oceanographic Nutrients Data: Results of a 2003 Intercomparison Exercise Using Reference Materials
M. Aoyama et al. Analytical Sciences Sep. 2007, Vol. 23
- 10) 気象研究所技術報告 第 58 号 栄養塩測定用海水組成標準の 2006 年国際共同実験報告
- 11) パリ・ユネスコ本部での国際ワークシ

ョプ

http://www.mri-jma.go.jp/Dep/ge/2009INSSworkshop/2009inss_workshop_index.html

12) CLIVAR : 気候の変動性及び予測可能性研究計画

<http://www.jamstec.go.jp/frcgc/wcrp/project/clivar.html>

13) IOC : ユネスコ政府間海洋学委員会
<http://www-cger.nies.go.jp/cger-j/db/info/org/ioc.htm>

14) ICES : 国際海洋探査委員会
<http://www-cger.nies.go.jp/cger-j/db/info/org/ices.htm>

15) Adopted resolution IOC 25th assembly

株式会社 環境総合テクノス 連絡先
〒101-0048 東京都千代田区神田司町 2 丁目 10 番地
安和司町ビル 3F
Tel.03-3526-3138 Fax.03-3255-7355

ISO Guide 43 に基づく技能試験の現状

独立行政法人産業技術総合研究所
津越 敬寿

近年、環境問題や食品問題などを筆頭に、分析測定値の信頼性への社会的関心が高まっている。測定値の信頼性を確保することが重要であると広く認識されるようになってきた。また、今後この傾向はますます強まると考えられる。

上述のようないわゆる化学分野における技能試験は、認定機関（NITE や JAB 等）によるもの、学協会等が社会的使命として運営するもの、また業界団体等と言わば自主的に行われているものが多いように感じられる。また、装置メーカーが自らのユーザに対する精度管理サポートの一環として行っている場合もある。いくつかは、「技能試験」という名称は用いず、「試験所間比較」、「コントロールサーベイ」や「外部精度管理プログラム」などの名称で行われている。

これらの外部精度管理は、分析値の信頼性確保のためには内部精度管理と同様に当

然に必須のものである。技能試験の必要性に言及する際、ISO/IEC 17025 で要求されていることが挙げられることが多い。しかしながら、ISO/IEC 17025 による試験所認定を受けないとしても、分析値（測定値）の信頼性確保のために、内部精度管理（日間変動や週間変動などの確認も含む）と外部精度管理も必須である。本稿では、特に外部精度管理にあたる「技能試験」（試験所間比較等も含む）について言及する。

技能試験は、上記の通り、各試験所における分析値の信頼性確保を目的とする外部精度管理のために実施される。その結果は、参加試験所の報告値に対し、「満足」、「疑わしい」や「不満足」の判定を与えるが、それは試験所を淘汰する目的にあるのではない。「不満足」と判定された場合でも、その報告値に至った経緯を分析技術から品質システムまで含めて再検証し改善する動機付

けを行うのが目的である。よって、「満足」の判定を得たからと言って何もしなくて良いということではない。その結果を以て検証すべきは検証するのが本来であり、これにより「測定値の品質」が保たれる。

その技能試験を運営者（団体も含む）の運営指針として、ISO Guide 43 がある。詳細は紙面の都合上割愛するが、技能試験の参加試験所に配布する試料の均質性を確認すること、また技能試験における測定までの安定性を確認すること、さらにその結果の統計処理として robust な方法を用いること、が骨子である。この ISO Guide 43 に準拠としている技能試験として、認定機関によるもの以外の代表的なものに、(社)日本分析化学会によるものや(社)日本環境測定分析協会によるものが挙げられる。日本分析化学会では、ダイオキシン類、プラスチック中有害金属や食品成分分析などについて、また日本環境測定協会においては、水中の金属／揮発性成分／陰イオン／COD や土壌中の重金属など多岐に渡る環境測定項目に関して定期的に行われている。その他、ISO Guide 43 への準拠を特に表していない「試験所間比較」、「コントロールサーベイ」や「外部精度管理プログラム」についても、均質性・安定性の確認から報告値の統計処理まで、ほぼ同様の手順で行われているものが多い。

例えば、臨床検査において、検査施設ごとに行なう「内部精度管理」の他に、(社)日本医師会や(社)日本衛生検査所協会などの医療・検査関連団体が個々の検査施設を対象に共通条件のもとに広域で測定結果を調査する「外部精度管理」を行っている。従来、検査施設で使われている機器類や分析試薬などの検査業務を行なうための環境や条件が必ずしも一定でなく同一の検査項目ごとに多少の差異が生じていたものに対し、(社)日本医師会を中心に関係団体が相互に連携することで標準化を進めている。ここでも、配付試料の均質性や安定性を、可能な範囲で確認されている。

さて、ISO/CASCO（国際標準化機構/適合性評価委員会）では、WG28 において技能試験のためのガイドであるこの ISO/IEC Guide 43 を、ISO/IEC 17043 へと改訂する作業を行ってきた。2006 年 12 月 4 日（月）・5 日（火）に第 1 回会議が開催され、その

後、2007 年 5 月 3 日（木）・4 日（金）に第 2 回、2008 年 1 月 30 日（水）～2 月 1 日（金）に第 3 回、2008 年 9 月 3 日（水）～9 月 5 日（金）に第 4 回とここまではすべてスイス・ジュネーブの ISO 本部に於いて、また 2009 年 6 月 29 日（月）～7 月 1 日（水）に第 5 回会議が米国・ミルウォーキーの ASQ 本部で開催された。すべての会議に日本代表エキスパートとして筆者が出席した。ISO/IEC FDIS 17043 は、10 月中旬頃から 2 ヶ月投票にかけられ、2010 年初頭に規格発行予定となっている。

ISO Guide 43 では、「Proficiency testing by interlaboratory comparisons」となっているタイトルは、ISO/IEC 17043 では(DIS 段階ではあるが)「General requirements for proficiency testing」とされ、「試験所間比較による」という文言を採用しなかった。実際に為されることは試験所間比較であるが、技能試験の意味するところは、参加試験所の技能を評価することを目的とするという整理の結果である。もちろん、前述のように試験所の淘汰を目的とするのではなく、分析値の信頼性向上のためにその結果をフィードバックするための評価である。多くの場合に用いられる評価である z スコアでは、

$|z| \leq 2.0$ the score indicates “satisfactory” performance and generates no signal

$2.0 < |z| < 3.0$ the score indicates “questionable” performance and generates a warning signal

$|z| \geq 3.0$ the score indicates “unsatisfactory” performance and generates an action signal

とした（もちろん DIS 段階である）。例えば z スコア 3 以上では「不満足」であるという判定は ISO Guide 43 と同様であるが、さらに処置信号が発せられるとした。参加試験所が測定技能や報告までの検証を行うという処置もあるが、技能試験運営者による検証が求められる場合もありうる。化学分析では測定に供される試料は消費されるため、その配付試料に異常が無かったかの検証はほぼ不可能である。しかしながら、例えば JAB で行われる引張試験の場合、配付試料の破断面が残るために、そこに欠陥があったための外れ値であったか、試験所

の技能による外れ値かの検証が可能である。このことは、均質性を確認したとしても100%ではないことを意味し、化学分析の技能試験においても、可能な範囲での検証が求められる可能性もある。例えば、高値に外れた配付試料の前後の試料において、その報告値も高ければ小分け時の何らかの異常が類推される。

分析値の信頼性を担保する双壁の他方であるSIトレーサビリティは、「値の比較の連鎖」と表される。しかしながら、技能は「伝承」することはできるが連鎖はしない。よって、個別の、かつ定期的に行われるこのような技能試験が必要となる。これにより、技能を確認することができ、信頼性のより高い分析値を、そのエンドユーザに提供することが可能となる。ただし、例えば環境分析や食品分析などにおける分析値のエンドユーザは、それを手がける企業や分析発注元の政府や自治体ではなく、住民や消費者たる国民であることを忘れてはなら

ない。

このような分析値の信頼性確保のため、学協会や認定機関のみならず民間機関における技能試験の運営も模索され始めている。分析値信頼性が重要であることを広く認知され、必要なコストとの理解が広まるための市場が形成されているとも見ることができる。これらの技能試験や外部精度管理では、報告値に不確かさを付する事例はほとんど無く、評価のための付与値も中間値を用いることが多い。不確かさ付与の啓蒙や研修に加え、国家標準機関や指定校正機関が付与値とする参照値をこれらの技能試験に提供することができれば、化学分析における測定値の信頼性は格段に向上すると期待される。一方で、公的機関が参加費無料の技能試験を提供するなど、市場形成を阻害するようなことがないか危惧している。

注：ISO/IEC 17043 における訳語は筆者によるものであり、未確定である。

平成21年度標準物質協議会通常総会報告

平成21年度標準物質協議会通常総会が、平成21年6月25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。当日は、久保田会長、会員12名、オブザーバー6名の合計19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ました。まず事務局より出席者と委任状出席者の合計が23名であり過半数に達した旨の確認が行われました。次いで、平成20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20年度の事業報告並びに収支決算について説明が行われました。事業報告では、会報（第51号、第52号、第53号）の発行、見学会（財団法人日本品質保証機構／計量計測センター）の実施、第15回計測標準フォーラムに本会を代表して三浦氏（和光純薬工業㈱）が出席した旨の報告がありました。

平成21年度事業計画案についてはVIM、GUM、ISO Guide 34、35などの現状について今井秀孝氏、斎藤剛氏に講師をお願いして講演会を開催すること、見学会を開催すること、標準物質の旧JISを標準物質協議会規格として作成するため、標準ガスワーキンググループ（WG）、標準液WGを立ち上げ活動を行うこと、会報を発行することなどが提案され、承認されました。収支予算案については講師謝金を計上するため当期支出合計、次期繰越金などを変更し、承認されました。また、昨年度からの懸案でありました規約について規約第12条、同条②を改正すること及び第13条②を削除することが承認されました。最後に会報の作製方法について今後、外注から事務局でカラーコピー機を使って作成することが承認されました。以上をもって17時に閉会しました。（事務局）



平成 21 年度標準物質協議会 講演会開催のご案内

この度、平成21年度通常総会において開催が提案されました講演会を社団法人日本分析化学会の協賛を得て、下記の要領で計画致しました。

ご多忙中恐縮ですが奮ってご参加下さるようご案内申し上げます。

主催 標準物質協議会
協賛 社団法人日本分析化学会
期日 平成 21 年 10 月 9 日（金）14 時～17 時
会場 財団法人化学物質評価研究機構
大会議室
〔東京都文京区後楽 1-4-25 日教販ビル
7 階〕

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

【講演 1】

ISO/REMCO からのガイド
—今後の方向性—

(独)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
齋藤 剛 様

【講演要旨】

ISO/REMCO（標準物質委員会）では「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」（ガイド34）や「認証標準物質の使い方」（ガイド33）など、標準物質の

生産者や利用者のためのガイドなどを作成することを中心に活動している。ここでは、ISO/REMCOから発行されているガイドについての概要と、現在行っているガイド改正作業や新規に作成しているガイドに関する状況を説明する。

【講演2】

拡大する標準物質の役割と 最近の国際動向

(独) 製品評価技術基盤機構 顧問
(独) 産業技術総合研究所 研究顧問
今井 秀孝 様

【講演要旨】

測定や分析の結果を、総合的な測定不確かさを伴った形で表現することが要求されている。国際単位系（SI）に直結させることが難しい場合には、標準物質、共同実験などを介して計量トレーサビリティを確保することになる。ISO/IEC Guide として発行された VIM や GUM 関連の国際文書では、新たな概念や関連用語を導入して広範な計量トレーサビリティの表明を推奨している。本講演では、標準物質に関わる最近の国内外の動向を紹介する。

参加申込締切 平成 21 年 9 月 29 日 (火)
参加申込方法 下記事務局宛に FAX あるいは
E-mail でお申し込み下さい。
定員 50 名 (先着順)

問合せ先 〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町
下高野 1600 番地
財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所 化学標準部内
標準物質協議会 事務局
TEL 0480-37-2601
FAX 0480-37-2521
E-mail matsumoto-yasusuke@ceri.jp

編集後記

会報第 55 号をお届けいたします。

55 号では日本分析化学会が頒布している標準物質について小野様に詳しく解説していただきました。株式会社環境総合テクノスの太田様には海洋調査に使用される標準物質開発の経緯、国際的な動向並びにそれらに関する国際会議の様子などを解説していただきました。また、産総研の津越様には試験所、校正機関にとって今や必須となった技能試験の現状、その必要性並びに技能試験の運営指針である ISO Guide 43 から ISO/IEC 17043 への改訂作業の状況などを解説していただきました。

9 月も中旬となり朝夕は過ごしやすくなってきました。会報がお手元に届くのはシルバーウィーク中と思われますがその最後の日 (23 日) は、「秋分の日」です。秋分の日は、春分の日と同様に昼夜の長さがほぼ同じになると思われていますが実際には昼の方が夜よりも長いとされています。日本付近では約 14 分長いようです。これは大気差、太陽の視角、日周視差などが理由のようです。(松本)



「すすき」

〒343-0043
埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地
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.or.jp>
