

目 次

1. 電子プローブマイクロアナライザ用鉄基合金標準物質の開発	1
2. 産総研の認証標準物質（2）	6
3. 第12回COMAR会議への出席報告	13
4. 不確かさとその評価（第1回）	16

電子プローブマイクロアナライザ用鉄基合金標準物質の開発

独立行政法人産業技術総合研究所
梅原 博行、寺内 信哉、小島 勇夫

1. はじめに

電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）は、加速した電子線を物質に照射した時に発生する特性X線を測定することで、電子線が照射されている微小領域（およそ $1\mu\text{m}^2$ ）における構成元素の同定と、各構成元素の濃度を分析する装置であり、同時に表面像の観察も可能であることから、未知の僅かな物質が何であるかを調べたり、微小部における各元素の組成比を求めたりするには非常に有益な分析装置と言える。これまで、主として金属材料の研究に利用され、特に、鉄鋼関係では鋼中に存在している不純物（非金属介在物）の分析に驚異的な威力を発揮し、製鋼技術の進歩向上に多大な貢献をしてきた。今日では、金属材料に限らず、固体材料を扱う分野で、有用な材料評価法として研究・開発において利用される以外にも、品質管理、製品検査（クレーム対応などを含めた）など幅広く利用されている。

信頼性の高いEPMAによる定量分析法は、未知試料と類似の組成を持つ元素濃度の明らかな標準物質の特性X線強度を測定した値から検量線を作成し、未知試料から得られる同じ種類の特性X線強度との比較によって未知試料中の濃度を求めることができる。本報告では、この検量線法によるEPMA定量分析のための鉄・クロム、鉄・ニッケル、鉄・炭素合金標準物質開発に係る試料作製、特性値および不確かさの算出、不均

一性の評価等について検討した結果を報告する。

2. EPMA用標準物質の必要性

ここで開発する標準物質は、EPMA分析用として使用できるようにマイクロ偏析を極力抑えた微小領域での組成の均一性を考慮したものであり、これまでの機器分析用標準物質とは異なっている。このような標準物質を使用することにより、精度の高い局所定量分析が可能となり、種々の鉄鋼材料の特性向上に貢献すると考えられる。例えば、後で述べる浸炭処理材の表面硬化層やステンレス鋼の粒界における局所定量分析に有効であることが分かる。

鉄鋼材料の表面から炭素を浸透させて、その表面層の炭素量を増加させ、表面層のみを焼入硬化させ耐摩耗性などの機械的性質を向上させる浸炭法は、その内部は硬化せず柔軟な組織のままであるため、処理品はじん性が高く、表面層は耐摩耗性を維持できるという特徴を持っている。そのため、自動車部品・船舶部品等をはじめ、各種の機械部品に幅広く応用され、最も普及している表面硬化熱処理である。

その特徴ゆえ、炭素濃度の表面から深さ方向への分布が品質を左右するが、硬化層深さを制御するためには表面近傍の炭素濃度分布（硬さの分布に相当）を知る必要がある。通常材料と違い、炭素濃度の分布が均質でないため（表面近傍が濃度が高い）、分析には

EPMAによる局所分析が用いられる。しかし、検出したい炭素濃度は1%以下と低いため、標準物質を使った検量線法でなければこの種の定量分析はできないし、精度も得られない。

図1には浸炭処理した材料の表面から深さ方向に対する炭素濃度と硬さ分布の例を示す。炭素濃度と硬さ分布が良く対応しており、鉄鋼中の局所的な微量炭素分布が検量線法により精度良く分析されていることが分かる。

また、主にオーステナイト系ステンレスに見られる粒界腐食は、焼鈍温度より冷却する場合、必要な冷却速度が得られない場合や、急冷したものを500～800℃程度の温度範囲に再加熱すると結晶粒界にクロムの炭化物(Cr_{23}C_6)が結晶粒界に析出し、粒界近傍のCrの濃度が減少するために生じることが分かっている。

特に溶接を行ったときは、溶融部のすぐそばにこの温度範囲の部分を生じ、粒界腐食が起こりやすくなるため、EPMAによる粒界近傍のクロム濃度の定量分析(クロムの濃度が約10%以下になると耐食性が劣化する)が必要とされる。このようなステンレス鋼中の局所的な定量分析においても本標準物質を使用することで精度の高い分析が可能になる。

3. 試料の作製

各種耐食性および耐熱性材料の主要合金元素であるCr、NiおよびCのEPMAによる定量分析への応用を目的とするために、本標準物質では、目標とする合金元素濃度を表1に示す通り各合金5水準とした。なお、本報告書では、各合金について以下に示す通りカッコ内の略号を用いる。低ニッケル含有合金では、オーステナイト相が不安定なため2相混合組織となるため³⁾、炭素とマンガンを添加して焼き入れ性を向上させると共に単相となるようにした。また炭素含有合金では熱処理により均一な組織を得るため微量のマンガン、モリブデン、ホウ素等の焼き入れ性向上元素を加えた。

4. 特性値および不確かさの決定手順

EPMA用標準物質の不確かさは、ISO14595規格を参考に一部修正して、化学分析による試料間のばらつきを含めた不確かさに、EPMA測定から求めた試料間、

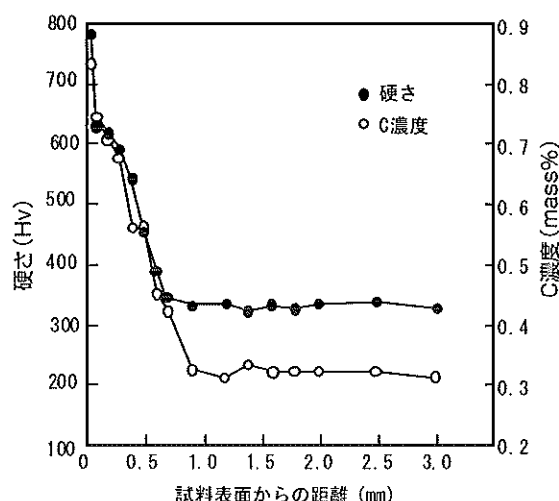


図1 浸炭材料の炭素濃度と硬さの関係

試料内の分析点間、及び繰り返し測定分散から求めた平均値の不確かさを加えたものとした。

$$u(W) = \sqrt{u^2(X) + u^2(C) + u^2(C_s)}$$

ここで、包含係数 $k=2$ として、拡張不確かさ $U=2 \times u(W)$ とした。

EPMA測定から求める試料間、試料内の分析点間、及び繰り返し測定分散を、 σ_s^2 、 σ_p^2 、 σ_e^2 とすると、測定値のばらつきはそれらの和として以下のようにして求められる。

$$\sigma_w^2 = \sigma_s^2 + \sigma_p^2 + \sigma_e^2$$

任意に選んだ試料 i 内の任意の分析点 j において k 回目の測定値(濃度)を W_{ijk} とすると、測定値全体の平均値 $\bar{W}$ とその分散 σ_w^2 は以下ようになる。

$$\bar{W} = \frac{1}{n_s n_p n_e} \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{k=1}^{n_e} W_{ijk}$$

$$\sigma_w^2 = \frac{\sigma_s^2}{n_s} + \frac{\sigma_p^2}{n_s n_p} + \frac{\sigma_e^2}{n_s n_p n_e}$$

ここで、 σ_s^2 、 σ_p^2 、 σ_e^2 は試料間、分析点間及び繰り返し測定分散であり、それぞれの分散の値は、

Fe—Cr 系合金	Cr 濃度	5 (R1)	15 (R2)	20 (R3)	30 (R4)	40 (R5)
Fe—Ni 系合金	Ni 濃度	5 (N1)	10 (N2)	20 (N3)	40 (N4)	60 (N5)
Fe—C 系合金	C 濃度	0.1 (C1)	0.2 (C2)	0.3 (C3)	0.5 (C4)	0.7 (C5)

表1 標準物質の成分系と目標合金元素濃度 (単位: mass%)

表3 クロム及びニッケルの化学分析結果

	R1	R2	R3	R4	R5
Cr 濃度 (mass%) 6	4.998	14.964	19.865	29.837	39.691
合成標準不確かさ (mass%)	0.004	0.009	0.014	0.024	0.035
	N1	N2	N3	N4	N5
Ni 濃度 (mass%)	5.039	10.053	20.022	39.916	60.067
合成標準不確かさ (mass%)	0.006	0.022	0.038	0.046	0.062

測定値から分散分析により求められる。なお、分散分析は、通常の統計的手法⁴⁸⁾に基づいて行った。

5. 化学分析による特性値の決定

5.1 Fe-Cr系合金

化学分析は、ISO(JIS G 1217-1992、JIS G 1313-2000 附属書^{9, 10)}の方法を基に、一部変更して実施した。過マンガン酸カリウム液の代わりに二クロム酸カリウム滴定液を用いた。クロム標準液を基準としてFe-Cr系合金中のクロムの質量分率を求めた。クロム標準液を基準とすることによって、滴定の終点決定に伴うバイアスを除くことができた。

「試料」、「全操作標準」(試料の代わりに1000mg-Cr/kgクロム標準液を用いる)、「全操作ブランク」、「滴定標準」(1000mg-Cr/kgクロム標準液を用いて滴定段階のみ実施)、「滴定ブランク」の5種類をJISの手順に従って測定した。なお、JISの手順には含まれていないが、Fe-Cr合金試料中のクロムの質量分率を求める際、「全操作標準」と「滴定標準」の間で滴定時の溶液組成が少し違うことに由来する滴定終点のバイアスがあるため、補正を行った。算出されたクロム濃度および不確かさを表3に示す。

5.2 Fe-Ni系合金

JIS G 1216-1997附属書2¹¹⁾の方法を基に、一部変更して実施した。ニッケル標準液を基準としてFe-Ni系合金中のニッケルの質量分率を求めた。また、ろ液中に残存するニッケル量の補正を行った。クロムの分析と同様、「試料」、「全操作標準」、「全操作ブランク」、

「滴定標準」、「滴定ブランク」の5種類を測定し、「全操作標準」と「滴定標準」の間で滴定時の溶液組成の違いに由来する滴定終点のバイアスを補正した。算出された特性値および不確かさを表3に示す。

5.3 Fe-C系合金

JIS G 1211-炭素定量方法¹²⁾(ISO 9556)に準じて行った。なお、検量線作成には、炭酸バリウム(純度99.9%(m/m)以上、和光純薬工業株式会社製、Lot No.DWF2099)を使用前に105-110℃の温度で3時間乾燥したものを使用した。分析に供する試料は、約1~2mmのチップに切り分け、適当な溶剤(アセトン等)による洗浄を行ったものを使用した。

分析手順¹³⁻¹⁷⁾は、あらかじめ空気中で、1350℃で60分以上空焼きした磁器燃焼るつぽに助燃剤を約0.7gを加え、電気炉中において600℃で2分間加熱する。電気炉から取り出し、はかり採った試料を加えて、再び電気炉に入れ、420℃で5分間加熱する。電気炉から取り出した後、すぐカプセルを入れる。磁器燃焼るつぽと内容物を分析装置に入れ、炭素量を求め、あらかじめ作成した検量線を用いて試料中の炭素量を計算で求めた。

この分析法による炭素分析値の不確かさは、(1)測定試料の採取質量の不確かさ、(2)標準試料(炭酸バリウム)の純度の不確かさ、(3)炭素量測定に伴う不確かさ(1次近似を用いた検量線法による測定の不確かさ)、(4)標準試料の燃焼の完全性(すべての炭素がCO₂に変換されるかどうか)、(5)合金と標準試料の燃焼における等価性、の各因子から成り立っていると考

	C1	C2	C3	C4	C5
C 濃度 (mass%)	0.0890	0.1880	0.2808	0.4602	0.6799
検量線法による測定値の相対標準不確かさ	0.0173	0.0105	0.0089	0.0076	0.0069
試料採取質量の相対標準不確かさ	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
炭酸バリウムの純度の相対標準不確かさ	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093
合成標準不確かさ (mass%)	0.0017	0.0026	0.0036	0.0055	0.0079

表4 炭素の定量分析結果

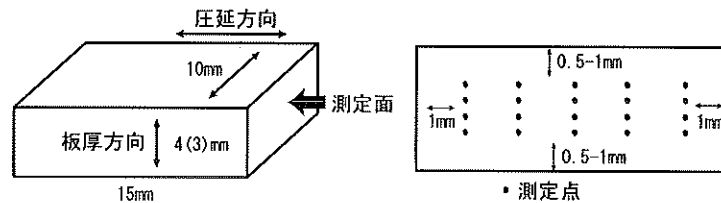


図2 EPMA測定位置

えられる。算出された特性値および不確かさを表4に示す。

6. EPMAによる面内均一性の評価

6.1 測定条件と手順

不確かさおよび均質性を評価するために各候補標準物質について130個の試料から6個を選び、それらの面内20箇所においてEPMAによる線分析による測定を行った。

試料は、通常の研磨方法で鏡面研磨を行った後、アセトン中で超音波洗浄し、EPMA測定に供した。取得したデータは、本標準物質の組成の不確かさ、局所的な組成の均質性等の評価に必要となる、特性X線ピーク強度、バックグラウンドX線強度、照射電流値等である。

EPMA測定は、表面層の影響をなくすため、試料外周面から一定距離内部でほぼ均等に20の測定位置で点分析（炭素分析では線分析）を行った（図2）。測定装置は、日本電子株式会社製JXA-8800を用いた。測定条件は、加速電圧15kV、照射電流10 nA（Fe-Cr、Fe-Ni合金）、50 nA（Fe-C合金）、ビーム径1.1 μm （Fe-Cr、Fe-Ni合金）、1.6 μm （Fe-C合金）とした。炭素分析のバックグラウンド測定は、ビーム照射による表面汚染の影響を考慮して、純度4N以上の純鉄上で分光器をC-K α ピーク波長に設定して計測した。また、得られたデータについては、不感時間補正、照射電流値補正を行った後統計的処理を行った。

6.2 EPMAによる測定結果

各クロム及びニッケル濃度の合金から切り出した切り出し位置がほぼ均等となるようサンプリングした6個の試料についてのEPMA測定結果の一例（補正後のCr-K α 及びNi-K α 特性X線強度）を図3、4に示す。同様に、各炭素濃度の合金から切り出した位置がほぼ均等となるようサンプリングした6個の試料についての結果（補正後のC-K α 特性X線強度）の一例を図5に示す。この図から試料内の組成の均一性が見える。

6.3 EPMA測定データの統計解析

EPMA測定結果（平均ピーク強度と平均バックグラウンド強度）と化学分析結果から求めた各合金のEPMA測定による平均値の標準不確かさ（ $u(X)$ ）を表5に示す。

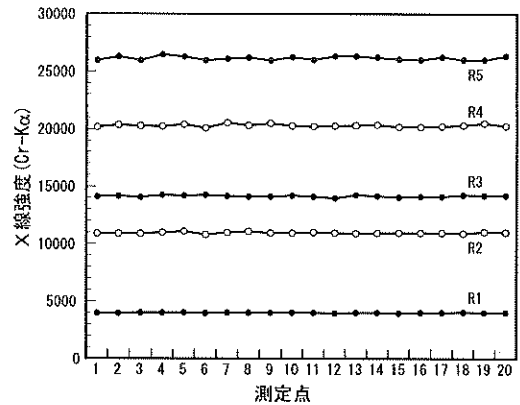


図3 Fe-Cr系試料のCr-K α の分布

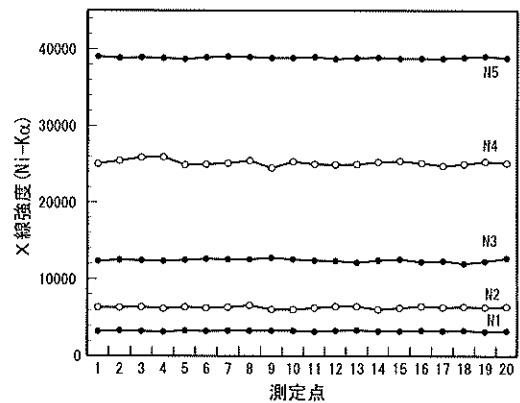


図4 Fe-Ni系試料のNi-K α の分布

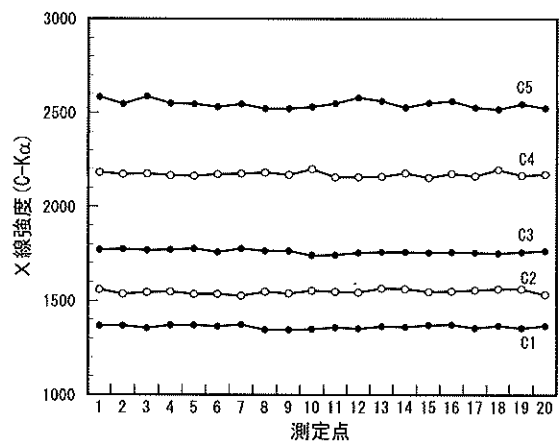


図5 Fe-C系試料のC-K α の分布

表5 EPMA測定におけるFe-Cr、Fe-Ni、Fe-C系合金の標準不確かさ

	R1	R2	R3	R4	R5
u(X)	0.00469	0.0173	0.0133	0.0264	0.0504
	N1	N2	N3	N4	N5
C	583.7	593.1	606.1	623.7	642
u(X)	0.00709	0.021	0.042	0.049	0.0373
	C1	C2	C3	C4	C5
u(X)	0.00415	0.00488	0.00662	0.00781	0.00216

6.4 均質性の評価

EPMAによる点分析結果を分散分析で解析することにより、試料間、分析点間での均質性および測定誤差について評価を行った。また化学分析結果についても試料間での均質性について評価を行った。その結果、各合金についてEPMA測定の分散分析結果からは、測定の分散が最も大きく、全ての試料において試料間の分散が最も小さいことが分かった。EPMA測定では特性X線強度の統計的変動のため変動係数が化学分析の変動係数より大きくなるが、EPMA測定及び化学分析の変動係数いずれも小さい値となり、試料間については均質であることが分かった。

また、各合金について試料切り出し位置（溶解鋳造時のインゴットの位置に相当）による違いを検討するための分散分析も行ったが、位置間の有意差は認められなかった。すなわち、切り出し位置によらず組成的に均質であることが分かった。

7. 特性値および不確かさ

化学分析とEPMAの測定から求めた各合金についても各合金の特性値と不確かさを表6に示す。

8. おわりに

鉄鋼中のクロム、ニッケル及び炭素のEPMAによる局所分析用の鉄基合金標準物質を開発し、その特性値、

不確かさ、均質性等の評価を行った結果、これら鉄?クロム、鉄-ニッケル、鉄?炭素合金標準物質はEPMA定量分析用の標準物質として十分な特性を持っていることが分かった。

これらの標準物質15種類はすでに頒布されており、EPMA定量分析用の標準試料として使用が可能となっている。

これらの標準物質中でも鉄-炭素合金は、需要が多だけでなく、以下のようにラウンドロビン試験などでも使用されている。

産業技術連携推進会議的基盤部会の分析分科会では、EPMAの検量線法による鋼中の炭素定量分析のラウンドロビン試験が公設試験研究機関間で行われているが、そこではこれらの標準物質が標準試料として使用され、各試験研究機関において直線性の良い検量線の作成が可能となっている。また、CCQM/BIPMのEPMA分析のパイロットスタディでは、鉄-炭素合金の未知試料にも提供している。

参考文献

- 1) 日本表面科学会編：電子プローブマイクロアナライザー（丸善、1998）。
- 2) J.Goldstein、D.Newbury、et al.、：Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (Kluwer

要因	R1	R2	R3	R4	R5
Cr 濃度 (mass%)	4.998	14.964	19.865	29.837	39.691
拡張不確かさ (k=2) (mass%)	0.02	0.04	0.04	0.08	0.13
要因	N1	N2	N3	N4	N5
Ni 濃度 (mass%)	5.039	10.053	20.002	39.916	60.067
拡張不確かさ (k=2) (mass%)	0.02	0.06	0.12	0.14	0.15
要因	C1	C2	C3	C4	C5
C 濃度 (mass%)	0.089	0.188	0.2808	0.4602	0.6799
拡張不確かさ (k=2) (mass%)	0.009	0.012	0.016	0.02	0.02

表6 Fe-Cr、Fe-Ni、Fe-C系標準物質の濃度及び不確かさ

- Academic/Plenum Publishers、New York、2003)3rd ed.
- 3) 例えば 日本金属学会編：金属データブック (丸善、1993)、133.
- 4) 標準物質の認証 - 一般的及び統計学的原則 (JIS Q 0035 : 1997 (ISO GUIDE 35 : 1989))、(財) 日本規格協会.
- 5) 飯塚幸三監修：計測における不確かさの表現のガイド (日本規格協会、2000) .
- 6) EURACHEM/CITAC Guide : Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement、(Second Edition)、(2000).
- 7) J. R. Taylor : An Introduction to Error Analysis、(1997) .
- 8) 吉澤康和：新しい誤差論 (共立出版、2000)、第7章、第8章.
- 9) 鉄及び鋼中のクロム定量方法 (JIS G 1217-1992)、日本規格協会.
- 10) フェロクロム分析方法 (JIS G 1313-2000)、日本規格協会.
- 11) 鉄及び鋼?ニッケル定量方法 (JIS G 1216-1997)、日本規格協会.
- 12) 鉄及び鋼中の炭素定量法 (JIS G1211-1995)、日本規格協会.
- 13) 針間矢宣一：日本鉄鋼協会講演論文集、Vol.6(1993)、1286.
- 14) 猪熊康夫：日本鉄鋼協会講演論文集、Vol.6(1993)、1290.
- 15) 岡 圭一：日本金属学会報、Vol.33(1995)、258.
- 16) 針間矢宣一、岡野輝雄：鉄と鋼、Vol.66(1980)、552.
- 17) 稲本 勇：ぶんせき、(1990)、328.

産総研の認証標準物質 (2)

産業技術総合研究所 計量標準管理センター
原田 泰

独立法人産業技術総合研究所(産総研、AIST)の計量標準総合センター (NMIJ) は、2005年 (平成17年) 3月末で合計70種の認証標準物質 (産総研認証標準物質、NMIJ CRM) を生産し、頒布を行っている。前回産総研における標準物質生産の品質システムの概要を説明したが、今回はこれらの標準物質について個別に解説する。

1. 標準物質の区分と使用目的

1. 1 形態による区分

NMIJ CRMは7301-aといった番号によって識別を行っている。4桁の数字は物質番号であり、最後のアルファベットは生産ロットを区分している。最初の数字は表1に示すように形状や目的などに基づく「大分類」の区分を表す。

大分類の数字と次の数字を併せた物質番号の上2桁を小分類と名づけて、これにより詳しい区分を行う。大分類3「無機標準物質」の小分類は表2のようになっている。

例えば物質番号3001「フタル酸水素カリウム」は、質量分率で値付けされた純度を認証値とする高純度のフタル酸水素カリウムの粉末である。

1. 2 標準物質使用の目的

標準物質は大きく分けて2つの目的に用いられる。

ひとつは、機器の校正である。標準物質を希釈して調製した一連の標準液を用いて検量線を作成し、未知試料の濃度を求める。この目的のためには、高純度の化合物そのものか、高純度の化合物を精製された溶媒で正確に希釈した溶液、混合ガスが標準物質となる。これは長さを計るためのものさしや質量を計るための分銅に相当する。

標準物質のもうひとつの用途として、分析プロセ

標準物質の大分類	最初の数字
鉄鋼標準物質	1
非鉄標準物質	2
無機標準物質	3
有機標準物質	4
物性標準物質	5
生物学用および臨床用標準物質	6
環境標準物質	7
産業用標準物質	8
参考標準物質	9

表1 標準物質の大分類と物質番号の最初の数字

標準物質名	上2桁の数字	物質番号の範囲
無機標準物質（大分類3）		
純物質	30	3001~3099
溶液	32	3201~3299
ガス	34	3401~3499
金属溶液	36	3601~3699
非金属イオン溶液	38	3801~3899

表2 無機標準物質(大分類3)の小分類と物質番号の上2桁の数字

スの精度管理や分析方法、分析機器の妥当性確認がある。実試料を用いた分析では、乾燥、主成分からの分離、溶解、希釈・濃縮、分解・合成など複雑な前処理を経て分析機器での測定が行われる。そこで新しく分析手順を開発する際にこれらの操作が分析の目的に合っているかどうか、また日常的に分析業務を行っている際に適切に手順を実施しているかどうかを検証するために、標準物質を用いて測定を行い、その標準物質の特性値が再現されていることを確認する。このための標準物質は、実際に扱う試料とよく似た濃度、組成の物質が望ましい。

実際には、校正用の標準物質を精度管理や方法、装置の妥当性確認に用いたり、単純な組成の組成標準物質を用いて検量線を作成することもあるが、NMIJ CRMの認証書にはその標準物質が何のために使用できるかを記載している。

3. 産総研認証標準物質

3.1 EPMA用鉄基合金(1001~1015)

EPMA用鉄基合金標準物質は、鉄を主成分とする4×10×15mmの直方体の金属片で、1001から1005はクロム合金、1006から1010はニッケル合金、1011から1015は炭素合金である。各合金ごとに濃度レベルの異なる金属片5枚1組で頒布される。

これらの標準物質は、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）による鉄中の各成分元素濃度の校正に用いることができる。

クロム合金とニッケル合金の濃度は滴定法による化学分析で求め、不確かさは試料間変動を含めた化学分析値の不確かさにEPMA測定の不確かさを加えたものである。炭素合金の場合は高周波誘導加熱炉燃焼—赤外線吸収法による炭素分析とEPMA法を用いている。これらの標準物質は乾燥した状態で室温で保存すれば安定であり、有効期限は10年と設定されている。

3.2 蛍光X線用鉄基合金(1016)

この標準物質はクロムを40%含む鉄クロム合金で、

認証値はクロムと鉄の質量分率の値でクロムについては滴定法と同位体希釈質量分析法により、鉄については同位体希釈質量分析法によって求めた。不確かさは、蛍光X線分析法による均質性の変動を含む値である。

この標準物質は、蛍光X線分析装置の校正、又二次励起効果の評価に用いることができる。低湿度で清浄な場所で保存されるならば長期間安定と思われ、有効期限は5年である。

3.3 フタル酸水素カリウム(3001)

この標準物質は、高純度フタル酸水素カリウムで、認証値は酸としての純度(フタル酸水素カリウムとしての質量分率%)であり、電量中和滴定法によって測定された。参考値としてカリウム含有量を基準にして求めた純度（フタル酸水素カリウムとしての質量%）が付されている。室温で密閉した状態で長期安定と考えられるが、有効期限は5年である。

3.4 標準ガス

現在のところ標準ガスの認証標準物質は、高純度ガスとして一酸化窒素(3401)、二酸化硫黄(3402)、無機化合物の窒素希釈ガスとして亜酸化窒素標準ガス(3403)、混合標準ガスとしてジクロロエチレン、トリクロロエタン、p-キシレン混合標準ガス(4401、4402)、六フッ化硫黄・4フッ化メタン混合標準ガス(4403)である。これらの標準ガスは機器の校正に用いられる。高純度ガスの純度は想定される不純物を個別の測定して差数法により求めた。希釈、混合ガスは、純度が確定された純物質を質量比混合法で混合して濃度を得ている。標準ガスは化合物により不安定なものがあり、有効期限は表3に示すように短いものは6ヶ月である。

3.5 有機高純度物質

4001から4040までの有機高純度物質は、このまま機器校正に用いるほか、NMIJにおいて液あるいはガス状に希釈して濃度標準物質を調製する際の原料として開発されたものである。アクリロニトリル(4040)以外は、断熱型熱量計を用いた凝固点降下法により求めたモル分率による純度が認証値であり、また個別に測定した不純物濃度と質量分率で計算した純度を参考値として付してある。アクリロニトリル(4040)はガスクロマトグラフ法、電量滴定法を用いて測定した不純物から差数法により得た質量分率による純度が認証値である。これらの標準物質は褐色ガラス製アンプルに封入されており、-20℃で保存する。有効期限は3年から5年が設定されているが、安定性が確認されたものはさらに延長される。

3.6 有機標準液

現在認証されている有機標準液は、4201から4203の単体および混合の農薬類（DDT、DDE、 γ -HCH）、

標準物質番号	標準物質名	有効期限
3401-a	一酸化窒素	6ヶ月
3402-a	二酸化硫黄	3年
3403-a	亜酸化窒素標準ガス(窒素希釈、高濃度)	1年
4401-a	cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエチレン、p-キシレン 3種混合標準ガス(低濃度)	6ヶ月
4402-a	cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエチレン、p-キシレン 3種混合標準ガス(高濃度)	
4403-a	六フッ化硫黄・4フッ化メタン混合標準ガス (窒素希釈、排出レベル)	5年

表3 標準ガスの名称と有効期限

4206から4211のPCB標準液で、NMIJで純度を確認した高純度物質を2,2,4-トリメチルペンタン等の溶媒で希釈して調製したものである。

これらの標準物質は、機器校正と精度管理、分析方法・装置の妥当性確認に用いることができる。これらの標準液は褐色ガラス製アンプルに封入されており、暗所、常温で保存することが推奨され、有効期限は10年とされている。

PCBの単体の標準液は不純物として別のPCBを含む場合があり、そのような場合は不純物の量をGC-FID面積百分率で参考情報として付してある。

3.7 環境組成標準物質

環境組成標準物質としては、7201,7202の河川水(有害重金属分析用)、7301から7306の底質(有害金属分析用、有機スズ分析用、PCB・塩素系農薬類分

元素	認証値 質量分率 (mg/kg)	不確かさ (mg/kg)	分析法 (下記参照)
Na	3.68	0.11	7, 9, 10, 11
K	0.84	0.04	7, 9, 10, 11
Mg	1.25	0.04	7, 9, 11
Ca	4.65	0.17	7, 9, 11

表4 NMIJ CRM 7201-aの認証値と不確かさ、分析方法

元素	認証値 質量分率 (μg/kg)	不確かさ (μg/kg)	分析法 (下記参照)	元素	認証値 質量分率 (μg/kg)	不確かさ (μg/kg)	分析法 (下記参照)
Al	6.1	0.4	4, 5, 7, 8	Cu	0.137	0.015	3, 4, 5, 8
Sb	0.0085	0.0002	2, 4, 5	Fe	2.02	0.14	2, 4, 5, 7, 8
As	0.15	0.02	4, 5, 6	Pb	0.0063	0.0008	2, 4, 5
Ba	5.81	0.16	1, 4, 7	Mn	0.059	0.006	4, 5, 8
B	3.25	0.14	1, 4, 5	Mo	0.186	0.002	2, 4, 5
Cd	0.0018	0.0002	3, 5	Ni	0.048	0.002	3, 4, 5
Cr	0.140	0.005	2, 4, 5, 8	Zn	0.294	0.013	3, 4, 5, 8

析用)、および7401の塩素系農薬類分析用のサメ肝油がある。これらは実試料を原料として、均質化したのち、各成分を測定して値付けを行ったものである。

(分析法)

- 1) 同位体希釈-ICP質量分析法
- 2) 同位体希釈-ICP高分解能質量分析法
- 3) マトリックス分離 / 同位体希釈-ICP高分解能質量分析法
- 4) ICP質量分析法
- 5) ICP高分解能質量分析法
- 6) 酸分解/水素化物発生-ICP質量分析法
- 7) ICP発光分析法
- 8) 黒鉛炉原子吸光分析法
- 9) フレーム原子吸光分析法
- 10) 炎光光度法
- 11) イオンクロマトグラフ法

表4に、一例としてNMIJ CRM 7201-a「河川水(有害金属分析用一無添加一)」の認証値を示す。認証値は複数の分析法により得られた測定結果を重み付け平均して決定した。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推定される区間を示すものである。

3.8 先端材料標準物質

この区分では、物質研において生産されたNMIC CRM 5201-a「GaAs/AlAs超格子標準物質」とNMIJで生産されたNMIJ CRM5202「SiO₂/Si多層膜標準物質」がある。これらはオージェ電子分光、X線光電子分光、二次イオン質量分析などにおけるイオンスパッタリングにおける深さ方向分析において、分析の精度管理および測定条件の調整に用いることができる。

形状は10mm角程度の薄片で、清浄で窒素気流下など酸素と遮断された環境で室温保存される。有効期限は5年とされている。

認証値は、高分解能X線装置を用いたX線反射法で決定された各層の膜厚(nm)である。表面第1層の膜厚

は空気と接触して酸化、汚染が想定されるため、参考値とされ、第2層以下が認証値である。

3. 9 高分子分子量物性標準物質

高分子分子量に関する標準物質は、5001、5002、5007のポリスチレン系のものと5003のポリカーボネートがある。これらの標準物質の名称「ポリスチレン2400」などの数字は平均分子量の概略値を示している。これらの標準物質は、高分子の分子量分布や平均分子量を決定する際、装置の校正、計測の精度管理、計測方法の妥当性確認に用いることができる。

ポリスチレン系の分子量標準物質は市販の単分散高分子試料を原料としており、認証値は、重合度ごとの質量分率とモル分率、および重量平均分子量、数平均分子量、ピーク平均分子量、多分散度である。これらの値は、超臨界流体クロマトグラフィ（SFC）により各重合成分を分離し、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析（MALDI-TOFMS）により重合度を決定した。ピーク平均分子量はサイズ排除クロマトグラフィ（SEC）による。その他の認証値はSFCクロマトグラムの面積分率から得られたものである。さらに参考情報としてSECによって得られたみかけの重量平均分子量と数平均分子量を付した。

これらの標準物質は室温遮光下で安定であり、有効期限は10年とされた。

ポリカーボネート分子量標準物質は、市販の原料をNMIJにおいてサイズ排除クロマトグラフィ（SEC）で分取して単分散試料とした後精製したものである。認証値は、静的光散乱測定（SLS）法により決定した質量平均モル質量である。冷蔵遮光保存条件で有効期限は5年である。

3. 10 高分子物性標準物質

高分子物性標準物質は、5501「高分子引張弾性率標準物質」、5502-5505「高分子動的粘弾性標準物質」、5506-5508「高分子シャルピー衝撃強さ標準物質」の3種類からなる。

これらの標準物質はプラスチック材料の物性試験のための標準物質で、指定された試験方法に基づいて使用されるものである。例えば5501の認証値である引張弾性率(MPa)は、JIS K 7161:1994 (ISO 527-1:1993)「プラスチック引張り特性の試験方法 第1部:通則」に従って測定された値である。原料は工業材料として市販されているプラスチック板であり、これを加工して作成した標準試験片を試料として、測定・試料間・板間のばらつき、経時変化などの変動要因を解析して不確かさが計算されている。

有効期限は、直射日光のあたらない場所で常温、清浄な雰囲気下で3年とされている。

3. 11 臨床検査用純物質標準物質

現在のところ、この区分の標準物質は6001「コレス

テロール」1種である。

この標準物質は、臨床検査の現場で使用されるものではなく、臨床検査用標準物質のトレーサビリティを確保するために測定機器の校正、または精度管理、分析法などの妥当性確認に用いられるものである。

精製された高純度コレステロールを原料として、アルゴン置換されたバイアル瓶に封入されており、有効期限は生産から10年以内で、出荷後は0から6℃の暗所で3年である。

認証値の純度（質量分率）は、凝固点降下法で求めたモル分率から、ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）、高速液体クロマトグラフ法（HPLC）、カールフィッシャー滴定法などにより個別に測定された不純物濃度をもとに推定した不純物の平均分子量を用いて変換されたものである。

3. 12 セラミックス標準物質

セラミックス標準物質8001と8002は「ファインセラミックス用炭化けい素微粉末（ α 形および β 形）」で、認証値は、主成分として全けい素と全炭素、微量金属成分としてアルミニウム、鉄、チタン、イットリウム、（8002はさらにクロム、銅、マンガン、モリブデン）の質量分率の値である。参考値として、その他の微量金属成分、微量非金属成分（遊離炭素総量、550℃燃焼遊離炭素、850℃燃焼遊離炭素、酸素、フッ素、塩素、イオウ）が付されている。微量金属の測定にあたっては、以下の原則に基づいて複数の分解方法、分析方法を組み合わせる用いた。

- （1）一次標準測定法によるもの（主成分）、
- （2）一次標準測定法と精確さが確認された他の方法の組み合わせ、
- （3）精確さが確認された3つ以上の方法によるもの。

この基準が満足された元素は認証値とし、十分な組み合わせが得られなかった場合は参考値としている。

この標準物質は炭化けい素微粉末で安定な物質であるが、優秀な研磨剤であるため、強く振とうすると容器のガラス壁を削り、不純物が混入する恐れがある。日光の直射や高温多湿を避け、室温で保存して有効期限は10年である。

4. 頒布について

頒布は平成16年より外部委託されており、ユーザは産総研認証標準物質を扱っている代理業者を通して購入することになる。取り扱いなどに関する質問やご要望は業者または、産総研に問い合わせいただきたい。

標準物質番号	標準物質名
EPMA 用鉄基合金	
1001-a	鉄-クロム合金 (Cr 5%)
1002-a	鉄-クロム合金 (Cr 10%)
1003-a	鉄-クロム合金 (Cr 20%)
1004-a	鉄-クロム合金 (Cr 30%)
1005-a	鉄-クロム合金 (Cr 40%)
1006-a	鉄-ニッケル合金 (Ni 5%)
1007-a	鉄-ニッケル合金 (Ni 10%)
1008-a	鉄-ニッケル合金 (Ni 20%)
1009-a	鉄-ニッケル合金 (Ni 40%)
1010-a	鉄-ニッケル合金 (Ni 60%)
1011-a	鉄-炭素合金 (C 0.1%)
1012-a	鉄-炭素合金 (C 0.2%)
1013-a	鉄-炭素合金 (C 0.3%)
1014-a	鉄-炭素合金 (C 0.5%)
1015-a	鉄-炭素合金 (C 0.7%)
蛍光 X 線用鉄基合金	
1016-a	鉄クロム合金 (Cr 40%)
無機高純度物質	
3001-a	フタル酸水素カリウム
標準ガス	
3401-a	一酸化窒素
3402-a	二酸化硫黄
3403-a	亜酸化窒素標準ガス(窒素希釈, 高濃度)
4401-a	cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、p-キシレン 3 種混合標準ガス(低濃度)
4402-a	cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、p-キシレン 3 種混合標準ガス(高濃度)
4403-a	六フッ化硫黄・4 フッ化メタン混合標準ガス(窒素希釈, 排出レベル)
有機高純度物質	
4001-a	エタノール
4002-a	ベンゼン
4003-a	トルエン
4004-a	1,2-ジクロロエタン
4011-a	o-キシレン
4012-a	m-キシレン
4021-a	エチルベンゼン
4022-b	フタル酸ジエチル
4040-a	アクリロニトリル

有機標準液	
4201-a	p, p'-DDT 標準液
4202-a	p, p'-DDE 標準液
4203-a	γ-HCH 標準液
4204-a	p, p'-DDT, p, p'-DDE, γ-HCH 3 種混合標準液
4206-a	PCB28 (2, 4, 4'-トリクロロビフェニル) 標準液
4207-a	PCB153 (2, 2', 4, 4', 5, 5'-ヘキサクロロビフェニル) 標準液
4208-a	PCB170 (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-ヘプタクロロビフェニル) 標準液
4209-a	PCB194 (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-オクタクロロビフェニル) 標準液
4210-a	PCB70 (2, 3', 4', 5-テトラクロロビフェニル) 標準液
4211-a	PCB105 (2, 3, 3', 4, 4'-ヘンタクロロビフェニル) 標準液
環境組成標準物質	
7201-a	河川水 (有害金属元素分析用-無添加)
7202-a	河川水 (有害金属元素分析用-添加)
7301-a	海底質 (トリブチルスズ分析用)
7302-a	海底質 (有害金属元素分析用)
7303-a	湖底質 (有害金属元素分析用)
7304-a	海底質 (ホリクロロビフェニル・塩素系農薬類分析用-高濃度)
7305-a	海底質 (PCB・塩素系農薬類分析用-低濃度)
7306-a	海底質 (有機スズ分析用)
7401-a	サメ (<i>Squalus acanthias</i>) 肝油 (塩素系農薬類分析用)
先端材料標準物質	
5201-a	GaAs/AlAs 超格子標準物質
5202-a	SiO ₂ 多層薄膜標準物質
高分子分子量標準物質	
5001-a	ポリスチレン 2400
5002-a	ポリスチレン 500
5003-a	ポリカーボネート 46000
5007-a	ポリスチレン 1000
高分子物性標準物質	
5501-a	高分子引張弾性率標準物質
5502-a	高分子動的粘弾性標準物質 (PVC)
5503-a	高分子動的粘弾性標準物質 (PMMA)
5504-a	高分子動的粘弾性標準物質 (PE-UHMW)
5505-a	高分子動的粘弾性標準物質 (PEEK)
5506-a	高分子シャルピー衝撃強さ標準物質 (PVC)
5507-a	高分子シャルピー衝撃強さ標準物質 (PMMA)
5508-a	高分子シャルピー衝撃強さ標準物質 (ABS)
臨床検査用純物質標準物質	
6001-a	コレステロール
セラミックス標準物質	
8001-a	ファインセラミックス用炭化けい素微粉末 (α 形)
8002-a	ファインセラミックス用炭化けい素微粉末 (β 形)
プラスチック標準物質	
8102-a	重金属分析用ABS樹脂ベレット (Cd, Cr, Pb低濃度)
8103-a	重金属分析用ABS樹脂ベレット (Cd, Cr, Pb高濃度)

第12回COMAR会議への出席報告

独立行政法人製品評価技術基盤機構
朝海 敏昭、新井 崇史、今井 秀孝

2004年10月17日、中国北京にあるNRCCRM (国家標準物質研究中心、National Research center for CRM's) において第12回COMAR会議 (COMAR Council Meeting 2004) が開かれた。COMAR「コマー」 (COde d'indexation des MAteriaux de Reference)は、世界各国で製造された標準物質が登録されている国際的なデータベースである。COMAR会議は、COMARデータベースの円滑な運営のために年一回開催され、任期4年の中央事務局を中心に、各国1機関の標準物質情報の入力を担当するコーディングセンター (CC) が参加し、様々な議題について議論をしている。2004年現在のCCを図1に示す。近年、純物質の分野から生物・医学・食品の分野まで広がりを見せている標準物質において、試験所認定や国際相互承認の観点からも信頼性の高い認証標準物質 (CRM) を中心とした供給と適切な利用の促進が急務な課題となってきた。このような状況の中、標準物質データの整備・提供の国際的な活動の一環として、ISO/REMCOの推奨のもとに活動するCOMARデータベースに大きな役割を担うことが強く求められている。今回北京では、NRCCRMやNIM (National Institute of Metrology) が中心となり、18～23日にわたってMiCシンポジウム (International Symposium on Metrology in Chemistry)、CCQM、CITAC、APMP、TCQM等、計量・認定の幅広い分野で会合が同時開催された。特にCOMAR会議のある17日の午前中にはCITACが開催されており、COMAR会議にはオブザーバーも含め8カ国、総勢14名が出席し、活発な議論が行われた。出席者と所属を掲載しておく。

図1 コーディングセンター (2004年)

 Australia NMIA	 Japan NITE
 Bulgaria NCM	 Mexico CENAM
 Canada CANMET	 Poland GUM
 China NRCCRM	 Russian Federation UNIM
 Czech Republic CMI	 Slovakia SMU
 European Union IRMM	 Sweden SP
 France LNE	 The Netherlands NMI
 Germany BAM	 UK LGC
 India BIS	 USA NIST

NITE (朝海敏昭、新井崇史、今井秀孝)、BAM (Thomas Steiger、Rita Pradel)、INPL (Ilya Kuselman)、IPT (Vera M. L. Poncano A. Silva)、IRMM (Franz Ulberth)、LNE (Philippe Charlet)、NMIA (Laurie Besley)、NRCCRM (Yu Yadon、Liu Yuan、Li Hongmei、Hong Tao)

1. 会議概要

主な議題として、

- ・ウェブベースCOMARの現状紹介
- ・各国コーディングセンターの活動報告
- ・データベースの管理・利用における諸問題
- ・モモラダム (MoU) の改訂

が議論された。前回の第11回COMAR会議を振り返ると、2003年6月20日ドイツベルリンにおいて開催され、中央事務局 (CS) としてBAM (ドイツ) が再選され、既存のコーディングセンター (CC) の活性化、新たなCCの積極的誘致、標準物質カテゴリー、MoUの検討が行われたところである。今回は前回の会議を受けて、2003年3月に公開され1年以上が経過したウェブ版COMARデータベースの現状報告、データベース管理・利用における諸問題の発生と対策、各国CCのデータベース追加・更新状況やそのポリシーの紹介、そして新MoUの最終確認及びその調印手順についても話し合われた。

2. ウェブベースCOMARの現状紹介

CSからインターネット化されたCOMARについて、現状の報告が行われた。2004年10月、現在CCとして18カ国 (アメリカ、イギリス、インド、オーストラリア、オランダ、カナダ、スウェーデン、スロバキア、チェコ、中国、ドイツ、日本、フランス、ブルガリア、ポーランド、メキシコ、ヨーロッパ連合、ロシア) が活動しており、1990年の初代MoUには7機関がサインし、2003年までに9カ国が参加、さらに2004年には2カ国が新たに参加し、世界規模の標準物質データベースの構築が着実に進行していると言える。CCの多くはインターネットを通じ独自に標準物質データを更新しているが、例えばインドやブルガリアはフランスが代わりに、CCではないスイス、ブラジル等6カ国はCSがデータ更新を行っている。2003～2004年にかけて各国の標準物質情報の登録状況について図2に掲載しておく。また、COMARは世界各国のユーザが無料でインターネットから利用するこ

とが可能であるが、ユーザの利用状況を把握するために初期画面においてユーザ登録とログイン作業を行うようにしている。2003年3月17日ネット上でCOMARが公開された当時は52ユーザの登録があったが、2004年10月には42カ国以上、2000人に迫る人数が登録を行っている。登録したユーザのログイン回数及び、検索システムの利用数も右肩上がりで、広報活動の成果を受け順調な利用状況となっている。

3. 各国CCの活動報告

各国CCの活動状況、ポリシー、データベースを扱うにあたっての諸問題が報告された。国別に概略を示す。()内はActivity Report執筆者。

・SP、スウェーデン (Bertil Magnusson)

現在、LGCプロモケム及びSIMR (Swedish Metal Research Institute) の協力のもと、順調に更新作業を行っている。大きな問題点も上がっていない。

・GUM、ポーランド (Teresa Stachurska)

現在、77種のCRMがCOMARに登録されているが、組織上の都合からCCを他のポーランド内の信用できる機関に移すことを検討している。

・IRMM、ベルギー (Andree Lamberty)

2003年に新しく250のCRMを追加、500物質を更新し、登録物質数は750を超える状況となっている。主な問題点として、COMAR内での不確かさの記述が明確でないこと、新しい単位の追加が煩雑であること、また、既存の物質とは大きく異なる種類の新しい標準物質の登録について工夫を要することを挙げている。

・UNIIM、ロシア (Vladislav Leonov)

2003年、121物質の新規登録と500物質の更新、数物質及び6生産者の削除により、16機関、627物質が登録されている。データ更新をするためにCSにデータを郵送するという今までの方法と異なり、COMARがインターネット化され、ネットを通じて更新が可能になったことにより、利便性が飛躍的に向上したことを述べていた。また、今後ともCCとして積極的にCOMARに関わっていくことを述べており、ロシア内の生産者にとってCOMARの重要性は大きいとの意志を示していた。

・CMI、チェコ (Jan Tichy)

CMIは、チェコの計量法において公的なCRMの生産を任されている機関であり、新しいCCである。標準物質生産は、古くから地質・金属・農業の分野で積極的に関わってきているが、チェコスロバキアの分割から、多くの化学分野はスロバキア側で継続している。CMIでは、pH標準、電気伝導度を中心に開発を行っており、将来的には混合ガスも視野に入れている。新しくCCとなり、7機関、

320物質を登録した。

・LGC、イギリス (Steve Wood)

LGCは、イギリスの標準物質ワーキンググループ (the UK Reference Material Working Group, UKRMWG) を通じてCOMAR業務を行っており、このWGには主要な標準物質生産者が参加している。将来的には、COMARには認証書とともに、安全データシートも含める形を考えている。

・CANMET、カナダ (Maureen Leaver)

カナダ天然資源省 (Natural Resources Canada) にあるCanadian CRM ProjectによってCRM情報を更新している。4機関の更新が情報不足のためにとどまっているが、9月13~16日、カナダのサドベリー (Sudbury) において開催されたthe Canadian Mineral Analystsにて広報活動を行った。

・LNE、フランス (Philippe Charlet)

長くCOMARから離れていたが、2004年の5月から8月にかけてCOMARデータベースの更新を行った。一部の物質は情報が古くなっており、活動を行っている機関数も24から16機関に減少したが、更新作業はほとんど完了した。旧COMARに比べて情報更新が格段にやりやすくなったが、データベース検索の方法がユーザフレンドリーではないと示唆 (例えば十の記述、フィルターの適用ボタンなど)。BAMホームページの世界の標準物質生産者のデータベースが公開されているが、COMARとリンクした方が良いと提案している。また、VIRMとCOMARとの関係を気にしている様子であった (VIRMとの関係については後述する)。

・NITE、日本 (新井崇史)

COMARの情報更新のポリシー、情報更新活動、広報活動について報告した。はじめに、情報更新ポリシーについて、年3回のNITE内に持つ情報委員会において、ISOガイド34をベースとして審議し、審査を通過したものを入力していること、2003年は34物質を新規登録し、今後は臨床検査標準についても拡大していく方針であることを述べた。また、広報活動として、2004年シカゴにて開催されたPITTCONにおけるパンフレット配布、同年、日本分析機器工業会による分析展での広報活動、the journal of Metrology Society of Indiaへの日本の標準物質に関する論文寄稿 (タイトル: The provision of reference materials in Japan、執筆者: 朝海)等を挙げた。

・BAM、ドイツ (Rita Pradel)

CSであるBAMの広報活動を中心に紹介された。ILAC/IAF会議、FINAS/EURACHEM - EUROLAB-Finland Autumn Seminar、LNEにおける講演、BERM9、IRMMでのワークショップにおけるポス

ター発表、Accred Qual Assur及びAnal Bioanal Chemへの論文投稿を挙げている。

4. データベースの管理・利用における諸問題

各国CCからデータベースの運用に関して意見・要望が出された。

・ Catalogues

COMARの検索の方法として、分子/CAS No.、元素/分子のグループ、協定特性等があり、これらはユーザが記述または選択することによって検索に利用することが出来る。物理特性についてもISO規格ハンドブックである“Quantities and units”を元に作っており、もしこれらの項目に不足がある場合には、CSによって簡便に追加が可能であるとのこと。また、新しく追加された検索キーであるマトリックスについて、定義付けを行っているISO/REMCO WG3（議長Wolfram Bremser、BAM）の動向を反映させたい構えである。

・ 定義の明確化

以下のように定義を明確化した。

certified = value with an uncertainty

(derived in a established certification procedure)

estimated = value calculated from certified or indicative values, no uncertainty

(e.g. total content estimated from measured impurities and traces)

indicative = measured value without an uncertainty, only informative

・ 認証書

COMARでは、不確かさに関する記述をする必要がない仕様としたので、認証書の役割は非常に大きくなってきている。もし、英語の認証書が生産者から提供されない場合には、自国の言語でも認証書をCOMARに登録することを推奨することとした。

その他、物質に対する使用目的を記入するフィールドには、ユーザが必要とする情報を多く盛り込むこととしたほか、生産者名の変更やCRM名の記述の仕方、同位体比の認証標準物質の表示方法など、具体的な内容に関しても意見が提出され、解決方法やデータハンドリングの議論が活発に行われた。ユーザにとって検索システムの使いやすさや分かりやすさは重要な項目であり、かつ、CCどうしのデータ入力の意味統一にも役だった。

5. メモランダム改訂

1990年5月16日にメモランダム（MoU）に7機関が調印し、ボランティアベースのCOMAR活動が本格化

した。2003年にCOMARがインターネット化されたことにより、前回の第11回COMAR会議から新しいMoUの検討が行われてきている。新しいMoUは旧MoUに比べ簡潔に分かりやすいものを目指している。MoUの構成としては、

・ FOREWORD

・ Chapter I MoU及びCOMARデータベースの目的

・ Chapter II COMARの運営組織、COMAR 会議、CS、CCについて

・ Chapter III 財政

・ Chapter IV CS、CCの指命

・ Chapter V MoUの改正について

・ Chapter VI ステータス

となっている。第11回COMAR会議以降、変更された大きな点として、

・ “Foreword” に洗練した重要な用語のみの記載

・ “Other Collaborations” の完全削除

・ “Council” 及び “Central Secretariat” の明確な表現化

・ COMARソフトウェアの所有権の明文化

・ 全体的に冗長な記述を洗練化

が挙げられる。

その他に、

・ CCを “national” に限定しない

・ CSの責務として、データベースのホスティング、カタログの更新、ホームページ運用

・ CCの責務として、頻繁なデータ更新、及びそれに派生する費用の負担

・ COMARは無料で提供されるものであること（CCやCSにとっても）

が挙げられる。第11回COMAR会議におけるドラフトMoUは、多くのCCによって支持されたが（参加していないCANMETやGUMも含む）、いくつかの修正の提案が出されている。

・ “Foreword” に “bioanalysis” を明文化してほしい（IRMM）

・ “Council” に次節の投票ルールを参照してほしい（IRMM）

・ CCの定義を “an NMI or designated NMI” に限定してほしい（LNE）

これらの提案を含めて早い段階でコメントを集約し、メールを利用してファイナライズする予定である。また、MoUの調印について、CCから調印の署名者を集約し、CSが調整することになった。すべてのCCの関係者が一堂に会し、調印式を行うことは現実的ではないことから、郵送による持ち回りの調印を行う可能性が高いこととなった。

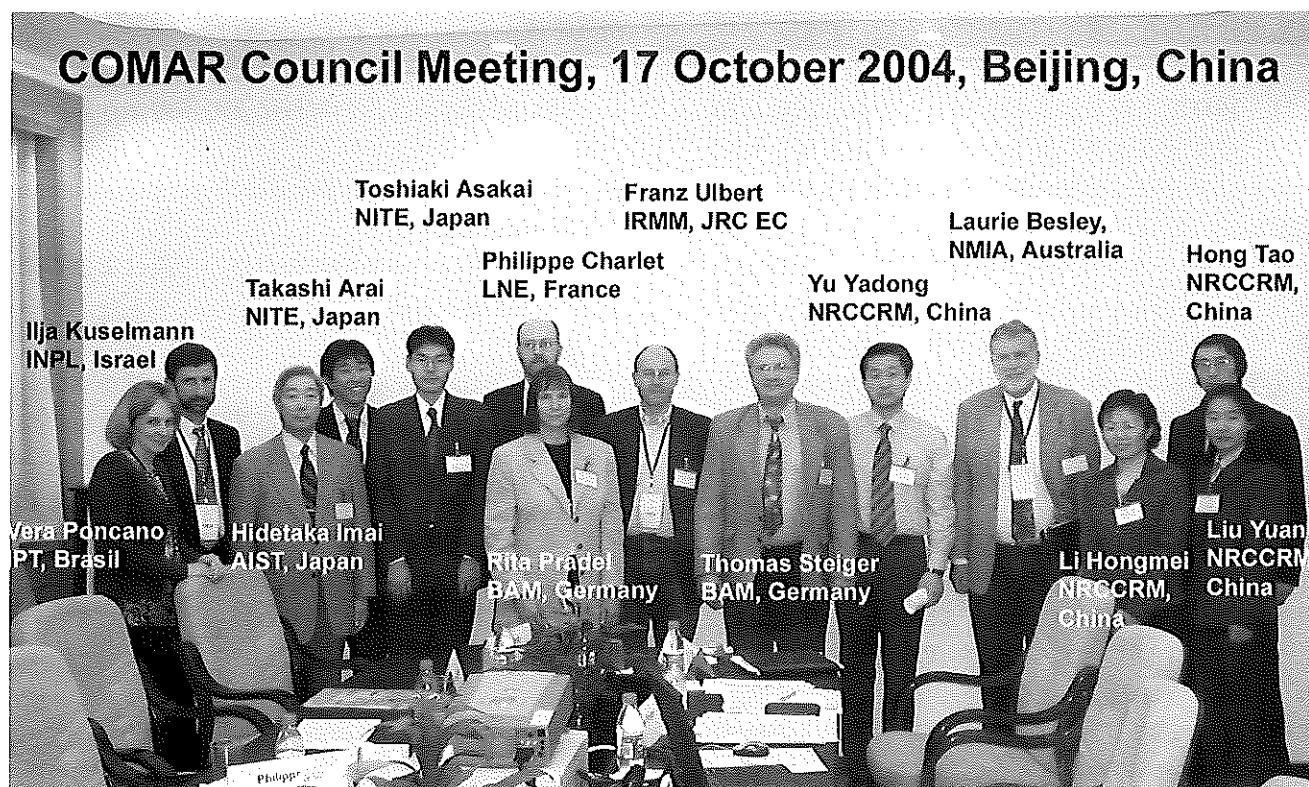
6. 最後に

今後の検討課題として、COMARデータベース更新の業務負荷軽減のために、CC以外の限られた生産者にデータ更新を依頼する方法が考えられる。しかしながら、CCとその生産者との間に明確なデータ更新に関する権利・取り決めが必要であろう。例えばLGCは、そのような取り決めのドラフトを作成しており、今後、これをベースとした文書を作成することが考えられている。また、近年、目覚ましく成長しているヨーロッパ連合において、多くの新しい試みが行われている。その一つに、“Virtual Institute for Reference Materials (VIRM)”がある。VIRMの主目的は、ヨーロッパにおける標準物質業界において、総合的な標準物質情報の提供を目指すところにあり、2003～2005年にプロジェクトを進めており、2004年3月現在、<http://www.virm.net>においてウェブサイトが立ち上がっている。VIRMには立ち上げ段階にのみBAMやIRMM、LGCも関わっているが、VIRMはヨーロッパ地域のRMs中心で2005年から有償提供を行う予定の商用データベースであり、生産者による登録制を取っている。COMARはもちろん無償であり、世界中のCRMsをカバーし、信頼のおける的確な指針を持ったCCによるコーディングであることから、公平に高い水準のデータを維持している。どちらにしても、標準物質の分かりやすい分類を元にした横断的なデータベース化の波は大きくなっており、データベースを通してユーザが必要な情報と標準物質を国境を越えて手軽に手に入れることができ、正しい使

い方で信頼のおける分析データを得ることが大切である。最終的には計量や標準物質業界の発展に寄与出来れば幸いである。

	2003/4/15	2004/9/15
オーストラリア	4	88
オーストリア	93	116
ブラジル	61	105
ブルガリア	212	212
カナダ	377	351
中国	1008	1034
チェコ	0	326
ヨーロッパ連合	671	760
フィンランド	6	3
フランス	1188	1113
ドイツ	916	976
インド	59	59
日本	870	895
メキシコ	27	39
モンゴル	17	31
ポーランド	76	77
ロシア	623	627
スロバキア	233	229
南アフリカ	59	63
スペイン	14	0
スウェーデン	232	254
スイス	253	253
オランダ	81	81
イギリス	2407	2265
ウクライナ	12	12
アメリカ(NIST)	1027	1027
アメリカ(その他)	0	21
合計	10526	11017

図2 認証標準物質登録状況 (2003～2004年)



不確かさとその評価（第1回）

財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所化学標準部 四角目 和広

1. はじめに

最近の狂牛病などの問題とも関連して食のトレーサビリティという言葉をよく耳にします。筆者にとってトレーサビリティという用語は、標準物質に関連した業務に携わってきたことから馴染みが深く、ある意味愛着のある用語です。私達が関係します標準物質にとりましてトレーサビリティは、非常に重要な意味を持っており、このところの世の中の動きとしては、トレーサビリティが明確でなければ標準物質として世の中に通用しないということが一般的な常識となりつつあることは、読者の皆様のよくご存知のことと思います。標準物質やトレーサビリティに関連して、不確かさという用語があります。結果の信頼性を確保するためには、トレーサビリティの確立が重要になりますが、そのためには測定や標準物質の不確かさが重要となってきます。この不確かさは、1993年に発行された国際指針「計測における不確かさの表現のガイド」¹⁾（GUMと呼ばれるものです）によって従来の「誤差」などの用語に代わる新しい概念として示されたものです。このGUMが発行されてから10年以上が経過しましたが、社会全体の中では必ずしも浸透しているという状況ではないように思われます。この不確かさは、電気、機械などの物理計測や私達に関係の深い化学分析、さらには臨床検査など、多くの分野に共通的に必要となりつつあるものです。特に、標準供給に関係する機関では、積極的な取り組みが行われており、関係学協会などでも不確かさの普及のための活動も行われているようですが、化学分析などの現場では必ずしも浸透していないと思われます。

本稿では、筆者が不確かさに取り組む上で経験したことなどを踏まえて、不確かさ評価に必要な統計量、標準物質の不確かさの評価例、標準物質を用いる化学分析における不確かさなどについて数回に分けて書かせていただきたいと思います。筆者自身、統計の専門家ではありませんので、統計用語の用い方、記述内容等、ご指摘をいただくことになる部分もあるかも知れませんが、不確かさの評価という意味で本稿が少しでも読者の皆様のお役に立てればとの思いから寄稿させていただくこととしました。

まず、第1回目として、一部教科書的な内容になり、読者の皆様のよくご存知のこととも思いますが、不確かさの意味、用語や評価手順等、簡単な統計用語の意味について書いてみたいと思います。

2. 不確かさの定義と評価手順

不確かさガイド及びVIM第2版²⁾では、次のように定義しています。

「（測定の）不確かさ 測定の結果に付随した、合理的に測定量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ。」

さらに不確かさ評価で重要な用語として以下のような用語があります。

1) 標準不確かさ (standard uncertainty)

標準偏差で表される、測定の結果の不確かさ。

2) 合成標準不確かさ (combined standard uncertainty)

測定の結果が幾つかの他の量の値から求められるときの、測定の結果の標準不確かさ。これは、これらの各量の変化に応じて測定結果がどれだけ変わるかによって重み付けした、分散又は他の量との共分散の和の正の平方根に等しい。

3) 拡張不確かさ (expanded uncertainty)

測定の結果について、合理的に測定量に結び付けられ得る値の分布の大部分を含むと期待される区間を定める量。

4) 包含係数 (coverage factor)

拡張不確かさを求めるために合成標準不確かさに乗ずる数として用いられる数値係数。

5) （不確かさの）Aタイプの評価 [Type A evaluation (of uncertainty)]

一連の観測値の統計的解析による不確かさの評価の方法。

6) （不確かさの）Bタイプの評価 [Type B evaluation (of uncertainty)]

一連の観測値の統計的解析以外の手段による不確かさの評価の方法。

不確かさの実際の評価においては、不確かさ成分を洗い出し、その成分ごとに、不確かさを数値（例えば、標準偏差）として表現し、合成標準不確かさの計算、最終的に拡張不確かさとその包含係数として表現することとなります（合成標準不確かさのままでも問題はない）。この場合、「不確かさガイド」では、求められた不確かさの合成の方法として、不確かさの伝播則を用いることとしています。

ここで、不確かさの評価の手順について考えてみます。

ステップ1：測定の手順を明確にし、測定値が得られるまでの過程を十分把握する。

ステップ2：数学モデルの構築（不確かさの要因を列挙）

ステップ1を考慮して不確かさの要因を列挙して、測定値Yと入力量Xの関係を求めるための関数モデルを表す。場合によっては、関数モデルとして表現できない場合もあるが、その場合でも要因として列挙する必要がある。

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

（数式の形で表現できない場合は、不確かさの要因を列挙し、不確かさの伝播則で合成する。）

ステップ3：不確かさ成分の分析と見積もり

不確かさ成分を列挙して分類し、成分ごとの不確かさ（例えば標準偏差）を推定する。

不確かさの分類を行う。（Aタイプ、Bタイプ）

標準不確かさを求める。

ただし、この場合、補正ができるものは不確かさには含めない。

ステップ4：合成標準不確かさの計算（不確かさの伝播則、二乗和の平方根）

この場合、Aタイプ、Bタイプは区別せずに、合成できる。

ステップ5：拡張不確かさの計算

合成標準不確かさに包含係数を乗じて拡張不確かさを計算する。

ステップ6：結果の表示

例えば、結果の平均±拡張不確かさ（包含係数）のように表記する。

3. 不確かさと統計量

不確かさの意味や用いられる用語は、前述のとおりですが、具体的に不確かさを評価する場合には、不確かさを数値で表す必要があります。数値で表すためには標準偏差などの何らかの統計的な計算が必要になります。しかしながら、統計計算とは言っても多くの場合には、加減乗除以外に、二乗、平方根程度で十分であり、標準偏差などの計算もそれ程難しいものでもありません。ときどき“不確かさは統計計算があるから、難しくわからない”ということを耳にします。確かに、前述のGUMの文章に感度係数を求めるための偏微分や不確かさの伝播則など難しそうな記述があります。しかし、これらをよくみると、先ほどの加減乗除、二乗、平方根程度で十分計算できる内容です。これまでの不確かさの解説本や関連する統計の教科書など、難しい式が羅列されており、筆者自身、統計の専門家でもないのに理解できないものも多くあります。しかし、筆者自身が

経験してよかったことは、やさしい事例でまず計算してみることでした。不確かさを計算する上では、統計的な背景も理解しておくことは利用の幅を広げるという意味でも重要ではありますが、統計を重視するあまり、不確かさ＝統計＝難しい、のような感覚となり、不確かさを敬遠する一つの要因にもなっているのかもしれないと感じています。筆者自身、統計的な知識が十分あったわけでもありませんが、不確かさの評価という作業のなかで、簡単な部分から実際に計算をすることで、それ程違和感を感じなくなってきたのも事実です。不確かさへの取り組みで重要なことは、難しく考えすぎないで、まず何らかの計算をしてみることでないかと思っています。

3. 1 標準偏差の計算

データのばらつきを結果の信頼性の指標とする場合、一般的には、標準偏差が用いられ、不確かさガイドにおいても標準不確かさは、標準偏差で表されるとしています。測定をn回繰り返した場合のデータを $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ とします。例えば、物体の長さを測定したり、重さを測定すると、得られたデータは必ずしも同じ数値にはならないことは、よく知られていることです。このデータのばらつきの大きさを標準偏差で表す場合、次のような手順の計算を行うことになります。

ステップ1：平均値を求める

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n}{n} \quad (1)$$

ステップ2：平方和Sを求める

$$S = (y_1 - \bar{y})^2 + (y_2 - \bar{y})^2 + (y_3 - \bar{y})^2 + \dots + (y_n - \bar{y})^2 \quad (2)$$

ステップ3：分散Vを求める

$$V = \frac{S}{n-1} \quad (3)$$

ステップ4：標準偏差sを求める

$$s(y) = \sqrt{V} \quad (4)$$

式(2)(3)(4)はいずれも、データがばらつけば、その値は大きくなることになります。データがばらつかなければ、逆に小さくなります。このため、平方和、分散、標準偏差は、いずれもばらつきの指標と考えられるのではないのでしょうか。なぜ標準偏差まで求めるのでしょうか。この点について簡単に説明しておきます。平方和は、同じ程度のばらつきでもデータの数が多くなるに従い、その値も大きくなるので、平方和だけでは大きさを比べることができないという欠点があります。分散は、データの数（ここでは、 $n-1$ ）で除しており、データ数に関係な

く分散同士で比較することができます。しかし、式(2)(3)からわかるように、データの単位の二乗のままです。そこで分散の平方根である標準偏差まで求めておくと、元のデータの単位と同じ次元をもつことになり、ばらつきの指標として使いやすくなるものとなります。

3.2 実験標準偏差

不確かさの評価という意味では、標準偏差の計算は非常に重要なものですが、標準偏差という場合に注意しなければいけないのは、2つの種類がある、ということです。

$$\sigma(y) = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n}} \quad (5) \quad s(y) = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (6)$$

2つの式は、よく似ており、大きな違いはないように思われますが、その意味は大きく違ってきます。ここでnはデータの数になりますが、データ数nが大きい場合には、どちらで計算しても大きな違いはありませんが、データ数が少ない場合は、その影響が大きくなります。この式(6)は、実験標準偏差と呼ばれるもので、通常のAタイプの不確かさの評価では、この実験標準偏差の値を用いる必要があります。式(6)は、 Σ という記号（合計という意味です）を用いて式を説明していますが、内容は、式(4)と同じです。式(5)は、データの背景にある母集団のばらつきを推定するというのではなく、得られたデータそのもののばらつきを求めるということです。例えば、標準物質小学校1年1組の全員の身長を測定し、身長の平均とそのばらつきを求めるとします。その場合のばらつきは、式(5)から求めることになります。しかし、標準物質小学校1年1組のクラスの結果から、市内や県内の小学校1年生の身長の平均やそのばらつきを推定するという場合のばらつきは、式(6)から計算することになります。

このことは、本当の（母集団の）ばらつきはだれにもわからないので、実験をして母集団のばらつきを推定しようとするものです。このときの推定値をもっともらしい値（当然ですが、適当に作ったという意味ではありません。本当の値に近いという理解が正しいでしょう。）とするためには、データ数で除するよりは（データ数-1）で除した方がより適切な値として得られるというものです。関数電卓（例えば、 σ_n と σ_{n-1} ）や表計算ソフトのExcel（stdevp(), stdev()）などでも違うものとして扱われています。この2つの式の意味は、多くの解説などにその詳しい説明がありますが、田中氏の解説³⁾は理解しやすいと思いますので、ご一読されてはいかがでしょうか。

3.3 平均値の実験標準偏差

Aタイプの評価においては、実験標準偏差を計算したら、必ずしもそれをそのまま使うということにはなりません。実験標準偏差から平均の実験標準偏差を求めることとなります。つまり、報告結果を何回かの測定結果の平均とする場合、その平均値がどのくらいばらつくかを表明する必要があります。式で表すと、次式のようになります。

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

s(x)は、実験標準偏差、s(x)は、平均の実験標準偏差を示します。s(x)は、ある一定回数の繰り返し（例えば20回程度）から計算することになりますが、何回程度が適当かは、データを得るまでの時間的な要因やコスト、要求される精度などにより異なってきます。どの程度が妥当かの判断は、測定者自身に委ねられる、というのが現実的な考え方ではないかと思います。また、単純な連続測定でよいのか、1年程度の長期の試験が必要かどうか、測定者の判断が必要になると思います。筆者らが標準液の不確かさを評価する場合には、20回程度の測定を行っています。ここで、nは、何回測定の結果を平均するかの回数であるので、データの自由度などとの混同には注意が必要です。nは、平均を計算するための結果の数になりますので、例えば、SOP（標準操作手順書）などで3回測定の平均を結果とする、と規定している場合には、得られた実験標準偏差を $\sqrt{3}$ で除することになります。このようにして得られたs(x)の値が、標準不確かさとなります。

3.4 Bタイプの不確かさと標準偏差

不確かさの評価では、実験結果以外から不確かさを評価する場合があります。Bタイプによる評価とされています。例えば、液体の体積変化が不確かさの要因である場合、実験環境の温度変化を考える必要が生じます。この場合に温度と液体の体積変化の関係を測定できればそれでもよいのですが、実際に測定することは大変なことです。幸いなことに、水などはその体膨張係数が文献値として与えられています。あとは、実験室の温度変化がどの程度であるかがわかれば、どのような体積変化が起こるのか推定することができます。このように文献値やカタログなど、ある程度信頼のおけるデータを使って、不確かさを評価するというのがBタイプの評価ということになります。例えば、17℃から23℃の範囲内で一様に温度が変化する場合には、温度変化の分布（ある瞬間に温度を測定したときの特定の温度である確率、矩形分布とも呼ばれます）が一様、つまりどの温度も現れる確率は同じ程度とします。上記の実験室で温度測定を多数回行って、横軸に温度、縦軸

に現れた回数を示すと、どの温度もほとんど同じ程度の回数現れるということです。図1のような分布になりますが、この分布のばらつきを考えることにします。平均値（この場合には20℃）と実際に測定した温度との差の二乗和を、測定回数 n とし、 $(n-1)$ で除することで分散を計算できます。これら平均、分散、標準偏差などの計算は、式(1)～(6)で説明しました。しかし、現実的にはこのようなデータはなかなか取れないので、矩形（一様）分布と想定して、そのときのばらつき（標準偏差）を求めることができます。図1の横軸は、温度で、中心が平均値、両側は、最小値と最大値になります。縦軸は、横軸の温度になる確率になります。温度が必ず、この範囲にあるとして、最大値と平均値との差（又は、最小値と平均値との差でも同じです）を a とすると a を $\sqrt{3}$ で除することで、標準偏差を推定できる、とするものです。つまり、矩形分布の場合の標準偏差は、 $\frac{a}{\sqrt{3}}$ で推定できるということになります。不確かさの評価では、矩形分布以外にも、三角分布（図2）と呼ばれる分布もよく利用されているようですが、三角分布の場合でも、矩形分布と同様に分布の広がりから標準偏差を推定できます。三角分布の場合には、 $\frac{a}{\sqrt{6}}$ となります。三角分布の場合、矩形分布と比較して、両側よりも中心に近い方に多くのデータが集まっているので、標準偏差自体も小さくなることは、直感的にご理解いただけたと思います。なぜ、 $\sqrt{3}$ や $\sqrt{6}$ で除するのかは、ここでは説明しませんが、数式を用いて説明できるものです。Bタイプの評価の場合には、ある分布を想定し、その標準不確かさを計算することになりますが、本当にその分布でよいのかどうかについては、問題のある場合も多いと思われます。データを得るために用いられる機器や条件など、専門的な知識を要求される場合もあります。

このあたりの明確な方針や事例もそれ程多くはないようです。何をもってBタイプとするかや分布の問題など、今後事例の検討などを通じて問題の解決を図っていく必要があると思います。

3.5 ちょっとだけ微分

不確かさの計算においては、ほとんどが加減乗除に平方、平方根で十分と書きましたが、前述の標準偏差の

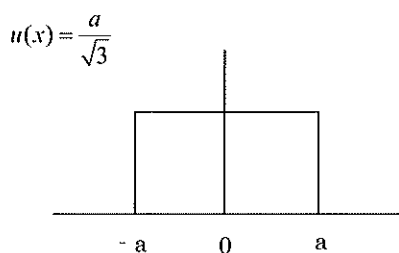


図1 矩形分布（一様分布）

計算など、これまで読者の皆様がよくご存知のことで、あえて式の説明は不要であったかも知れません。不確かさの講習会などで、標準偏差などの計算方法はわかっているが、不確かさとどう関係しているのかがわからない、ということを経験することがあります。また、微分と聞いただけで拒絶反応？ということもあるようです。しかし、ここでは少しだけ、偏微分という内容に踏み込んでみたいと思います。不確かさの評価という意味では、どこかでぶつかる問題かも知れません。

不確かさのガイドでは、合成標準不確かさは、次式で与えられる合成分散 $\mu_c^2(y)$ の正の平方根である、としています（ここでは話をややこしくしないため、入力量が独立な場合としておきます）。

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (8)$$

この式の中にある $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ の部分が感度係数と呼ばれるもので、偏導関数となります。 ∂ は“ラウンド”と読みます。測定される量 y は、 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ などをもとに与えられるとすると、 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ をもとにした何らかの関数関係 $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ で表されるというものです。 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ それぞれが不確かさの要因であり、 y に対する影響度が違うので、そのための係数を求めようとするものです。それぞれがちょっとだけ変化したときに、 y にどの程度影響するかを考える必要があるとするものです。このための係数を求めようとするものです。不確かさの評価手順の中で「数学モデルの構築」と書きましたが、一つの結果を得る場合に何らかの式を用いている場合には、この数学モデルができていないことになり、この数学モデルをもとに偏微分などを行うことになります。

例えば、化学分析において測定対象成分の濃度を測定する場合、検量線による予測という手法を用います。検量線の種類には何種類もありますが、最も簡単な場合としての1点検量線で説明してみます。測定する試料の濃度 C_s 、標準液の濃度 C_H 、試料の測定値（ピーク面積等） A_s 、標準液の測定値（ピーク面積等） A_H とすると、式(9)のようなモデル式ができます。

$$C_s = \frac{A_s}{A_H} C_H \quad (9)$$

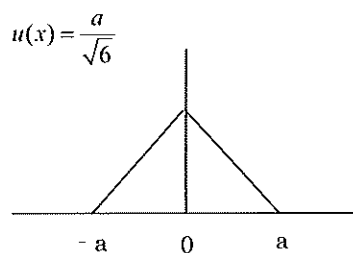


図2 三角分布

この式について C_H 、 A_S 、 A_H それぞれで微分し、係数（感度係数）を求め C_H 、 A_S 、 A_H の標準不確かさに感度係数を乗じて、新たな標準不確かさにする、という手順を踏みます。また、この感度係数には、新たな不確かさとして求めた数値の単位を揃えるという意味もあります。しかし、場合によっては不確かさの評価において C_H 、 A_S 、 A_H の感度係数を求めないで、係数1として評価したり、 C_S を求める操作を何度か繰り返してその繰り返し性などを不確かさとする場合があるかも知れません。感度係数を求める方が適切とは思いますが、測定の実験の種類によっては、どちらともいえないという場合もあるのではないのでしょうか。

ここで偏微分という言葉にアレルギーのある方もいるかも知れませんが、 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ であっても、高校の数学の授業で勉強した微分を表すときに用いた $\frac{dy}{dx}$ と同じ意味合いです。ただ、私たちがよく知っている微分は、 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ のうちのどれかが変数となる、というのですが、偏微分の場合には、 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ のいずれかが一つづつ変数になるということが違います。つまり、 $y=ax+b$ のような式の場合、通常の微分の場合には、 y に対して x のみが変数であり、微分する場合 x についてのみ考えればよかったのですが、偏微分の場合、 x 以外に a も b も変数として扱う（どれかが一つづつ変数になるという意味です）ことになり、少しだけ違う形になります。しかし、微分の仕方は、 $\frac{dy}{dx}$ の時の考え方と何も変わりません。

例えば、 $y=ax+b=f(x,a,b)$ について偏微分してみますと、 $\frac{\partial f}{\partial x}=a$ 、 $\frac{\partial f}{\partial a}=x$ 、 $\frac{\partial f}{\partial b}=1$ のようになります。

数学の教科書に出てきました、 $y=ax^n$ について $\frac{dy}{dx}=nax^{(n-1)}$ のような公式を思い出していただければ、それ程違和感なく不確かさを評価できるのではないのでしょうか。

4. おわりに

不確かさへの取り組みの中でときどき耳にします、「不確かさは難しい」、「具体的な計算はどうするの」などの意見があることを意識しながら、不確かさの用語の簡単な説明や評価手順、関連する統計的な内容について簡単にご紹介してきました。

不確かさの評価では、標準偏差などの統計量を用いることを基本としますが、特殊な場合を除いては、加減乗除、二乗、平方、平方根などの計算で十分です。少し取り付きにくいかもしれない、微分でも高校の数学で習う内容であり、ある意味公式を使えば何ら難しいものではありませんし、理解されておられる内容だろうと思います。ただ、これらの知識や計算方法が不確かさとどのように結びついているかを理解することが重要だろうと思います。

2回目以降、もう少し具体的なデータを用いて不確かさの評価例をご紹介したいと思います。また、現在、不確かさの普及のための取り組みとして、不確かさに関する研修教育用のテキストの作成も行われています。テキストについては、独立行政法人産業技術総合研究所 <http://www.nmij.jp/stats-partel/uncertainty/uncertainty.html>又は日本電気計器検定所 <http://www.jenic.go.jp/>のWhat's Newにアクセスしてみてください。本誌が発行されるころには公開されているかもしれません。また、VIMの改訂などの動きもあるようです。これらの動きについては、次回以降機会がありましたらご紹介したいと思います。

参考資料

- 1) 飯塚幸三監修: “ISO国際文書 計測における不確かさの表現ガイド 統一される信頼性表現の国際ルール”, (財)日本規格協会(1996).
- 2) 国際計量基本用語集第2版 (VIMと略称) (International vocabulary of basic and general terms in metrology, second edition, (1993), International Organization for Standardization (Geneva, Switzerland)).
- 3) 田中秀幸: “統計学初級編 第2回分散、自由度、推定”, 計量ジャーナル, Vol24-2, p10(2004).

編集後記

桜の開花宣言も出され、ここ杉戸町でも一輪、二輪とほころびはじめました。東武線杉戸高野駅前から当機構までの間には、何通りかの経路がありますがその一つに約200メートルの桜並木を通る経路があります。幅4メートル程度の歩道でその両側に桜の木が植えられております。両側の木と木が重なり合い、まさに桜のトンネルで、すばらしい眺めです。また、このあたりでは、幸手市にある権現堂の桜堤が有名です。一度尋ねてみてはいかがでしょうか。

平成17年度最初の「会報」43号をお届けいたします。皆様のお手元に届くころは満開の時期を過ぎ、葉桜の頃でしょうか。

今年度も皆様のご協力を得ながら標準物質協議会発展のため、微力ながらお手伝いさせていただきますのでよろしくお願いいたします。

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番

(財)化学物質評価研究機構内

標準物質協議会

事務局 松本

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

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