

会 報

2010・04
第 57 号

Japan Association of Reference Materials

目 次

1. 第 21 回及び第 22 回 CCQM-GAWG 出張報告……………1
2. 第 21 回及び第 22 回 CCQM-IAWG 出張報告……………11
3. 25th APMP G A & Related Meetings 出席報告……………24
4. 編集後記……………26

第 21 回及び第 22 回 CCQM-GAWG 出張報告

独立行政法人産業技術総合研究所
計測標準研究部門有機分析科
加藤 健次

国際度量衡局 (BIPM) はメートル条約の下、各国の計量標準の SI トレーサビリティーの確保のため様々の活動を行っている。その一つが、物質質量諮問委員会 (CCQM) における化学分析の各分野毎のワーキンググループ活動である。CCQM-GAWG は、CCQM の中のガス分析 (標準ガス) の国際整合性に係わるワーキングである。毎年、春、秋の 2 回の会議があり、GAWG のメンバーの間で行われる国際比較に関する議論などを行っている。ここでは、2009 年に行われた 2 回の CCQM-GAWG 会議の概要について報告する。GAWG の他にも、基幹比較 (KCWG)、無機化学分析 (IAWG)、電気化学分析 (EAWG)、有機化学分析 (OAWG)、バイオ分析 (BAWG)、表面分析 (SAWG) の WG があり、春には CCQM の本会議および全 WG が揃ってパリで行われる。春の GAWG には、15～20 カ国から 30～40 名程度が参加する。一方、秋の会議は、その都度

場所が変わり、15 カ国程度から 30 名程度と若干小規模になる。最近では、GAWG、OAWG、BAWG が同時に開催されることが多い。

GAWG のチェアマンは、英国 (NPL) の Martin Milton 博士である。日本からは、NMIJ と指定校正機関である化学物質評価研究機構 (CERI) が参加している。GAWG では、標準ガスに係わる国際比較の提案、経過報告、結果に関する議論、測定能力 (CMC: Calibrating and Measurement Capability) に関する議論、技術的なトピックス、APMP (アジア太平洋地域)、EURAMET (西欧)、SIM (北米、中南米)、COOMET (東欧、北アジア) 等の主な地域計量機関からの国際比較概要など活動状況報告が行われている。

以下に、第 21 回及び第 22 回のガス分析ワーキンググループ (GAWG) の概要を紹介する。ほぼ全ての議題が数年にわたって GAWG の議題になっているため、両 WG で重複するも

のは、説明を加えた上で、どちらか一方で紹介する。なお、まだ確定しない国際比較(基幹比較)の結果は、非公開である。また、パイロットスタディーの結果は、全て原則非公開である。国際比較の報告は、それぞれ幹事所の担当が行っている。

第 21 回ガス分析ワーキンググループ (CCQM-GAWG)の概要

- ・開催場所および開催時期: BIPM(フランス パリ)にて 2009 年 4 月 20 日～4 月 21 日
- ・出席者 15 カ国、35 名程度
- ・日本からの参加者: 加藤健次 (NMIJ)、上原伸二氏 (化学物質評価研究機構)

・議題の概要

国際基幹比較 (CCQM-K46、K51、K53、K54、K65、K66、K68、K74、BIPM.QM-K1) 9 件、パイロットスタディー (CCQM-P110) 1 件、各地域内での比較の結果報告あるいは進捗状況報告などがあった。

・主な基幹比較の結果など

・ CCQM-K46 : 窒素中アンモニアの分析の比較、Dr. Robert Wessel (VSL)

本比較は、33 $\mu\text{mol/mol}$ から 34 $\mu\text{mol/mol}$ のアンモニア (窒素希釈) の測定の比較であり、参加 NMI(National Metrology Institute) は、CERI を含めて NPL、METAS、NIST、VSL(NMi)、KRISS、VNIM の 7 所である。Dr. Robert Wessel より、宿題として残っている原因不明のバイアスに関する追加の報告があった。回収された容器の濃度変動は、比較の前後で最大でも $\pm 1\%$ 以内である。さらに長期(4～9 年)の保存容器での濃度変動も 1%程度以下であった。標準の発生法手法の違い (動的発生法、高圧容器を用いた質量比混合法) についても、検討が行われたが、これらでの変動も $\pm 1\%$ 程度以内であった。CERI からは、あらかじめアンモニア標準ガスを充てんする前処理をした容器での安定性や、初期濃度変動に対して効果があることなどの報告があった。本比較では、KCRV (Key Comparison Reference Value) をどう決めるか依然として問題となっている。引き続き検討する。

・ CCQM-K51 : 窒素中の一酸化炭素の分析

の比較、Dr. Angelique Botha (NMISA)

Dr. Angelique Botha より、CCQM-K51 のドラフト-A レポートの報告があった。CCQM-K1 の再比較という位置づけの基幹比較であり、CO/N₂ (5 $\mu\text{mol/mol}$) の測定の比較である。本比較には、非常に多数の 25(最終的に 25 のようである) の NMI が参加した。結果は、25 の内 19 の NMI が $\pm 1\%$ 以内の結果であった。また、5 の NMI は、不確かさの範囲内での一致を見なかった。今回は、質量比混合法での調製値を KCRV とし、調製の不確かさのみを KCRV の不確かさとした。これに関しては、いくつか異論が出たが、結果的には、かなり小さめの不確かさとなった。NMIJ は、小さめの不確かさでは、KCRV と一致しない。この比較には、CERI (基幹比較) と NMIJ (パイロットスタディーとして) がともに参加している。

・ CCQM-K53 : 窒素中酸素の質量比による調製の比較、Dr. Jin Seog Kim (KRISS)

Dr. J.S.Kim より、CCQM-K53 O₂/N₂ (100 $\mu\text{mol/mol}$) 調製の比較のドラフト-B レポートの報告があった。また、VSL の Dr. M.H.Veen より「GLS(Generalized Least Squares)による解析」が報告された。参加 NMI は、NMIA、BAM、CEM、LNE、NMIJ、KRISS、CENAM、VSL、VNIIM、NPL、NIST、NMI-SA の 12 所である。参加各 NMI は、99、100、101 $\mu\text{mol/mol}$ の 3 濃度群に分けて調製を行うこととなっており、これらの容器を KRISS で一括して GC-TCD で測定した結果を報告した。

CEM は、結果報告に誤りがあることを報告した。生データが VSL に送られ、GLS による結果解析が行われた。その結果、本比較の KCRV は KCRV の求め方の第 2 分類である各 NMI の結果から求める事となった。また NMIA、NMISA、VNIIM が GLS による直線からはずれているため、KCRV の計算から外された。以上の結果 CEM および上記 3 カ国の結果は、不一致と見なされた。影響が懸念された Ar の残留濃度と、直線からのずれの間には特に関係は認められなかったとしているが、上記 3NMI の Ar 濃度はいずれも非常に高い。本比較がカバーする CMC の濃度範囲は、10 $\mu\text{mol/mol}$ から 10 mmol/mol である。

・ CCQM-K54 : メタン中の n-ヘキサンの注

入法による調製の比較、Dr. Robert Wessel (VSL)

Dr. Robert Wessel より、CCQM-K54 n-ヘキサン/メタン(約 200 $\mu\text{mol/mol}$)の調製の比較の最終レポートについて報告があった。参加 NMI は、VSL、NMIA、NMIJ、KRISS、CENAM、VNIIM、NPL、NIST の 8 所である。各 NMI は 120 $\mu\text{mol/mol}$ から 200 $\mu\text{mol/mol}$ の調製を行い、回帰直線からのずれについて検討が行われた。はずれ値を除いた 7 所の結果(NMIJ を含む)は、良好であった。

・ CCQM-K66 : メタンの純度測定の比較、Dr. Kenji Kato (NMIJ)

Dr. K.Kato より進捗状況報告を行った。容器の輸出が大幅に遅れ、ようやく全参加 NMI に容器が届いた状態である。既に報告書を送っている参加者もあるが、改めて、レポートの締め切り、容器返却の締め切りなどの日程を調整し、確認した。

・ CCQM-K68 : 大気中濃度亜酸化窒素の測定の比較、Dr. Jin Seog Kim (KRISS)

環境大気濃度の亜酸化窒素 (320 nmol/mol、空気希釈) の測定の比較である。参加は、KRISS、NIM、NIST、NMIJ、GMD/NOAA、VSL、IMK-IFU、VNIIM の 8 機関である。KRISS での実験によれば、GC/ECD により精度良く分析可能であり、調製の不確かさはかなり小さい。全 NMI の結果は、 $\pm 0.5\%$ 以内に収まっている。今後、さらに検討が行われると思われるが、大気濃度の亜酸化窒素濃度の測定がかなりの高精度で可能な事を示している。NMIJ の結果は、現時点では極めて良い。

・ CCQM-K71 : スタックガス (多成分) の測定の比較、Dr. Robert Wessel (VSL)

工場などの煙突からの排気ガス測定の比較であり、多成分で、且つ干渉成分となる CO_2 が高濃度に含まれるガスである。窒素希釈の多成分標準ガスによる測定の比較である。対象成分及びその濃度は次のとおりである。NO: 10-100 $\mu\text{mol/mol}$ 、 SO_2 : 20-200 $\mu\text{mol/mol}$ 、CO: 10-100 $\mu\text{mol/mol}$ 、 CO_2 : 100-160 mmol/mol、 C_3H_8 : 1-10 $\mu\text{mol/mol}$ 、窒素バランス。既に測定は終わっており、現在、容器の回収を待つて安定性試験を行

うことになっている。KRISS、CENAM、NIM、IPQ、VNIIM、NMISA、SMU、NPL、VSL、NIST、INMETRO (as P)が参加した。暫定的な結果報告があったが、詳しくは、次回の GAWG で報告される。

・ BIPM.QM-K1 : 大気環境濃度のオゾンの測定の比較、Joelle Viallon (BIPM)

Ms Joele Viallon より、第 1 回目の比較のサイクルのまとめの報告があった。2007 年に 9 件、2008 年に 7 件の対 BIPM の Binary の比較を行った。(1 件はキャンセル、1 件は Draft-A) SRP の upgrade により、参照値が若干変わった。不確かさの見積もりも新たに行い、結果的に若干大きくなった。今年より、2 回目のサイクルが始まる予定で、概要は以下の通りである。1 サイクル 2 年で、CMC を維持したい NMI は、1 サイクルの内に 1 回参加する。プロトコルは、1 回目と同じで、情報は全て Web サイトから見ることができる。少なくとも 3 ヶ月前に参加の登録を行う必要がある。予想される参加者は、第 1 回目の 16 の参加者(NIM china, CHMI Czech republic, FMI Finland, LNE France, UBA Germany, INRIM Italy, KRISS Korea, NMi-VSL Netherlands, GUM Poland, VNIIM Russia, NMISA South Africa, ISC III Spain, METAS Switzerland, NPL UK, NIST USA, JRC European Community)、CCQM-P28 に参加して今回参加しなかった NMI (SP Sweden, NILU Norway)、CCQM-P28 に参加して今回は Designate されていないため参加しなかった 6 機関 (UBA Austria, Environment Canada, NERI Denmark, NDENW Hungary, NIES Japan, WMO/WCC-EMPA) 等である。また、予想される参加者の最後に “And a few SRP users in other non-designated institutes....” とあるが、これは具体的には、何か不明である。

・ CCQM-P110 : 空気中の NO_2 の分析の比較、Dr. Robert Wielgosz (BIPM)

Dr. Robert Wielgosz より、プロトコルの説明があった。試料は、容器詰め 10 $\mu\text{mol/mol}$ の NO_2 である。マトリクスは 0.1% の酸素を含む窒素であり、質量比混合法によるものである。

比較のプロトコルは 2 種類あり、プロトコル A は、手法を問わない最高精度での分

析の比較、プロトコル B は FT-IR による光学的測定との比較である。後者に関しては、スペクトル強度や吸収断面積の結果を報告するものであり、FT-IR などの光学的測定が一次測定法になりうるかの議論にもつながる。当初、パイロットスタディーのみであったが、基幹比較の部分が追加になった。プロトコル B には、さらに 2 種類あり、プロトコル B1 は、通常の比較と同じで、手法が FT-IR 限定である。また、プロトコル B2 は、FT-IR を用いた測定により HITRAN 等のデータベースを利用して定量を行うものであり、スペクトル強度や吸収断面積の結果を報告する。FT-IR などの光学的測定が一次測定法になりうるかの議論にもつながる。ソフトウェアを利用して作成した校正用のスペクトルを利用して定量する。CERI は K74 に参加、NMIJ は P110 に参加の予定である。2009 年 9 月にサンプル配布、12 月中に測定し容器を返却。

・各 RMO からの比較の進捗などの活動状況についての報告

・ APMP : Dr. Kenji Kato (NMIJ)

APMP 代表の K. Kato が、サイクル-IX およびサイクル-X での APMP からの CMC 申請状況、最近の標準ガス関連の比較、会議の開催状況などの概要報告を行なった。最近行われた 3 件の比較については、次の通りである。APMP.QM-K1c (窒素中 NO の測定との比較) は、韓国と中国の 2 国間比較であり、ファイナルドラフトの報告である。不確かさの範囲で一致している。APMP-QM-S1 は、KRISS がパイロットを行った質量比混合法の比較となる N₂/He ガスの比較でありドラフト-B の状態である。結果は極めて良い。APMP.QM-S 2 は、NMIJ が幹事の 20% の窒素希釈酸素標準ガスの測定との比較であり、NMIJ と NIMT の 2 国間比較である。結果は、不確かさの範囲で良く一致している。

・ EURAMET : Dr. Robert Wessel (VSL)

EURAMET 代表の Dr. Robert Wessel より、最近の標準ガス関連の比較、会議の開催状況などの概要報告を行なった。最近行われたあるいは、行われる予定の 6 件の比較は、以下の通りである。

EURAMET 708:SO₂ in nitrogen NIST

cylinder は、NIST と VSL の 2 国間比較である。約 5 % の SO₂/N₂ ガスであり、拡張不確かさは、0.7 % 程度である。

EURAMET 1092; EURO.QM-K4.2 は、VSL が幹事の窒素希釈のエタノール標準ガスの測定との比較であり、参加者は、NPL, CEM, INMETRO, NMISA である。2009 年 5 月に開始予定。

EURAMET 1028 は、VSL と INMETRO の天然ガスの測定に関する 2 国間比較である。含まれる 10 成分の KCRV からの偏差は、0 ~ 0.3 % 程度である。

EURAMET 1027 は、微粒子に関する比較であり、METAS が幹事で、BAM, LNE, METAS, NPL, UBA(G) が参加する。数平均粒子径を報告する。

EURAMET 1002 は、超微量の水蒸気の測定との比較であり、NPL が幹事で、NIST, PTB, NPL, NMIJ が参加する。キャビティリングダウンレーザー分光法水分計 (CRDS : Cavity ring-down Spectroscopy) の校正を行う。

EURAMET 886; EURO.QM-S3 は、マルチコンポーネント (30 種) VOC ガスの比較であり、濃度は環境レベルである。30 種の VOC が対象で、オゾン前駆体として、EU directive 2002/3/EC Annex VI で規制されている成分である。NPL, INRIM, FMI, VSL, NIST, KRISS, UBA(A), ISCIII, JRC, Garmisch lab GAW が参加予定である。サンプルの濃度域は、1 - 10 nmol/mol で、質量比混合法による調製である。新規比較が 1 件で詳細は次回の報告にある通りである。

・ COOMET : Dr. Yuri Kustikov (VNIIM)

COOMET 代表の Dr. Yuri Kustikov より、域内での活動状況及び国際比較への参加状況について報告があった。

COOMET.QM-K1a は、窒素希釈の CO の比較であり、幹事は VNIIM、参加機関は、VNIIM (Russia)、Ukrmetrteststandard (Ukraine)、BelGIM (Belarus)、BAM (Germany) である。ガス濃度は、CO : 90 ~ 110 µmol/mol 及び 900 ~ 1100 µmol/mol であり、結果は良好である。(ドラフト B) COOMET.QM-K23.b は、合成天然ガスの比較であり、幹事は、VNIIM、参加機関は、VNIIM (Russia)、Ukrmetrteststandard

(Ukraine)、BelGIM (Belarus)、BAM (Germany)、SMU (Slovak Republic)、CMI (Czech Republic) である。各ガス成分の濃度は、N₂ 7 %, CO₂ 3 %, Ethane 9.5 %, Propane 3.5 %, iso-Butane 1 %, n-Butane 0.8 %, CH₄ balance である。1カ所のNMIを除いて、結果は良好である。(ドラフトB)

・ 新たな国際比較の提案

新規の国際比較として、以下の5件が、新たに提案された、あるいは経過報告がなされた。

・ CCQM-Pxx, 動的発生法による ppb レベルのトランスファースタンドの評価 : Dr. Bernhard Niederhauser (METAS)

Dr. Niederhauser Bernhard より、プロトコルの説明があった。比較の対象となるのは、動的発生法そのものであり、METAS よりアンモニア (発生量 : 400 ng/min ~ 600 ng/min at 30°C) あるいはベンゼン (発生量 : 80 ng/min ~ 120 ng/min at 30 °C) のパーミエーションチューブを供給し、参加者は十分な安定化の後に、パーミエーションチューブの質量流量 (発生量) の評価を行うというものである。参加には、動的発生法のシステム (天秤を含む) が必要である。安定化時間は、72 時間、温度は、29.8 °C 及び 30.2 °C である。また圧力は絶対圧で 1013 hPa である。測定後に、パーミエーションチューブは METAS に送り返され再び評価される。予定されている Schedule によれば、試料の発送は、2009 年 12 月から 2010 年 10 月に掛けて順次行われるとのことである。NMIJ も可能であれば、参加する。

・ CCQM-Kxx, 低濃度酸素標準ガスの分析比較、O₂/N₂ at 5 μmol/mol, Zeyi Zhou (NIM)

Dr. Zeyi Zhou より、提案の背景と比較の概要の説明があった。NIM では、高純度化装置を組み込んだガス充てん設備の導入や分析計の大幅な更新を行った。このため、高純度の希釈ガスが得られ、高精度の標準ガスが調製可能になったとのことである。今回、特に酸素除去による高純度化に対応すべく低濃度酸素の比較の提案を行ったとのことである。他の参加者からは、さらに低い濃度での比較を希望する声が多く、結果的には、1 μmol/mol 以下の濃度での比較になる模様。もし比較が行われれば、NMIJ も参加することになるが、かなり難しい比

較になると考えられる。

・ CCQM-Kxx, SO₂/N₂ (air) at 100 μmol/mol, Frank Guenther (NIST)

Dr. Frank Guenther より、比較の概要が説明された。本比較は、いわゆるコアな基幹比較とされるCCQM-K1cの再比較に当たるものであり、CMCを登録する全てのNMIは参加する義務がある。質量比でのサンプルの調製が行われ、その不確かさは、0.05%程度となる。カバーするCMCの範囲は、10 μmol/μmol/mol から 5000 μmol/μmol/mol のSO₂/N₂ (air)標準ガスである。実行は、2010年度とのことであり、CERIが参加する予定である。

・ CCQM-Kxx, Refinery gas, Rob Wessel (VSL)

Dr. Rob Wessel より、多成分ガスの代表である、石油精製ガス、石炭ガス相当のガスの比較の提案があった。成分は、以下の通りである。日本は、参加しないと思われる。

10 - 15 × 10⁻² mol/mol CH₄、10 - 15 × 10⁻² mol/mol C₂H₄、1 - 5 × 10⁻² mol/mol C₂H₆、1 - 5 × 10⁻² mol/mol C₃H₆、0.4 - 1 × 10⁻² mol/mol C₃H₈、0.5 - 3 × 10⁻² mol/mol 1,3-butadiene、0.3 - 0.7 × 10⁻² mol/mol 1-C₄H₈、0.3 - 0.7 × 10⁻² mol/mol i-C₄H₈、7 - 10 × 10⁻² mol/mol H₂、3 - 5 × 10⁻² mol/mol N₂、50 - 60 × 10⁻² mol/mol He

・ “Liquid” preparative comparison, Gergely Vargha (NPL)

全くの概念的な説明であるが、液体を直接導入することによって調製する調製法の比較とのことである。例えば、VOC等をシリンジあるいはループを用いて、希釈ガスに直接導入気化する方法である。

・ 国際比較に関するストラテジーについて

これまで行われてきた、国際比較、特にガス分析に関する国際比較のカテゴリや比較の概要とカバーする CMC 等、今後の国際比較あり方について、どのような方針で行っていくかについての議論のためのプレゼンを Dr. M. Milton が行った。国際比較を大きく次の3分類に分ける。“Core”、“Analytical Challenge”、“Natural Gas”ある。天然ガスは、多成分且つ広い濃

度範囲の成分を含むガスの代表というところである。

・その他

WMO 関連の報告として、GAW-VOC、WCC-VOC(World Calibration Centre for Volatile Organic Compounds)に関する報告があった。NMI と WMO の機関が協力して大気中 VOC の分析に用いる標準ガスのトレーサビリティ体系を構築する。現状の WCC-VOC の標準ガスは、ppb レベルの VOC ガスに関して、不確かさおよそ 5～10%のようであるが、2%程度を目指しているようである。

第 22 回ガス分析ワーキンググループ (CCQM-GAWG)の概要

- ・開催場所および開催時期: Windsor Barra Hotel (ブラジル、リオデジャネイロ)にて 2009 年 11 月 4 日～11 月 5 日
- ・出席者 14 カ国、18 名程度
- ・日本からの参加者: 加藤健次 (NMIJ)、上原伸二氏 (化学物質評価研究機構)

・会議の概要

基幹比較 (CCQM-K46、K51、K53、K54、K65、K66、K68、K74、K76、K77、BIPM.QM-K1、計 11 件、パイロットスタディー (CCQM-P110)、各地域内での比較の結果報告あるいは進捗状況報告などがあった。同時に行われた OAWG の主催で 11 月 3 日に定量 NMR ワークショップが開催された。ここでは、定量 NMR を用いた純度測定などをターゲットとした 6 件の報告が行われた。11 月 4 日には BAWG、GAWG および OAWG の合同の WG が行われ国際度量衡局物質質量諮問委員会チェアマンの報告などが行われた。11 月 6 日には、ブラジルの国立計量研究所である INMETRO の見学会が行われた。

・主な基幹比較の結果など

・ CCQM-K51 : 窒素中の一酸化炭素の分析の比較、Dr. Angelique Botha (NMISA)

結果は、第 21 回の GAWG の通りである。HFDTLS ステートメント (当該比較がカバーする CMC の範囲) は、窒素中の 1 $\mu\text{mol/mol}$ 以上の CO の分析である。ただし、分析法によって濃度の上限が決められる。

・ CCQM-K66 : メタンの純度測定の比較、Dr. Kenji Kato (NMIJ)

Dr. K.Kato より各 NMI から報告値に関する速報を行った。対象となった成分の分析手法は、ほぼ全てガスクロマトグラフであった。アルゴン、エタンについては、1 所を除けば、おおむね一致している。CO₂ については、2 所を除いてよく一致している。エタンについては、よく一致している。窒素に関しては、ばらつきが大きい。これから、返還された試料の再分析を行い、試料の経時変化を確認した後、2 月 1 日までにドラフト A を提出することとなった。KCRV は、参加者のデータから、はずれ値を除いたものの統計的な平均とすることとなっている。HFDTLS は、合成天然ガス等の原料として用いるメタン、エタン、プロパン中の 10 $\mu\text{mol/mol}$ 以下の CO、CO₂、O₂、Ar、HCs の不純物分析である。

・ CCQM-K68 : 大気中濃度亜酸化窒素の測定の比較、Dr. Jin Seog Kim (KRISS)

本比較の概要は、第 21 回の GAWG(Global Atmosphere Watch-Volatile Organic Compounds)の通りである。HFDTLS は 200 ppb～20 ppm の合成空気中の亜酸化窒素標準ガスである。全ての参加者は、分析に GC-ECD を用いており、結果は、おおむね良好である。特に NMIJ、KRISS、NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)が良好な結果であった。ただし NOAA は、不確かさが多少大きい。

・ CCQM-K71 : スタックガス (多成分) の測定の比較、Dr. Robert Wessel (VSL)

測定対象については、前回の GAWG 報告にあるとおりである。マトリクスが高濃度の CO₂ を含むため、通常のバイナリの標準ガスを校正用に用いた測定は困難である。結果としては、CO は 3 の NMI が大きくはずれた。CO₂ は、1 の NMI が不確かさの範囲外になった。プロパンについては、2 の NMI が不確かさの範囲外になった。また、1 の NMI が測定値を報告しなかった。NO については、不確かさの範囲外になったところが 3 所、大きな不確かさを報告してきたのが 2 所と全体に結果はばらついている。また、1 の NMI が測定値を報告しなかった。

SO₂については、全体的にばらついてはいるが、1のNMIが不確かさの範囲から少し外れた以外は、おおむね良好な結果となった。

・ CCQM-K46 : 窒素中アンモニアの分析の比較、Dr. Robert Wessel (VSL)

概要については、前 GAWG の報告にあるとおりである。Dr. Robert Wessel より、ドラフト A の報告があった。最小と最大の報告値の差は 5 % 以上あり、そもそも、ばらつきの原因は不明のままである、試料の経時変化や、調製の不確かさも比較的大きく、今後、再比較の可能性もあるのではないかと思われる。2 日目に統計の専門家による、CCQM-K46 における KCRV に関する説明があった。

・ CCQM-K74 、 CCQM-P120 及び CCQM-P110: 空気中の NO₂ の分析の比較、Dr. Robert Wielgosz (BIPM)

概要については、前 GAWG の報告にあるとおりである。Dr. Robert Wielgosz より、プロトコルの説明と比較の経過報告があった。試料は、既に発送手配が終わっており、順次、各 NMI に到着する予定である。実際、NMIJ には、本 GAWG に参加する直前に試料が NMIJ に到着している。今回は、試料の安定性に問題がある可能性のため輸送および測定の実作業が極めてタイトになっている。測定後の試料は 2010 年の 1 月 15 日までに BIPM に送り返す必要がある。KCRV は、VSL によって質量比で調製した値及び、BIPM において、パーミエション法により発生させた校正ガスによる測定値によって決められるようである。CERI は K74 に参加、NMIJ は P110 に参加している。

・ CCQM-K65 : メタン中のメチルメルカプタン及びエチルメルカプタンの分析の比較、Dr. Olga Eframova (VNIIM)

幹事研究所 VNIIM の Dr. Olga Eframova より、ドラフト B レポートについて報告があった。参加 NMI は、VSL、KRISS、VNIIM、NPL の 4 所である。各成分の濃度は、20 から 30 $\mu\text{mol/mol}$ であり、分析は、GC-FPD あるいは GC-SCD によって行われている。KCRV はから質量比混合法による調製値である。各参加 NMI の結果は、全て相対偏差

1%以内、且つ不確かさの範囲内であり良好であった。HFDTLS は、メタンあるいは窒素中の 10 から 100 $\mu\text{mol/mol}$ の濃度の硫黄化合物 (SO₂、H₂S を除く) の分析である。

・ CCQM-K76 : 窒素中の二酸化硫黄の分析の比較、Dr. Franklin Guenther (NIST)

Dr. Guenther より、プロトコルの説明があった。本比較は、100 $\mu\text{mol/mol}$ の二酸化硫黄 (窒素希釈) の測定の比較である。試料は、少なくとも 2 年は安定である。実際には質量比混合法で調製され、少なくとも 4 ヶ月の安定性試験で、安定であったものを用いる。また、CCQM-K1d の再比較であり、コアな比較の一つである。そのため、17 カ国と多数の NMI が参加している。日本からは、CERI が参加する。KCRV は、質量比混合法による調製値であり、その不確かさは、0.05%程度となる。HFDTLS の範囲は、10 $\mu\text{mol/mol}$ から 5000 $\mu\text{mol/mol}$ の SO₂/N₂ (窒素、air) 標準ガスである。

・ CCQM-K77, Refinery gas (合成石油精製所ガス), Dr. Rob Wessel (VSL)

前回、新規提案された比較である。Dr. Rob Wessel より、経過報告がなされた。

・ BIPM.QM-K1 : 大気環境濃度のオゾンの測定の比較、Ms. Joelle Viallon (BIPM)

前回の報告の通りであり、Ms. Joelle Viallon より、その後の経過報告がなされた。レファレンス値は、SRP (標準分光器) の upgrade により、約 1% 程度低下した。CENAM は、designate の準備中であり、それを待って参加するとのことであった。

・ 各 RMO からの比較の進捗などの活動状況についての報告

・ APMP : Dr. Kenji Kato (NMIJ)

APMP 代表の Dr. K. Kato が、APMP 内の国際比較の状況及び最近の結果について報告を行った。APMP QM-S1 (gravimetry) は、前回の通り。新しい比較として APMP QM-K41 (H₂S/N₂) の報告を行った。これは、CCQM-K41 とリンクする国際比較で、10 $\mu\text{mol/mol}$ の硫化水素の分析の比較である。参加予定は、KRISS、NIM、NMISA の 3 カ国である。この他には、マレーシアで行われた第 7 回 APMP-GAS- CRM ワークショッ

プの報告と次回日本で行われる予定のワークショップの紹介を行った。

・ EURAMET : Dr. Robert Wessel (VSL)

EURAMET 代表の Dr. Robert Wessel より、最近の標準ガス関連の比較、会議の開催状況などの概要報告を行なった。最近行われたあるいは、行われる予定の 5 件の比較については以下の通りである。

EURAMET 708 は、NIST-VSL の 2 国間比較のシリーズであり、前回の SO₂/N₂ と異なり現在進行しているのは、ppb レベルの NO の分析とのことであった。EURAMET 937 は、B50 規格の窒素の純度測定と比較であり、BAM、NPL、LNE、INRiM で行われており、結果は 2010 年の夏の予定である。EURAMET 1002 は、超微量水分の CRDS による測定の比較であり、NPL が幹事となり、NIST、PTB、NPL、NMIJ (温度湿度科) が参加している。NPL と NMIJ はレポートを提出している。EURAMET 1092; EURO.QM-K4.2 は、前回の通りである。EURAMET 1113 は、前回新規として報告されたもので、自動車排ガスの質量比混合法による調製の比較であり、INMETRO、IPQ、SMU、NMISA、VSL が参加している。測定は、VSL にて行われる予定である。

以上の通りであるが、毎回 2~3 件程度が入れ替わっており大変活発かつ効率よく比較が行われていると思われる。また、NMISA の参加する国際比較が大変多いという印象がある。

・ SIM : Dr. Franklin Guenther (NIST)

SIM 代表の Dr. Franklin Guenther より、SIM.QM-S2(メタン/空気)、SIM.QM-K1c(NO/N₂)について報告があった。

・ COOMET : Dr. Olga Eframova (VNIIM)

VNIIM の Dr. Eframova より、COOMET.QM-K1 c (NO/N₂:100 μmol/mol および 1000 μmol/mol)、COOMET.QM-K1d (SO₂/N₂:100 μmol/mol および 1000 μmol/mol) 計画について報告があった。

・ 新たな国際比較の提案

新規の国際比較として、以下の 2 件が、新たに提案された、あるいは経過報告がなされた。前回提案された動的発生法による ppb レベルの標準ガスの発生(METAS)と

“Liquid” preparative comparison(NPL)については、特に報告はなかった。

・ 低濃度酸素標準ガスの分析の比較、O₂/N₂ at 5 μmol/mol, Zeyi Zhou (NIM)

Dr. Zeyi Zhou より、前回の WG での議論を受け、現在、0.5 μmol/mol での比較を行う準備として、KRISS との 2 国間比較を予定しているとのことであった。1 μmol/mol 以下の濃度での比較は、分析計の選択や大気中酸素の影響などが問題となり、NMIJ も参加することになると予想されるが、かなり難しい比較になると考えられる。

・ ハロカーボン (ppt レベル)、George Rhoderick (NIST)

詳しい説明はなかったが、大気環境中の極めて低濃度のフロン類など(200ppt~500ppt)の測定の比較と思われる。対象となる成分にもよるが NMIJ ではおそらく対応しにくいと思われる。Freon 111,113 などが対象らしい。

・ その他

KRISS より、大気濃度 CO/Air(5 μmol/mol)、希ガスの混合ガスなど提案があった。また、窒素中の低濃度水素、空気中メタン、ホルムアルデヒドなどが将来の比較の候補として考えられると BIPM から示唆された。

・ 効率よい国際比較の実施と CMC 登録に関するストラテジーについて

ガス分析に関する国際比較の今後の方針や CMC のレビューに関連して、いくつかの重要な議論が行われた。以下、これらの今 WG における結論の一部を紹介する。

・ 効率的な基幹比較の設計に関して、コアな成分と濃度、分析的にチャレンジングな成分と濃度に分け、さらにコアな成分を種類、濃度範囲で規定し、比較の頻度などについて議論を行った。コアな成分、天然ガ

スのグループの候補が、いくつか挙げられ、それぞれ一定の周期で4年毎の比較を繰り返す。分析的にチャレンジングな成分と濃度は、上記以外のすべてとする。

・Criteria for use of broad HFTLS に関して、いくつかの基幹比較に参加することによって、コアなガス種のコアな濃度範囲について、包括的にCMCを認めるという案があるが、その条件として、当初天然ガスとそれ以外のコアなガスについて、一定の期間の内に規程の件数の国際比較に参加する案がある。どの程度の期間か、また参加数にするかが問題である。また、どのような不確かさにするかについては、もっとも新しいものとする。また、必ず品質システムを持つということが条件とされた。

・ガス分析に関するCMCのre-reviewに関して、Dr. Miltonより、オゾン、最新の基幹比較に関連するものを対象とするという案が出された。特に議論はなく、決まったが、これより見直しの作業に入ることになる。具体的には、CCQM-K51等5件の基幹比較である。

・BIPMからの連絡、ミーティング等の案内など

BIPMのガス関連の研究計画についての紹介があった。スタッフの紹介で、これまでの3人に加えて、2年間の契約で博士が1人、50%のパートタイマー1人のスタッフが増えた。オゾンの分析に関連してNO₂の動的発生法に関しての比較的詳しい紹介があった。また、ホルムアルデヒドに関して新しいプロジェクトが始まる。CRDSを用いる。その他の内容は、これまでに説明されていたものとほとんど同じであるが、NMIJでの今後の開発方針を考える上で参考になる。また、BIPMとNPLが、ナノ粒子に関するワークショップを行う。これらの情報は、ホームページから得られる。

・その他

NMIJのDr. K.Katoより高圧ガス容器のオゾンパッシベーション処理および、高圧容器詰めのおゾンガスに関する技術の紹介があった。オゾンは、一般的には非常に不安定であり、容器に充填して保存する等と言うことは全く想定されていないが、オゾンパッシベーション処理により容器内での

安定化が可能になった。また、その他のガスの安定化にも寄与すると考えられ、幾つかの純ガス及び低濃度ガスに関して行った実験の結果が紹介された。

・次回以降の開催予定について

今回の開催は、2010年4月12～16日にBIPM(パリ)にて開催される。次々回については、Dr. Li Tong Kooi (HAS、シンガポール)より紹介があった。シンガポールにて2010年11月の1～5日の週に行われる予定である。

参加しての感想

第21回、第22回のGAWGでは、比較的多くの新規の基幹比較あるいはパイロットスタディーの提案がなされたが、参加可能なものが少なく感じる。ただし既に参加した比較のドラフトAやBの報告があり、これらに関しては、非常に結果が良く、NMIJの技術も、現在係わっているガスに関しては世界的レベルに達してきたと感じられる。動的発生法に関する比較や、光学的手法による分析の比較など新しい分野での国際比較であり、是非参加して、このような分野での技術的な遅れをとらないようにしたいと考えている。ただし、設備、人的資源、費用といった様々の問題点を解決する必要がある。

その他には、KCWGにおいても議論され、さらに各WGにおいて、CMCと国際比較の関連、効率的な国際比較の実施などについての議論が盛んである。特に、CMCと国際比較の関連、効率的な国際比較の実施などについての議論が今後どのような方向に進むかは重要である。既存のCMCと国際比較との整合性を見直す作業は、次のサイクルX Iより始まることが決まり、標準ガスの分野でも、最近の国際比較に関連するCMCを見直すこととなった。このような中で国際比較への参加と、どのような比較に参加すれば、CMCの登録に際してのエビデンスとなるかは、重要な点である。

また、NMIの義務としては、新たな国際比較を自ら提案する必要がある。NMIJでも、国際比較の幹事を行う、あるいは他のNMIへの協力などの貢献が求められてくると思われる。また、APMP内の他のNMIからは、APMP内比較の要望もあるようで

あり、NMIJ 側での対応も重要と考えられる。

・第 21 回 GAWG の開催地の印象について

これまでより、開催時期が遅いこともあり、気候は温暖であり、BIPM の庭も、色とりどりの花であふれている感じであった。ただ、パリ滞在のはじめと終わりは、雨模様で比較的寒かった。物価は決して安くないが、ユーロが前回より下がったため、前回と比べると割安感がある。パリから帰った直後に、新型インフルエンザのニュースが伝わり、滞在中でなくて良かったと思った。

・第 22 回 GAWG の開催地の印象について

会議の会場となったホテルは、まさに海岸に面しており、リゾート地という印象であった。そのためか、ホテル代はかなり高く、参加者の負担も大きかったようである。気候は、初夏であり日中は 37 度とかなり暑いと感じたが、朝夕の会場のホテルとの移動だけであり、さほど問題ではなかった。初日の定量 NMR ワークショップと最終日の見学は INMETRO で行われたが、移動の際は毎回渋滞に巻き込まれることとなった。バスからの景色も、遠目には、美しいのであるが、入り江の水の汚さや、もし仮に地震があったら壊滅とも思えるような住宅が並んでいる様は、急速に発展しつつある国を感じさせた。WG の最中に何度か停電があり、プレゼンが中断した。このような停電は途上国での会議ではしばしばあることであるが、帰国後、数日経った日のニュースでは、当地で大規模な停電があったと報じられていた。幸い帰国後のことではあったが、停電の範囲はリオデジャネイロやサンパウロなどを含むかなり広範囲にわたり 4 時間という長時間の停電ということであり巻き込まれていたら、かなり大変であったと思われる。空港との往復に関しては、道路の渋滞と多少の不手際を除けば、大変親切に手配されており、結果的には困ることはなかった。その他、やはり、ブラジルは遠く、時差と長時間の移動に伴う、時差ぼけはこれまでで一番ひどく、単なる時差ぼけであれば、1 日 2 日で戻るのであるが、今回は完全に回復するのにおよそ 1 週間か

かった。

一方、ニュースなどで報じられていた治安の悪さに関しては、幸いにしてまったく感じることなく戻ってこられた。おそらく国によって、どのような場所が安全かは異なると思われるが、ブラジルでは、今回のように中心から離れたところが結果的にはよかったのではないかとと思われる。



INMETRO 敷地内の一つの研究棟



会議の様子

第 21 回及び第 22 回 CCQM-IAWG 出張報告

独立行政法人産業技術総合研究所
計測標準研究部門無機分析科
日置 昭治

1. はじめに

2009年中に2回開催された物質質量諮問委員会(CCQM)無機分析ワーキンググループ(IAWG)会議の内容について紹介する。国際比較の進捗の関係から、2回の会議において類似の内容が報告されている部分もあり、一部重複する報告となることをご容赦頂きたい。

2. 物質質量諮問委員会無機分析ワーキンググループ会議(2009年春季)

2.1 概要

例年通り春季にはBIPM(国際度量衡局、パリ、フランス)で開催された(2009年4月20日～22日)。部分的に合同で開催された電気化学分析ワーキンググループ(EAWG)会議への参加者を含めると、50名以上の参加者があった。名前を確認できた参加者は下記の通りである。

参加者(括弧内は所属機関):

Mike Sargent(英国 LGC), Robert Kaarls(CCQM BIPM), Thiago Araujo(ブラジル INMETRO), Luigi Bergamaschi(イタリア INRIM), Marina Bezruchko(ロシア VNIIM), Peter Bode(オランダ IRI), Mirella Maria Buzoianu(フランス INM), Oktay Cankur(トルコ UME), Koichi Chiba(日本 NMIJ), Joanne Sheot Harn(シンガポール HAS), Derek Craston(LGC), Paul De Bievre(国際純正および応用化学連合、IUPAC), Elisabete A. De Nadai Fernandes(ブラジル CENA), Tero Eklun(フィンランド MIKES), Ales Fajgelj(国際原子力機関、IAEA), Paola Fiscaro(フランス LNE), Wai Hong Fung(香港 GLHK), Anna-Lisa Hauswaldt(ドイツ PTB), Ruth Hearn(LGC), Sarah Hill(LGC), Akiharu Hioki(NMIJ), Euijin Hwang(韓国 KRIS), Heinrich Kipphardt(ドイツ BAM), Victor Koryakov(ロシア VNIIM),

Guillaume Labarraque(LNE), Liliana Valiente Licenciada(アルゼンチン INTI), Mare Linsky(南アフリカ NMISA), Liandi Ma(中国 NIM), Lindsey Mackay(オーストラリア NMIA), Bertil Magnusson(スウェーデン SP), Michal Mariassy(スロバキア SMU), Yoshito Mitani(メキシコ CENAM), Chuen Shing Mok(GLHK), Pranee Phukphatthanachai(タイ NIMT), Kenneth Pratt(米国 NIST), Christophe Quétel(欧州共同体 IRMM), Sebastien Sannac(LNE), David Saxby(NMIA), Detlef Schiel(PTB), Abdulghani Shakhshiro(IAEA), Richard Shin Koy Sien(HAS), Ralph Sturgeon(カナダ NRC-INMS), Andrew Tromans(ニュージーランド MSL), Gregory Turk(NIST), Sophie Vaslin-Reimann(LNE), Alberto Villa(チリ Fundacion Chile), Jun Wang(NIM), Charun Yafa(NIMT), Masaki Ohata(NMIJ), Petra Spitzer(PTB), Wladyslaw Kozlowski(ポーランド Poland), Pia Tonness Jakobsen(デンマーク DFM), Viatcheslav Kutovoy(ロシア VNIIFTRI)。他に若干名の参加者あり。

会議議題日程にしたがって、主に、進行中の国際比較の進捗状況及び関連の話題が報告された。新規の国際比較の提案がいくつか出され、スケジュールが確認された。全体を大きく分けると、組成標準物質に関する国際比較とそれらに関連する技術の報告、その他のIAWG全体の話題、純物質系標準物質に関する国際比較の報告、Method Validation(方法の妥当性確認)に関するワークショップに分かれていた。NMIJ(産業技術総合研究所計量標準総合センター)からは、幹事機関を務めているCCQM-P119(鉛フリーはんだ中の鉛の定量)について進捗状況を報告した。また、NMIJからは他に幹事機関を務めているSwordfish(めかじき)のスペシエーションに関する国際比較

CCQM-P96 (Swordfish 中の As 総量とアルセノベタイン) のアルセノベタインの定量値に関する不一致の原因に関する最終報告があった。

2.2 会議の詳細

(1) 純物質系標準物質に関する国際比較の進捗状況 (IAWG 会議と EAWG 会議の合同会議)

まず、基幹比較ワーキンググループ (KCWG) 座長から KCWG 会議の報告があった。"Guidelines for the CCQM KCWG on the Review of Chemistry CMCs for Inclusion in Appendix C of the CIPM MRA" [CIPM (国際度量衡委員会) MRA (相互承認協定) の付属書 C への掲載へ向けた化学 CMC (校正と測定的能力) の審査に関する CCQM KCWG のためのガイドライン] は、CMC 登録の正確な判断基準を示すためのものであって、今回の CCQM 本会議での承認を求めるものである。内容としては、たとえばパイロット研究を能力の証拠にするのであればそこでは正式の参照値が決められていなければならないとか、論文を証拠にするのであれば計量学的な観点がカバーされていなければならないことなどが含まれている。また、基幹比較とパイロット研究が並行して実施される場合には、CMC 申請の証拠とするためには必ず基幹比較の方に参加しなければならないという基本原則が示された。課題としては、CMC と基幹比較が 1:1 対応になっていない場合の判断基準が求められていること、既存の CMC の review (見直し審査) をどうするかということ、さらなる基幹比較が必要であること (特にカテゴリー 2 の無機校正用溶液について言及) が述べられた。個別の国際比較の報告については以下の通りである。

[CCQM-K34.2 \(フタル酸水素カリウムの純度分析\)](#) は UNIIM と INMETRO のために SMU が実施した補助比較である。SMU を通して CCQM-K34 へつなげられる。

[CCQM-K48 \(塩化カリウムの純度分析\)](#) の報告が先々回の速報と先回の報告に続いて NIM からあった。7 機関の NMI (国家計量標準研究所) の参

加で、6 機関が電量滴定法、NMIJ が重量分析法であった。measurand (すなわち分析対象についての指定された量) は KCl assay based on chloride content (塩化物イオン含有量に基づく KCl の純度) であり、いずれも臭化物イオンを定量して補正していた。その他の不純物情報を示した機関もあったが、NMIJ が示したよう化物イオンについては "undetected" (未検出) とだけ示されていたので、NMIJ から報告した検出下限も報告書に示すように要請した。不確かさの多少大きい 1 機関が少し低値で、他 6 機関の不確かさは同程度であり、そのうち NIST のほか唯一重量分析法を用いた NMIJ が少し高値 (0.02 % 程度; 13.4156 mol/kg、拡張不確かさ 0.0019 mol/kg) である。KCRV (基幹比較参照値) としては臭化物イオンを補正した全データの median (メジアン、中央値) (13.41229 mol/kg、拡張不確かさ 0.00023 mol/kg) とされた。

[CCQM-K73 と P19.2 \(塩酸濃度\)](#) は NIST と CENAM が幹事機関であり、CCQM-P19 (2000 年) と CCQM-P19.1 (2002 年) が約 0.01 mol/kg の塩酸濃度について実施されたのに続くものである。以前からの懸案が先送りされていたもので、基幹比較とパイロット研究を並行して行うが、実施中の NIST と CENAM 間の輸送テストの結果を待って、CCQM 比較の本実施に進む予定である。順調であれば 2009 年 6 月 1 日に試料を送付予定で結果報告期限は 2009 年 9 月 1 日とのことである。pH 測定への目的などの観点から濃度については約 0.01 mol/kg と約 0.1 mol/kg のどちらがよいかの議論があったが、約 0.1 mol/kg に決まった。容器は確定ではないが、250 mL の高密度ポリエチレン製 (アルミニウムコートされた PET 袋入り) になる可能性が高い。参加機関は NIST、CENAM、SMU、NIM、DFM、INMETRO、KRISS、NMIJ のほか、VNIIM と MSL がパイロット研究に関心を示した。measurand としては、酸濃度、塩化物イオン濃度、HCl 濃度、不純物が挙げられたが、塩化物イオン濃度のつもりであった機関もなく、基幹比較の measurand については酸濃度と決まった。なお、

デンマークにおける民間会社 Radiometer から DFM への pH 計量の移管に関わって、DFM、SMU、NIST 間での約 0.1 mol/kg の塩酸の比較が行われたことも報告された。

[CCQM-P107\(亜鉛の純度分析\)](#)は BAM が幹事である。分析対象は 0.1 mg/kg – 5.0 mg/kg レベルの Ag、Bi、Cd、Cr、Ni、Tl (6 元素必須) で、元素標準液の原料評価という意味での比較である。NMIJ を含む 8 機関の参加である [BAM は 3 つのデータと IDMS (同位体希釈質量分析法) のデータ]。先回の報告に続いて、最終結果が示された。大きくはずれている 1 ないしは 2 データを除くと他は $\pm 20\%$ 以内に入っており先行の CCQM-P62 (ニッケルの純度分析) からは大きく改善された。参照値として IDMS の結果 (Bi については median) を用い、不確かさは測定不確かさと均質性から見積もることが示された。NMIJ の結果は概ね参照値と一致している。[CCQM-K72 と P107.1 \(高純度金属の純度分析\)](#) の実施の方向性にはなっているが、試料は選定中であり (亜鉛が有力)、時期は 2010 年初期とだけされている。以前から非金属成分にも関心が表明されており、それに関しては並行してのパイロット研究とされるかもしれない。次回会議で候補物質を提案するのがよいとされ、無機標準液の基幹比較や Core Capabilities (中核となる測定能力) の議論とも無関係ではないので、さらなる議論が必要である。指定された特定元素の分析であり、純度分析という趣旨には完全には合致しないが、差数法による純度評価能力の一端のデモンストレーションと割り切るということであろう。

[CCQM-P112 \(EDTA の純度\)](#) は BAM が幹事で、SMU と PTB が支援した。高純度 EDTA (中和の形態は自由) を SMU へ送り、そこでまとめてキレート滴定 (BAM の高純度銅から PTB が調製した銅標準液を使用) で純度を比較するというものであった。指定した乾燥を実施してくれたが、乾燥後の放冷は過塩素酸マグネシウム入りデシケーター中であつた。NMIJ は純度決定された EDTA 固体を使っていないので高純度亜鉛を用いて標定した溶液

(0.02 mol/kg) で参加した (固体も送付)。12 月に試料を SMU へ送り、SMU は 2009 年 1 月に測定した。データの処理は全て BAM で行われた。各自が宣言した EDTA 純度と SMU での測定結果は不確かさを考えれば多くの機関が一致していた (NMIJ の溶液の結果も)。特に NMIJ の溶液、SMU、NIM の結果は小さい不確かさで互いによく一致していた。NMIJ の溶液の結果から逆算して報告した EDTA 固体の純度は SMU での測定結果とは微妙なずれがあり気になるところであるが、均質性の問題も有り得るし、単なる information (情報) として報告したものであるし、幹事もそのように明示されているので問題はない。なお、用いた EDTA 固体の密度に関しては結果に大きく影響するにも関わらず参加機関間でまちまちであり、正確な密度が把握されていなかった現実が浮かび上がった。各々が用いた密度で使用時に計算されれば実害はないが、正確な値ではあっても異なる密度を用いると不整合な結果になるので、報告書案を見た段階で、事前に両方の結果を明示するように NMIJ から申し入れておいた。CENAM と INTI の結果は EDTA 中の不純物が場合によっては問題になることを示した。なお、後継の基幹比較への言及はなかった。

(2) 組成標準物質に関する国際比較の進捗状況

[CCQM-K56 と P64.1 \(大豆粉末中の微量元素\)](#) は NIM が幹事で、同じ試料を用いて併行実施された。対象元素は Fe、Zn、Cu、Ca で、濃度レベルは先行のパイロット研究 CCQM-P64 と同程度である。11 の NMI が CCQM-K56 に参加し、他に 7 機関が CCQM-P64.1 に実質的に参加した。先々回 (2008 年春季) と前回 (2008 年秋季) の会議で既に結果は出ており、CCQM-K56 の全体の一致度はいずれの元素もまずまずであった。NMIJ の結果は良好であった。mean (算術平均) も median も大差なく、KCRV は mean とし、その不確かさは mean の標準偏差を基本とすることが確認された。なお先回の会議でも議論があつたが、均質性は十分に小さ

く KCRV の不確かさに独立には加えないことになった。また mean を KCRV とするときに、KCRV の不確かさとして報告値のばらつきを示す標準偏差を用いるかそれに測定数 n の正の平方根の逆数を掛けるかについても意見が分かれて結論が出ていなかったが、標準偏差に測定数 n の正の平方根の逆数を掛けることで反論はなかった(実際 IAWG では多くの場合にそうであるという実態がある)。

CCQM-K64(銅合金の組成 Cu、Sn、Pb、Ni、Fe)は CCQM-P76 の後継基幹比較で、BAM が幹事である。試料は brass(真鍮、黄銅)で、対象元素は Cu(60 %、質量分率; 以下同じ)、Pb(1.5 %)、Fe(0.15 %)、Ni(0.05 %)、Sn(0.03 %)である。5機関(NMI)が参加した。結果報告期限は2008年3月末であったが、先回の会議で初めて最終的な結果が示された。KCRV として、Cu には電解重量分析の結果、その他にはIDMSの結果を採用ということで、先回の会議以降に報告書がまとめられ、今回極めて簡単に報告された。

CCQM-K70とP100.3(天然水中のHg)はPTB、BAM、LNE が幹事である。CCQM-P100.1 と P100.2(純水と天然水中のHg)の後継として、先々の会議で実施が合意されていたものである。EURAMET 924 と連動している。試料は、地下水に質量比混合法で(0.03~0.07) ng/mL レベルの Hg を加えた水である。登録締切は 2008 年 11 月末、試料配布は 2009 年 1 月、結果提出期限は 2009 年 3 月末であった。CCQM-K70 へは 10 機関が参加した。結果の平均値は予想の 64 %程度の値であり、不十分な安定性と輸送上の問題があったようである。基幹比較ではないが、Hg 以外に Cd、Ni、Pb の比較も実施されたが良好な結果であった。

CCQM-P96[Swordfish(めかじき)中のAs総量とアルセノベタイン]は CCQM-K43.1 と同一の Swordfish 試料を使った As 総量とアルセノベタインのパイロット研究である(NMIJ と NIM の共同幹事)。APMP(アジア太平洋計量計画)比較と並行して行われた。濃度レベルは 1 mg/kg -10 mg/kg である。10 g の試料と NMIJ CRM 7901-a(アルセノベタイン

標準液)が配布された。CCQM-K43.1 と同じく、先々回、先回の会議で結果は出ていたが改めて経緯が簡単に紹介された。5つの NMI を含む7機関の参加であった。As 総量に関しては多くが一致していて問題はないのに対して、アルセノベタインは、アルセノベタイン標準液として NMIJ CRM を用いるか BCR CRM を用いるかによって結果が 10 %異なるという現象が先々の会議において明らかになっており、この原因を探るために NMIJ と IRMM において行われたその後の検討結果が先回報告された。BCR CRM は IRMM における検討でも認証値に比べて実際の濃度が平均約 12 %高くなっていることが示された(アンプル間のばらつきが大きい)。アルセノベタイン標準液(NMIJ CRM)について今回追加の検討の結果が示され、INAA(機器中性子放射化分析法)での直接測定の結果、密閉系でのマイクロ波分解液の測定結果、ICPOES(誘導結合プラズマ発光分光分析法)での直接測定の結果がよく一致し、アルセノベタイン標準液(NMIJ CRM)の認証値は実際よりも約 20 %低いことが結論付けられた。座長は論文にまとめることを勧めた。一連の測定によって、アルセノベタイン標準液(BCR-626)の認証値は平均で約 15 %低いことになるので、それに関して質問が出たが、IRMM からは高純度物質からの質量比混合法での調製であることが述べられただけである。今後は改めてプロトコルをきちんと示して CCQM-P96.1 を実施する方向になりそうであるが、具体的な計画は未定である。

CCQM-P106(ポリプロピレン中の Cd、Cr、Hg、Pb の定量)は、NIM、NMIJ、KRISS の共同幹事で、RoHS 指令関連のパイロット研究であり、CCQM-K49[bovine liver(牛の肝臓)中の金属]に続く、feasibility study(能力の検証のための調査)の第2弾という位置づけである。濃度水準は、Cd が 20 mg/kg-80 mg/kg、Cr が 100 mg/kg -400 mg/kg、HgとPbが200 mg/kg -600 mg/kg である。easy(容易)の Cd と medium(中位の難度)の Cr がぜひ参加すべき元素に選ばれていた。21機関か

ら22件(BAM からは2つのグループ)の参加があった。試料配布は2007年11月、結果報告期限は2008年6月末であった。いずれの元素も一部のはずれ値を除けばよく一致した結果であることは前回から示されていた。はずれ値もあるし、特に Cr では median と mean に少し差もあるので参照値(feasibility study という位置づけなので重要である)としてはmedianの採用が決定された(参照値の不確かさとしてはmedianの通常の不確かさ)。このパイロット研究は excellent study(極めて良好な比較)であったということで、参照値などの表を含めた報告書を至急完成させることになった。報告書では後継の基幹比較の計画には言及しない。CMC 申請との関係で、複数の値を提出した機関の値の取り扱いが問題になったが、1つの結果を示してもらった上で改めて報告書案について参加者の意見を求めることになった。

[CCQM-P118](#)[[Algae\(藻類\)中の有害金属](#)]は、前回 IAEA から新しいパイロット研究として提案された”Pt in Algae(藻類中の Pt)”を拡張したものである。大気汚染の良いモニターになるということである。IAEA は Pt にしか関心がないが、”Core Capabilities”(中核となる測定能力)のデモンストレーションとの関係で、IAWG の3回目の feasibility study という位置付けが与えられ、Pt (0.1 mg/kg) 以外に、NIST 主導で Cr (3.0 mg/kg)、Ni (1.0 mg/kg)、Cd (0.1 mg/kg)、Hg (0.1 mg/kg)、Pb (1.0 mg/kg)、As (0.1 mg/kg)が追加された。ぜひ参加すべき元素としては一応 Pt と Ni が指定されている。2009年5月5日(最終的には5月15日)が登録締切、試料配布5月15日、結果報告期限2009年9月30日(当初提案の7月31日から変更)のスケジュールが示された。当初パイロット研究としての提案であったが、基幹比較(元素ははっきり示されなかったが、後に Pt と Ni に決定)を並行実施することになった。試料は1瓶 10 g ということであるが、尋ねたところ必要ならば3瓶でも提供できるということであった。

[CCQM-P119](#)(鉛フリーはんだ中の鉛の定量)に

ついては、2008年9月の第8回 ACRM 会議(日中韓の計量標準研究所間の標準物質に関する会議)で話が出て、前回 NMIJ、NIM、KRISS で共同提案したパイロット研究である。前回の会議直後に、参加・不参加、基幹比較・パイロット研究、テクニックの表明に関して質問状を回した上で、開始した。比較試料は、Sn 96.5 %, Ag 3 %, Cu 0.5 %の組成(質量分率)であり、Pb の濃度は 500 mg/kg - 1100 mg/kg の範囲にあり、均質性は 0.2 g の試料を用いて Pb について 0.41 % (相対標準偏差)である。試料配布は2008年12月初めで、分析結果の提出期限はプロトコルでは2009年3月15日であったが、試料の配布と共に送った手紙に誤って5月15日と書いたのが一部の参加者に混乱を与え、11機関(日本の2つの民間試験所と8ヶ国の NMI で、ドイツからは PTB が参加したが他1機関は最終的には参加を抹消した)のうち3機関の結果が会議の時点で未提出であった。今回基幹比較へ進むかどうかの議論も提案したが、やはり時期尚早ということで、結果が出揃ったところで報告書を配布し、次の会議で”Core Capabilities”との関係を議論して基幹比較へ進むかどうかを議論することになった。

(3) 国際比較以外の技術的発表等

組成標準物質に関する国際比較の個別の進捗状況についての報告はここまでで、”Strategy Development”(戦略の構築)の議論に移った。先に議論したIAWGの3回目の feasibility study という位置付けの CCQM- P118 は”Core Capabilities Matrix”(中核となる測定能力を表すマトリクス表)のテストを含むということが改めて表明された。それがあるので、CCQM- P118 の結果の報告期限を9月末までしか延ばせないという事情があったわけである。”Core Capabilities Table”(Core Capabilities Matrix と同じ)が会議後に配布され、その項目等が最終的に決定されるということである。分析上のチャレンジ(難易度)を記述し、その効果を記録すべきであるとされた。測定結果の報告時

に”Core Capabilities Table”に記入して NIST へ送るということである。詳細は分からないが、秋の会議で報告されるということであり、各々が提出した”Core Capabilities”の妥当性の議論を含めたものになると思われ、その上で報告書がまとめられるようである。

その後、以下3件の技術的報告があった。NMISA の業務や活動状況について簡単な紹介があった。INMETRO からは、biofuels (バイオ燃料) の現状報告があり、その中から国際比較の話が出たが、詳細はまだ明確ではない。PHe (バイオエタノールの pH 値を表すが、その定義はまだ明確になってはいない)、密度、水分への関心のほか、Cu、Fe、Na、P、S、塩化物イオン、硫酸イオンが挙げられたが、国際比較で対象とする元素やイオンは特定されていないし、試料も何がよいかこれから調査するということである。試料配布は来年6月が目標として示された。LGC におけるコリジョンセルを用いた同位体希釈 ICPMS 法について CCQM-P106 の試料を例として説明があった。

CCQM 議長の Dr. Kaarls による CCQM 等の活動報告がいつものように行われた。各 WG の紹介、各国際機関との連携が紹介された。2009 年 3 月の CCQM Chairs meeting (CCQM 座長会議) からの話題が紹介され、”Core Capabilities”に関する WG 毎のアプローチが紹介された。新しい国際比較の提案のための新様式の紹介があった。CCQM 基幹比較のためのデータ評価の原理が紹介され、不確かさは合成標準不確かさで示すべきであることや既存の CMC 登録は 5 年毎に見直されるべきこと等が述べられた。CIPM/JCRB (国際度量衡委員会/地域計量機構-BIPM の合同委員会) からのトレーサビリティに関する要求事項[2項目と3つの Note (注) からなる]が示された。CIPM MRA に関係するいくつかの新しいガイドライン文書ができていたことが紹介された。CCQM KCWG の役割が示された。メートル条約の構成と CIPM MRA の概要が示された。CCQM での現在の主要な事項が列挙され、関係国際機関との共催ワークショップ、ア

ボガドロプロジェクト、biofuels 等も含まれていた。“Data Evaluation Principles for CCQM Key Comparisons” (2008.3.19) (CCQM 基幹比較に対するデータ評価の原理) と “Method for determining acceptable CMCs to ensure consistency with KC results” (2009.3.4) (基幹比較結果と整合して受容可能な CMC を決める方法) の報告について紹介があった。特に前者に関して、均質性を入れると二重カウントにならないかという懸念が出された。通常の比較では、提案時あるいはその後に均質性が示されるのが常であり、その値は十分に小さいことが多い。CIPM/JCRB からのトレーサビリティに関する要求事項 (CIPM/JCRB document on traceability) に対しての IAWG の意見書案が座長から示された。すなわち、IAWG での比較はいつもうまく行っており、校正用標準のトレーサビリティに今以上に条件を付ける必要はないという趣旨の文書であるが、Dr. Kaarls はトレーサビリティは industry (産業界) から来るのではなく NMI からでなければならないと強調した。濃縮同位体のトレーサビリティは難しいという議論があった。また、KCWG からの “Guidelines for the CCQM KCWG on the Review of Chemistry CMCs for Inclusion in Appendix C of the CIPM MRA” (ver. 7) の紹介があったが、CMC と基幹比較が 1:1 対応になっているのが前提の文章があり、IAWG の現実と乖離しているとか、CIPM MRA にないことや CCQM で議論されていない判断基準が含まれているという批判も出た。翌日に KCWG 座長の説明があるということであった。

座長から無機校正用溶液に関する議論が提起された。KCWG から特に新しい基幹比較を実施するように求められているカテゴリーである。簡単な議論があっただけで、次の IAWG 会議で議論することになった。また、同位体比測定に関しても話題となり、元素やマトリックスも挙げたが、こちらも次回議論することになった。一部が基幹比較で他がパイロット研究になるかもしれない。

PTB からアボガドロプロジェクトについて報告が

あった。Si の同位体組成を決めるために、Si-29 と Si-30 を不純物と見立てて IDMS を適用する方法の紹介があった。次のステップとしては、SN 比の改善とバイアス減少のための最適化とのことである。

VNIIM から穀物中の moisture(水分含有量)の測定についての提案があったが、基幹比較の前にパイロット研究をするべきであるとか、そもそも CCT(測温諮問委員会)の問題ではないかを尋ねることになった。将来 dry-mass correction(乾燥質量補正)を必要とする比較を実施する場合に moisture を measurand に加えることも考えられるとのことである。

IAWG と EAWG の合同で、Method Validation(方法の妥当性確認)に関するミニワークショップが開催された。NIM、NIST、NMIA、LNE の事例が紹介された。NIM からは重金属分析用ポリプロピレン CRM(認証標準物質)の実例が CCQM-P106 とも関連づけて紹介された。NIST からは、特に高純度二クロム酸カリウムの純度決定のためのプロセスの詳細な検討が示された。

Method Validation に関するミニワークショップの途中に割り込む形で、VSL(以前の NMi)から BIOREMA プロジェクトと関連する biofuels に関する CCQM 基幹比較の提案があった。2010 年 5 月に試料を配布し、2010 年 7 月に結果提出というスケジュールであった。測定対象成分の候補が示されたが、濃度水準の情報もなくここでの実施決定は困難ということであった。詳細情報が提出されてから議論される見込みである。

2.3 所感およびその他

今回の IAWG 会議では進行中の比較の結果の報告があり、いくつかの新規の比較の提案もあった。かつてに比べると進行中や提案の比較は少なめであるが、CMC 登録と基幹比較の関係、効率的な基幹比較の設計等が議論になっていることもあり、引き続き様子見の時期である。

パリは昨年同様であるが例年になく雨がちの気

候で、朝晩は4月中旬とはいえ多少肌寒いという感じであった。日本円からユーロへの両替レートは成田空港で 135 円/ユーロであり、1年前よりは 20%程度有利であった。空港から市内へは Roissy バスでオペラ座前へ出たが、夕方という時間帯のせいかある程度の渋滞があった。なお、最近ではいつもながら往復のフライトはどちらもほぼ満席状態であった。

11 月の INMETRO(Rio de Janeiro、ブラジル)での WG 会議への登録等に関して紹介があった。11 月 3 日(火)、4 日(水)が各 WG の会議で、5 日(木)が INMETRO の施設見学というスケジュールが示された。



セーヌ河畔の BIPM(中央は陶磁器博物館でその右上が BIPM)



凱旋門

3. 物質標準委員会無機分析ワーキンググループ会議（2009年秋季）

3.1 概要

秋季会議は各国持ち回りで開催されており、Windser Barra Hotel（リオデジャネイロ、ブラジル）で開催された（2009年11月3日～5日）。部分的に合同で開催された電気化学分析ワーキンググループ(EAWG)会議への参加者を含めると、40名以上の参加者があった。名前を確認できた参加者は下記の通りである。

参加者(括弧内は所属機関)：

Mike Sargent（英国 LGC）、Robert Kaarls（CCQM BIPM）、Thiago Araújo（ブラジル INMETRO）、María del Rocío Arvizu Torres（メキシコ CENAM）、Maria Cristina Baptista Quaresma（INMETRO）、Paulo Borges（INMETRO）、Oktay Cankur Tubitak（トルコ UME）、Rodrigo Cacicano de Sena（INMETRO）、Lindsey Gillian Mackay（オーストラリア NMIA）、Heidi Goenaga Infante（LGC）、Carlos Gomez（チリ CMQ - Fundación Chile）、Mary Ane Gonçalves（INMETRO）、Fabiano Gonzaga（INMETRO）、Robert Greenberg（米国 NIST）、Ruth Hearn（LGC）、Andrea Held（欧州共同体 IRMM）、Akiharu Hioki（日本 NMIJ）、Euijin Hwang（韓国 KRISS）、Takayoshi Kuroiwa（NMIJ）、Maré Linsky（南アフリカ NMISA）、Michal Mariassy（スロバキア SMU）、Chi Shing Ng（香港 GLHK）、Masaki Ohata（NMIJ）、Detlef Schiel（ドイツ PTB）、Isabel Cristina Serta Fraga（INMETRO）、Lay Peng Sim（シンガポール Health Sciences Authority）、Petra Spitzer（PTB）、Ralph Sturgeon（カナダ NRC/INMS）、Gregory Turk（NIST）、Liliana Valiente（アルゼンチン INTI）、Robert Watters（NIST）、Kenneth Pratt（NIST）、Christophe Quétel（IRMM）、Jun Wang（中国 NIM）、Andrew Tromans（ニュージーランド MSL）、Yoshito Mitani（メキシコ

CENAM）、Elisabete A. De Nadai Fernandes（ブラジル CENA）、Charun Yafa（タイ NIMT）、Annarita Baldan（オランダ VSL）、Paola Fisicaro（フランス LNE）、David Duewer（NIST）、S. K. Wong（GLHK）。他に若干名の参加者あり。

会議議題日程にしたがって、主に、進行中の国際比較の進捗状況及び関連の話題が報告された。新規の国際比較の提案がいくつか出され、スケジュールが確認された。全体を大きく分けると、純物質系標準物質に関する国際比較の報告、組成標準物質に関する国際比較とそれらに関連する技術の報告、その他の IAWG 全体の話題に分かれていた。NMIJ からは、幹事機関を務めている CCQM-P119（鉛フリーはんだ中の鉛の定量）について進捗状況を報告するとともに、共同幹事を務めている CCQM-P106（ポリプロピレン中の Cd、Cr、Hg、Pb の定量）について主幹事の NIM に代わって最終報告を行った。また、NMIJ からは他に幹事機関を務めている Swordfish のスペシエーションに関する国際比較 CCQM-P96 “As and arsenobetaine content in marine fish” の arsenobetaine に関する不一致の原因に関する最終報告があった。

3.2 会議の詳細

(1) 純物質系標準物質に関する国際比較の進捗状況 (IAWG 会議と EAWG 会議の合同会議)

個別の国際比較の報告は以下の通りである。

[CCQM-K73](#) と [P19.2\(塩酸濃度\)](#) は NIST と CENAM が幹事機関である。まず、NIST から CENAM への往復の輸送試験の結果が報告され、CENAM での測定値は少し低いものの、NIST での測定によれば輸送に基づく偏差はなさそうであるという結論であった。今回の国際比較は、CCQM-P19（2000年）と CCQM-P19.1（2002年）が約 0.01 mol/kg の濃度について実施されたのに続くものである。試料は 2009 年 6 月に配布され、結果報告期限は 2009 年 9 月末であった。濃度は、約 0.1 mol/kg であった。容器は 250 mL の高密度

ポリエチレン製(アルミニウムコートされた PET 袋入り)であった。基幹比較への参加は NIST、CENAM、SMU、NIM、INMETRO、KRISS、NMIJ、IPQ、UMTS、INTI、GUM で(DFM と VNIIFTRI は登録後に参加を取り下げた)、パイロット研究へは MSL、UNIIM、NIMT が登録した。measurand としては、塩化物イオン濃度、HCl 濃度、不純物ではなく、基幹比較については明確に酸濃度と決められていた。小さい不確かさを示したいいくつかの機関の結果にはいくらかの不一致があり、Dr. Ellison によると KCRV を決められないケースとのことで、KCRV の決定は次の会議で実施予定の関連ワークショップ後まで見送りとなった。

CCQM-P112(EDTA の純度) は BAM が幹事で、SMU と PTB が支援した。先回に続くまとめの報告である。高純度 EDTA (中和の形態は自由) を SMU へ送り、そこでまとめてキレート滴定(BAM の高純度銅から PTB が調製した銅標準液を使用)で純度を比較するというものであった。NMIJ は純度決定された EDTA 固体を使っていないので高純度亜鉛を用いて標定した溶液(0.02 mol/kg)で参加した(固体も送付)。宣言された EDTA 純度と測定結果は不確かさを考えれば多くの機関が一致していた(NMIJ の溶液の結果も)。特に NMIJ の溶液、SMU、NIM の結果は小さい不確かさで互いによく一致していた。CENAM と INTI の結果は EDTA 中の不純物が問題であることが改めて示された。一部で検討が継続しているということで最終報告は少し遅らせるということであるし、現時点では基幹比較への言及はない。

CCQM 比較(元素標準液と原料純度) の新提案として、NIST、BAM、PTB の共同提案という形で、元素標準液と原料純度に関する今後の比較について説明があった。CCQM-K8 (4つの元素標準液)のアップデートの目的もあるし、CCQM-P46 (3種類の元素標準液の調製)にも関係がある比較ということである。3種類の比較から構成されている(①原料の純度決定(BAM)、②一次標準液の調製(NIST)、③元素標準液の濃度の正確な測定

(PTB))。①原料の純度決定は、配布の高純度物質中の6つの金属不純物の定量で、候補として高純度亜鉛が挙げられた。②一次標準液の調製は、同一バッチの高純度金属なりが配布され、質量比混合法によって参加機関が標準液を調製し、NIST で集中的に比較測定するというものである。候補として、すず、水銀、セレン、タングステン、ロジウム、マグネシウム、銅、亜鉛などが挙げられた。③元素標準液の濃度の正確な測定では、校正用と試料の2つの元素標準液が配布され、校正用と試料の相互比較をする、あるいは参加機関の一次標準液を用いて試料の測定をするということになる。候補として、約20種類の元素名が挙げられた。③元素標準液の濃度の正確な測定から開始し、募集を2010年5月に行いたいということで、他は2011年の計画である。様々な質問や議論が飛び交ったが、提案通り③元素標準液の濃度の正確な測定から開始することになりそうであるが、元素数としてはたとえば4つということであった。いずれにしても、次の会議で正式に提案される見込みである。

(2) 組成標準物質に関する国際比較の進捗状況

IAWG 単独の会議では、IAWG の座長の Dr. Sargent (LGC)のあいさつに続いて、各自自己紹介を行った。IAWG の組成標準物質に関する国際比較の個別の進捗状況についての報告その他があった。

CCQM-K60 と P86.1(小麦中の Se 総量と Se 化合物) は LGC と NRC が幹事で、以前にも報告のあったものの最終報告である。CCQM-K60 には NMIJ を含む9つの NMI、CCQM-P86.1 には10機関(および4つの NMI)が参加した。Se の濃度は約 17 mg/kg である。CCQM-K60 の Se は8つの NMI がまずまずの一致であった(INTI はかなり高値)。CCQM-K60 の SeMet (セレンメチオニン)に関しては4つの NMI の参加で(他に CCQM-P86.1 に4機関)、LGC と LNE の結果が揃っていて低値、NMIJ と NIM 結果が揃っていて高値という結果であったが、低値と高値といってもその差は各々の結果の

不確かさよりは十分に小さい。Se 総濃度の KCRV ははずれ値を除いた上で、17.3 mg/kg、 $U = 0.2$ mg/kg ($k = 2.4$)と決まり、SeMet の KCRV は、28.3 mg/kg、 $U = 1.6$ mg/kg ($k = 3.2$)と決まった。なお、DoE (同等性の度合い)を示す必要のあることが指摘された。

CCQM-K70とP100.3(天然水中のHg)はPTB、BAM、LNE が幹事である。CCQM-P100.1 と P100.2 (純水と天然水中の Hg) の後継であり、EURAMET 924 と連動して実施されている。はじめの試料は、地下水に質量比混合法で(0.03~0.07) ng/mL レベルの Hg を加えた水であった。登録締切は 2008 年 11 月末、試料配布は 2009 年 1 月、結果提出期限は 2009 年 3 月末であり、基幹比較ではない Hg 以外の Cd、Ni、Pb の比較は良好な結果であった。しかし CCQM-K70 の Hg に関しては、予想の 64 %程度の平均値であり、不十分な安定性と輸送上の問題があったようであり、改めて新しい試料((0.03~0.08) ng/mL の Hg)を用意して再スタートとなった。提示された結果の報告期限は少し延ばされたものの、安定性が2ヶ月ということで、2009年12月末とされた。この時点でまだ試料に余裕があり、追加の参加も可能とのことであった。

CCQM-K75 と P118(Algae 中の有害金属)は、先々回 IAEA から新しいパイロット研究として提案された”Pt in Algae(藻類)”を拡張したものである。IAEA からの今回の会議への参加者がなく、IAEA から託されたパワーポイントファイルを基に IAWG の書記係が説明した。この分析は大気汚染の良いモニターになるということである。IAEA は Pt にしか関心がないが、”Core Capabilities”のデモンストレーションとの関係で、IAWG の3回目の feasibility study という位置付けが与えられ、Pt (0.1 mg/kg) 以外に、NIST 主導で Cr (3.0 mg/kg)、Ni (1.0 mg/kg)、Cd (0.1 mg/kg)、Hg (0.1 mg/kg)、Pb (1.0 mg/kg)、As (0.1 mg/kg)が追加された。ぜひ参加すべき元素としては一応 Pt と Ni が指定され、その部分が基幹比較とされた。結果報告期限は、当初提案の 7 月 31 日から変更があつて、2009 年 9 月

30 日であった。試料は1瓶 10 g であった。CCQM-K75 に13機関、CCQM-P118 に 14 機関の参加であった。CCQM-K75 の Pt と Ni の結果は一部を除き概ね重なっていた (CCQM-K75 について NMIJ は ID-ICPMS)。CCQM-P118 の Cr の結果は極端な結果以外は概ね重なっていたし、CCQM-P118 の As の結果は全て重なっていた (CCQM-P118 について NMIJ は放射化分析)。ただし、図の表示に明らかな間違い等の不自然な点があったので、結果の一致度を含めた詳細については今後の正式の報告書が待たれる (その後 2010 年 3 月に最初のドラフトが送られてきた)。

CCQM-P96(Swordfish 中の As 総量とアルセノベタイン)は CCQM-K43.1 と同一の Swordfish 試料を使った As 総量とアルセノベタインのパイロット研究である (NMIJ と NIM の共同幹事)。濃度レベルは 1 mg/kg -10 mg/kg である。10 g の試料と NMIJ CRM 7901-a (アルセノベタイン標準液) が配布された。先々々回、先々回、先回の会議で結果は出ていたが改めて経緯が簡単に紹介された。5つの NMI を含む7機関の参加であった。As 総量に関しては多くが一致していて問題はないのに対して、アルセノベタインは、アルセノベタイン標準液として NMIJ CRM を用いるか BCR CRM を用いるかによって結果が 10 %異なるという現象については INAA での評価によっても事情が明らかになった。アルセノベタイン標準液 (BCR-626) の認証値は実際の濃度に比べて平均で約 15 %低いこと (アンブル間のばらつきが大きい)、アルセノベタイン標準液 (NMIJ CRM) の認証値は約 20 %低いことが明らかになった。先回の会議以降の情報であるが、アルセノベタイン標準液 (NMIJ CRM) について、不純物を $^1\text{H-NMR}$ で分析すると、原料純度が質量分率 99.4 %相当であった。今後は改めてプロトコルをきちんと示して CCQM-P96.1を実施する方向になりそうで、アルセノベタイン標準液 (未知濃度) の測定の比較とマトリックス中のアルセノベタインの定量の2本立てが示された。議論の結果、校正用標準が重要ということで、アルセノベタイン標準液 (未

知濃度)とアルセノバタイン標準液(NMIJ CRM)とマトリックス試料の3つを配布するという修正案になった。次の会議でしっかりとした提案ということになった。

[CCQM-P106](#)(ポリプロピレン中の Cd、Cr、Hg、Pb の定量)は、NIM、NMIJ、KRISS の共同幹事で、RoHS 指令関連のパイロット研究であり、CCQM-K49 (bovine liver 中の金属)に続く、feasibility study の第2弾という位置づけである。結果報告期限は 2008 年 6 月末であったもので、今回は最終報告であるが、主幹事の Dr. Ma (NIM) が不在なので、代わって NMIJ から報告した。濃度は、Cd が約 36 mg/kg、Cr が約 250 mg/kg、Hg が約 390 mg/kg、Pb が約 460 mg/kg であった。easy の Cd と medium の Cr がぜひ参加すべき元素に選ばれていた。参照値(feasibility study という位置づけなので重要である)としては median が採用された(参照値の不確かさとしては median の通常の不確かさ)。参照値などの表を含めた報告書を完成させ、そこでは後継の基幹比較の計画には言及しないことになっている。CMC 申請との関係で、複数の値を提出した機関の値の取り扱いが前回問題になったが、未決着であったので、早急に1つの結果を示してもらうように求めることになった。パイロット研究は CMC 申請の証拠として使えるかどうかという議論があったが、最終的には使用可能という方向である。KCWG 座長の Dr. Lindsey Mackay (NMIA)にも確認したが、IAWG 座長が証拠として使える基幹比較やパイロット研究のリストでチェックを入れればよいとのことである。

[CCQM-P119](#)(鉛フリーはんだ中の鉛の定量)については、2008 年 9 月の第8回 ACRM 会議で話が出て、先々回 NMIJ、NIM、KRISS で共同提案したパイロット研究である。11機関(日本の2つの民間試験所と8ヶ国の NMI で、ドイツからは PTB が参加したが他1機関は最終的には参加を抹消した)が登録した。比較試料は、Sn 96.5 %, Ag 3 %, Cu 0.5 %の組成(質量分率)であり、Pb の濃度は 500 mg/kg - 1100 mg/kg の範囲にあり、均質性は 0.2 g

の試料を用いて Pb について 0.41 % (相対標準偏差)である。分析結果の提出期限はプロトコルでは 2009 年 3 月 15 日であったが、最終的に 5 月 15 日となった。基幹比較へ進むかどうかの議論も提起したが、次の会議で議論することになった。なお、報告書については、NMI とそれ以外の参加機関を区別した表なりを作る方が良いという提案があり、そのように修正することになった。

(3) 国際比較以外の技術的発表等

Biofuel に関する4つの発表があり、微量金属等に関する幾つかの比較測定のプロポーザがあった。Dr. Balden (VSL)は BIOREMA プロジェクトの紹介と Bioethanol(バイオエタノール)に関する CCQM の基幹比較/パイロット研究のプロポーザを行った。BIOREMA の試験所間比較と同時に 2010 年4月にスタートするというので、結果提出期限は 2010 年 10 月である。後の Mr. Thiago Araújo (INMETRO)のプロポーザと同一のものかと思われる。Dr. Held (IRMM)は BIOREMA の biodiesel (バイオディーゼル)の比較を CCQM でも行うことを提案した。元素としては Na、K、Ca、Mg、P、S が挙がっていた。参照値については、パイロット研究でも基幹比較でも IAWG が決めればよいということである。約 10 の機関が関心を示したが、最終的な詳細は次の会議で間に合うということである。NMIJ の参加は未定である。Mr. Thiago Araújo は Bioethanol のプロポーザを行った。対象としては、Cu、Fe、Na、硫酸イオン、Cl、acidity(酸性度)、電気伝導度、pHe等が挙げられたが、Cu、Fe、Sが選ばれそうである。IAWG 座長はいきなり基幹比較ではなくパイロット研究を求め(ただし、Sのみは並行して基幹比較)、次回会議で正式に提案するように促した。また、硫酸イオン以外のSのチェックを求める声もあった。Dr. Fisicaro (LNE)は、ヨーロッパの Biofuel のプロジェクト EMRPを紹介した。WP1からWP8までの8つの Work Packageがあり、IRMM、PTB、NPL、LGC、VSL、LNEが分担して幹事を務めている。

たとえばWP3では Quality Indicator(品質の指標)としてのpHeや電気伝導度、WP4では起源の区別のための δH などが扱われている。

IAWG 座長が穀物中の水分について言及した。今春の会議で出た話で、CCT の WG6 や EURAMET プロジェクトでも取り上げられており、広範囲に関係するので今後議論を行うとされた。

CCQM-P19、CCQM-P19.1、CCQM-P19.2、CCQM-K73 に関連して、“Introduction of Nitrate into HCl Solutions via Quartz Ampouling”(石英製アンプルへの封入に伴う塩酸溶液中への硝酸イオンの発生)という題の技術報告を Dr. Pratt (NIST)と連名で行う予定であったが、時間の関係で次回の会議に延期された。

”Strategy Development”の議論に移った。これまでのIAWGの3回のfeasibility studyが簡単に示された。その上で、3rd feasibility studyという位置付けのCCQM-K75/CCQM-P118について、元素と手法別に、分析上のチャレンジ(難易度)を記述しその効果を記録すべき”Core Capabilities Table”を作成する作業が行われた。これは測定結果の報告時に”Core Capabilities Table”に記入して各々がNISTへ送ったものに基づく作業であった。CCQM-K75のみならずCCQM-P118についても同様に扱われた。参加機関による区別はなく、基本的には同一元素、同一名目の手法には同じTableを対応させるということである。分析上のチャレンジ(難易度)を”low”、”moderate”、”high”に分類するという作業で、意見が一致したもの以外は明確な理由がなければより易しい方向へ分類するという方針で行われた。RNAA(放射化学中性子放射化分析)とINAA(機器中性子放射化分析)に関しては会議に参加している専門家が少ないということもあって議論からは除外されていた。

”Core Capabilities Table”の議論を受けて、新しい国際比較の提案等が議論された。CCQM-P119の後継基幹比較の可能性についてNMIJから報告した。どの分野が優先か、金属の分野で何がよいか、必要なタイムテーブルに合うかという議論もあ

り、結局全ての提案を聞いた上で議論するということがあったが、この会議では結論付けすることではなく、次回の会議で何が優先されるか、何を実施するかが決められることになった。

GLHKからCCQM-P97の後継基幹比較としてHerb(ハーブ)中のCa、Cd、Pb、Znの定量の提案があった。募集が2010年1月というスケジュールが提案されたが、次回の会議で議論することになる。

IRMMから同位体比測定 of 提案があった。これまでにCCQM-P48(Uについて)、CCQM-P75(δ スケール)、CCQM-P105(Srについて)が行われているが、それらの後継比較が提案された。同位体比測定のCMC申請がたくさんあるが、それらを支持する明確な証拠が少ないと言われている。

NIMから新しい分野として化粧品素材中のPb、As、Hgの定量(試料配布2010年4月)の提案があった。ACRM会議でKRISSとNMIJも関心を示したと言及された。まずはパイロット研究からということになるようであるが、いくつかの機関(NRC、NIMTほか)が参加に前向きな反応を示した。

LGCからマイクロ試料中のng/gレベルの化合物の同定と定量に関する短い報告があった。

3.3 所感およびその他

今回のIAWG会議では、不十分とはいえ”Strategy Development”の議論をCCQM-K75/CCQM-P118を例として一度行ったので、次回は今後の具体的な国際比較の選択をどうするか議論が具体化するものと思われる。今回は進行中の比較の結果の報告があり、いくつかの新規の比較の提案もあったが、こういう情勢の下で、具体的な新規比較の採択はなかった。CMC登録と基幹比較の関係、効率的な基幹比較の設計等の議論に加えて、既存CMCの見直し議論も具体化すると思われるので、次回会議以降にIAWGの国際比較が比較的活発に行われる時期を迎えるかと思われる。なお、今回の会議の日程と並行してINMETROで行われていたSIM(Interamerican

Metrology System、南北アメリカ大陸の地域計量機構)の会議においては、次のサイクル11のCMC 登録についても先取りして議論されており、このタイミングでの議論の進め方はAPMPにとっても参考になると感じられた。

地球の反対側で11月は夏なので当然であったが、リオデジャネイロは実に暑かった。日本円からブラジルリアルへの両替が可能な場所は極めて限定的で、為替レートから言っても一般的には、日本円からUSドル、USドルからブラジルリアルへの2段階の両替が自然であった。事前情報からは治安はかなり心配されたが実際には特段の問題はなかった。なお、日本とリオデジャネイロ間は乗り継ぎも含めると24時間をはるかに超える長い旅路で、フライトはいずれもほぼ満席状態であった。

今回のIAWG 会議(パリ)は、2010 年 4 月 9 日(金)～10 日(土)のKCWG 会議、2010 年 4 月 12 日(月)の”CCQM Forensic Science Workshop”(CCQM 法科学ワークショップ)に続いて、2010 年 4 月 13 日(火)～14 日(水)に開催される予定で、秋のIAWG 会議(部分的にEAWG 会議と合同)はSP(Boras、スウェーデン)がホストで2010 年 9 月 29 日(水)～10 月 1 日(金)に開催される見込みである。



リオデジャネイロの会議会場近くの海岸通り



コルコバードの丘の頂上のキリスト像

財団法人化学物質評価研究機構

東京事業所化学標準部

山澤 賢

2009 年 12 月にマレーシアはクアラルンプール(KL)にて開催された APMP (アジア太平洋計画) の総会並びに技術委員会に出席しましたので、その概要について簡単に紹介いたします。

APMP は、アジア太平洋地域の国家計量標準研究所が集まり、同地域における計量標準の水準を向上させることを目的に活動する機関であり、約 30 年の歴史を持ちます。今回で 25 回目を向かえた総会と各分野に分かれた技術委員会には、各国からの専門家が集まり、日本からは(独)産業技術総合研究所/計量標準総合センター(AIST/NMIJ)、(独)情報通信研究機構(NICT)、日本電気計器検定所(JEMIC)の方々、および(財)化学物質評価研究機構(CERI)が出席しました。

マレーシアへは成田空港から 8 時間程度で、クアラルンプール国際空港(KLIA)に到着し、さらにバスに揺られること 1 時間半くらいで市街地へと到着します。今回の会場となった KLCC(クアラルンプールコンベンションセンター)は大変大きくきれいな建物で、首都であるクアラルンプールのおそらく中心部にありながら、噴水のある大きな公園に面しており、かなり整備された印象を受けました。

この KLCC において 12 月 10 日から APMP に関連したミーティングが随時開催され、筆者は、12 月 14 日から 2 日間開催された TCQM(物質量(化学分析)に関する技術委員会)、12 月 16 日に開催されたシンポジウムおよび SIRIM(マレーシア国家計量研究所)ラボツアー、そして 12 月 17 日から 2 日間開催された APMP 総会に出席しました。報告すべき内容が非常に多いのですが、紙面に限りがあるため、TCQM の主

な議題とその概要を中心に報告いたします。議事の進行は TC Chair(議長)である AIST/NMIJ の加藤健次科長が行い、会議の冒頭で各参加者の自己紹介が行われました。日本のほかにインド、インドネシア、オーストラリア、韓国、シンガポール、スリランカ、タイ、台湾、中国、ニュージーランド、パキスタン、フィリピン、香港、マレーシアから参加がありました。日本のメンバーは、AIST/NMIJ から加藤氏、日置氏および鎗田氏で、CERI からは四角目と山澤でした。

TCQM との関連性が深い CIPM/CCQM(国際度量衡委員会/物質量諮問委員会)における各ワーキンググループ会議の報告が行われ、それぞれの基幹比較や Pilot study の進捗状況等の



△ KL へ向かうバスの車窓(左に KL タワー、右にツインタワーが見える)



△ TCQM 会議中の風景

報告がありました。

次に APMP の活動報告を現在進行中の 8 つの基幹比較と新たに予定されている 5 つの Pilot study の最新情報を中心に説明があり、また、2009 年 5 月に開催された APMP/TCQM ガスワークショップに関する報告がありました。

新たな基幹比較や Pilot study として香港から①ハーブ中の鉛、カドミウム、亜鉛、カルシウム、②ミルクパウダー中の Melamine、③尿中の不法ドラッグ(Ketamine、Norketamine、Methamphetamine)、韓国からは④大豆パウダー中のカルシウム、鉄、亜鉛、銅、中国からは⑤化粧品中の鉛、ひ素、水銀の提案がありました。

最後に、次期 TC Chair として Dr.Della Sin (HKGL：香港) が選出され、TCQM は閉会しました。

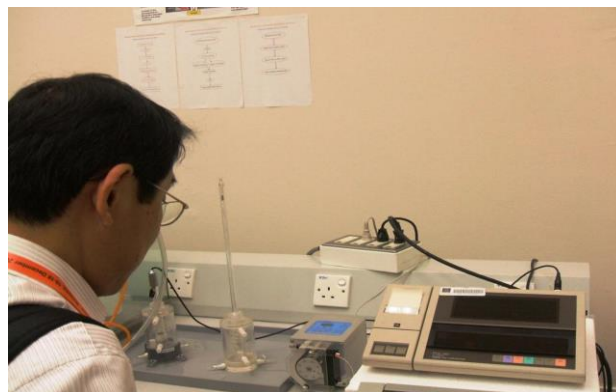
続いて開催されたシンポジウムはマレーシアの産業副大臣が開催の挨拶を行い、次に 5 人の講演者が、それぞれ今後の Metrology のあり方、Metrology の課題、Metrology と社会との繋がり方について講演され、受け継がれるべき思想を学ぶことができました。その後、SIRIM へと移動し、TCQM のメンバーは無機分析試験室、有機分析試験室および建設中の化学計測の専門棟へ案内されました。広い試験室に最新機器をそろえ、さらに新たに建設される専門棟などを見せられると、勢いの差を感じずにはいられませんでした。しかし随所に日本製の設備を見つけると、これまでの日本の協力の一端を垣間見ることができました。

そして最後に開催された総会は、各参加機関の代表者が集まる会議で、総勢 60 名ほどでした。各 TC からの報告や APMP の活動報告、さらに関連する国際機関の活動報告等を受け、活発な意見交換が行われました。

以上で簡単ではありますが、APMP 出席報告を終わります。私にとっては初めての海外出張

編集後記

張で 5 日間という長丁場でしたが、貴重な経験であり、標準物質に関する国際的な状況など得るものが多くあり、今後の業務に生かしていきたいと強く感じました。



△ SIRIM の試験室で PHL-90 をじっくりと見つめる



△ APMP 総会会場

皆様新年度を迎え、年度計画のスタート、新

入社員（職員）の教育など何かとお忙しいことと存じます。

本57号では、毎年2月に産業技術総合研究所計量標準総合センター（AIST/NMIJ）が主催して開催される国際計量研究連絡会物質標準分科会でのGAWGとIAWGの報告を加藤科長並びに日置室長に会報用アレンジして執筆していただきました。1年分をまとめて拝見すると基幹比較がいかにか多岐にわたって計画・実施されているか、また、会議に出席し、基幹比較に参加することがいかにか大変なことかご苦労が伺えます。また、CERIの山澤氏にはAPMPの総会並びに技術委員会等への参加報告を執筆していただきました。今回が初めての海外出張でしたがこれを良い経験として今後益々の活躍を期待したいものです。

桜の写真を掲載しました。本号が届くころには皆様のお近くの桜はいかがでしょうか。



【お知らせ】

標準物質協議会の事務局を務めております財団法人化学物質評価研究機構は、平成22年4月1日から一般財団法人化学物質評価研究機構と名称が変更になりましたのでお知らせいたします。名称以外は、従前どおりです。

【お詫び】

前号（第56号）で目次と掲載順序が一致しておりませんでした。執筆者の方々はじめ読者の皆様にご迷惑をおかけしたことをお詫び申し上げます。

〒245-0043

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>
