

目 次

- | | |
|--|----|
| 1. 標準ガス調製用高压ガスボンベの外表面処理が精密秤量に及ぼす影響について … | 1 |
| 2. 産総研における有機高純度標準物質の開発について…………… | 5 |
| 3. 計量標準供給制度により供給される標準液につ…………… | 9 |
| 4. 見学会報告…………… | 13 |

標準ガス調製用高压ガスボンベの外表面処理が精密秤量に及ぼす影響について

(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 有機分析科 有機標準研究室
松本信洋、加藤健次

質量比混合法は長年にわたって用いられている高精度な標準ガス調製法の一つである。この手法では、調製されるガスを高压容器などに充填して、その質量を測定することで高精度な調製を行なっている。質量比混合法では様々な誤差要因を適切に評価する必要があるが、その要因については質量比混合法に関する国際規格ISO6142:2001[1]の付属書Eにおいて簡潔にリストアップされている。表1はそのリストを訳したものである。これらの要因に関しては、世界中の標準ガス開発を行なっている研究機関、各ガスメーカーで、ノウハウとして独自に蓄積されていると思われるが、国際学術雑誌等で公開されているデータは意外に少ないように思える。このリストに記載されている誤差要因の中で最近の国際誌に投稿されている例としては、高压ガス充填による容器（ボンベ）体積の変化が調製濃度に及ぼす影響についてMilton (National Physical Laboratory[NPL], イギリス)らが報告している論文[2]、および、濃度5%のCO/N₂標準ガスにおける¹³C/¹²C同位体比がND-IRによる調製誤差評価の結果に及ぼす影響についてNieuwenkamp (Netherlands Meetinstituut[NMI], オランダ)らが報告している論文[3]がある。産総研においても2001年に標準ガスの開発を開始して以来、調製技術に関するノウハウやデータを日々蓄積してきた。昨年、分析化学分野の標準物質に関する事を扱っている国際誌であるAccreditation

Quality Assurance誌(Springer社)に、筆者が評価した事例に関して投稿した結果、同年10月に同誌に掲載された[4]。この論文では、標準ガス調製用高压ガス容器外面における水分の吸脱着が容器の秤量値に及ぼす影響、および、容器の外面状態の違いによりその誤差の影響が異なることを報告している。本稿では、その報告の概要について紹介したい。

図1は、これまで当研究室で購入してきた標準ガス調製用10リットルアルミニウム容器の中で代表的な容器の外表面の(拡大)写真である。図1の(a)から(e)における容器表面の処理の種類およびその特徴については表2の通りである。これらの外表面の違いによって高精度天秤によるボンベの秤量結果がどのような影響を受けるのかを評価した。その評価方法の概要を図2に示した。当研究室の充填室と天秤室は廊下を挟んで別々の部屋になっており、空調も独立している。天秤室内部は温湿度が26°C±1°C, 50 % RH±10 % RHの精度で制御されている(ここで、±の数値は通年における精度を意味する。また、以下の文章では湿度の単位におけるRHを省略する)。一方、充填室は温度コントロールのみであり、充填室内の湿度は外気の影響をそのまま受けている。図中の数字①から④は評価の手順であり、各手順の詳細は以下の通りである。

表1 ISO6142:2001付属書Eから引用した質量比混合法による標準ガス調製における不確かさ要因のリスト

(a) 天秤と分銅に関する誤差

- 天秤の読取限度
- 線形性を含む天秤の精確さ
- ゼロ点のずれ
- ドリフト（熱効果・時間効果）
- 通風による不安定性
- 天秤のパンにおける容器の位置
- 使用する分銅における誤差
- 使用する分銅に作用する浮力効果

(b) ガス容器（ボンベ）に関する誤差

- 以下の事項による容器の力学的取扱
- 容器表面からの金属またはペイント、ラベルの損失
- バルブ・フィッティングのねじ山からの金属の損失
- 容器、または、バルブ、結合しているフィッティングにおける汚れ
- 容器の外面上における吸着・脱着
- 浮力の効果
- 容器自体
- ガスの充填によって生じる容器の温度と周囲の温度の差；
- 充填中の容器体積の変化
- 空気密度の変化
- 温度
- 気圧
- 湿度と二酸化炭素濃度
- 容器の外側の体積測定における不確かさ

(c) 成分ガスに関する誤差

- 容器内の残留ガス
- リーク
- 真空引き後の容器内部への空気のリーク
- 充填中における容器バルブからのガスのリーク
- 充填後における容器からのガスのリーク
- 容器から移送ラインへのガスの逃避
- 質量損失法(小型容器)を使用するときの移送系に残留しているガス
- 容器内面上における成分の吸着・脱着
- 成分間の反応
- 使用する原料ガス中の不純物
- 不十分な均質化
- モル質量の不確かさ

① 評価したい外表面を有する1本の高圧ガスアルミ容器（試料ボンベと呼ぶことにする）を充填室に一晩放置する。

② ①と同時に天秤室に設置している質量比混合法用精密電子天秤に試料ボンベと同じ種類で且つ同じ外表面を有する高圧ガスアルミ容器（タラボンベと呼ぶことにする）を風袋としてセッティングし、一晩置く。質量比混合法用天秤の最大秤量は15kg、読取限度は1mgである。この装置の詳細については文献[5]に記載されている。この文献の装置は当研究室で最初に製作した質量比混合法用天秤であったが、今回の評価では2号機を用いた。この2号機で試料ボンベとタラボンベの天秤指示値差を繰返し測定した場合の標準偏差（正確には、プールされた実験標準偏差）は2.6mgであった。

③ ①で一晩放置した試料ボンベを天秤室に移動し、質量比混合法用精密電子天秤にセッティングする。その後、試料ボンベとタラボンベを交互に自動のせかえする事により、タラボンベの秤量値 I_R と試料ボンベの秤量値 I_M の差、 ΔI_{cyt} 、の測定を3～4時間繰返す（④）。 ΔI_{cyt} と I_R 、 I_M の関係を以下の式(1)に示す。この式ではタラボンベの秤量値 I_R を試料ボンベの秤量値から引いており、少々違和感があるかもしれないが、ISO6142:2001の付属書Aにおいてそうなので、それに倣っている。なお、当研究室では、この ΔI_{cyt} をABBA法により測定している。

$$\Delta I_{cyt} = I_R - I_M \quad (1)$$

図3はType Aの塗装処理がなされた表面を有する容器の繰返し自動秤量結果である。横軸は充填室に置いておいた試料ボンベを天秤室の装置にセッティングし終えてからの経過時間である。縦軸の $\Delta I_{nor,t}$ は“補正された試料ボンベの質量”であり、以下の式で表される。

$$\Delta I_{nor,t} = \Delta I_{cyt,t=0} - \Delta I_{cyt,t} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta I_{cyt,t=0}$ は ΔI_{cyt} の最初の測定値であり、 $\Delta I_{cyt,t}$ はt時間経過後における ΔI_{cyt} の測定値である。(2)式は試料ボンベの質量が減少すれば $\Delta I_{nor,t}$ の値も減少するように設定されている。

充填室における湿度、 h_g は、冬季は低湿度、夏期は高湿度になる傾向がある。図3では h_g が15%、60%、80%、の時の $\Delta I_{nor,t}$ の繰返し測定結果である。

まず、 h_g が15%の場合、 $\Delta I_{nor,t}$ の値は徐々に増加し、10mg弱増加したところではほぼ一定になった（図中のa）。 h_g が60%、80%の場合には曲線aと逆の変化がみられた。特に h_g =80%の場合には約2.5時間経過後で $\Delta I_{nor,t}$ の値が

約70mg減少した（図中のc）。また、このcの $\Delta I_{\text{nor},t}$ は2.5時間経過後も更に減少し続けるように見える。これらのa, b, cのデータを比較すると、充填室湿度 h_g が天秤室湿度よりも低いとき（ $h_g < 50\%$ ）に置かれていた試料ポンペを天秤室の天秤にセットした後は、天秤室内中の水分が試料ポンペの表面に吸着しているために、試料ポンペ質量の増加が観測されているように見える。逆に、充填室の湿度 h_g が天秤室の湿度よりも高いとき（ $h_g > 50\%$ ）に充填室に置かれていた試料ポンペを天秤室の天秤に設置した後は、ポンペ表面および表面の塗装に吸着・吸湿されている水分が脱着して室内中に放散していると考えられる。また、この水分の脱着が秤量値に及ぼす影響は、 $h_g < 50\%$ の吸着・吸収のときよりも著しい。

図4は、図1のType AからType Eのポンペを湿度 $h_g = 80\%$ の充填室に一晩置いたあとで天秤室にて繰返し自動秤量したときの結果である。図4における縦軸と横軸のパラメーターは図3と同じである。また、この図におけるType Aの $\Delta I_{\text{nor},t}$ は図3におけるcのデータと同一である。

この図に掲載されている $\Delta I_{\text{nor},t}$ はすべて時間経過と共に減少し、その減少量はポンペ外面の状態に依存する。図1でも述べたが、Type BはType Aのポンペ表面の塗膜を筆者が電動サンダーで除去したものである。除去された塗膜の粉末を計ったところ、約60 gであった。経過時間 $t = 2$ 時間におけるType BとType Aの $\Delta I_{\text{nor},t}$ はそれぞれ約 -22 mg と約 -62 mg であるが、この差は容器表面における塗料の量によるものである。Type CはType Aとは異なる種類の塗料がポンペ外面に塗布されているポンペであるが、Type Cの $\Delta I_{\text{nor},t}$ の減

少量はType Bのそれに近い。Type DとType Eはそれぞれ梨地処理およびヘアライン処理がなされているポンペである。塗料が使用されていないため、 $\Delta I_{\text{nor},t}$ の減少量はType A～Type Cのポンペよりも抑えられており、良好である。経過時間 $t = 3.5$ 時間のときのType DとType Eの $\Delta I_{\text{nor},t}$ はそれぞれ -16 mg と -10 mg であり、わずかにType Eの方が良い。この差は、梨地処理がなされているポンペの外表面は、ヘアライン処理のそれよりもざらざらしており、表面積がより大きいことに起因していると思われる。

以上、標準ガス調製用容器の外表面の処理と水分の吸着・脱着の影響について述べてきたが、天秤室と充填室が隣接しており、かつ、温湿度が全く同条件にコントロールされている場合には、充填室から天秤室への移動に際してはポンペ外表面の状態についてはあまり気にしなくても良いことはいうまでもない。当研究室の場合は、充填室・天秤室の温湿度コントロールが別々であるため、容器外面の状態に注意しながら、調製を行っている。筆者らが普段注意している事をまとめると以下の通りになる。

- (1) 可能であれば、容器外面がヘアライン処理または梨地処理がなされている容器を使用する。
- (2) 試料ポンペに目的のガスを充填してから質量比混合法天秤による秤量を開始するまで、十分に時間を長くとるようにする。
- (3) (1)のヘアライン処理または梨地処理がなされている容器の場合は、充填から秤量開始まで2時間以上待つようにする。

表2 評価に使用した10リットル高圧ガスアルミ容器表面の処理の種類とその特徴

処理の種類		特徴
(a) Type A	塗装処理 A	中油性フタル酸樹脂系塗料が塗布されている。
(b) Type B	塗膜を剥いだもの	Type A の塗膜を筆者が電動サンダーで剥ぎ取ったもの。剥ぎ取った塗料の質量は約 60 g であった。
(c) Type C	塗装処理 B	エポキシ樹脂系塗料が塗布されている。
(d) Type D	梨地処理	研磨剤を容器外面に吹き付ける処理がなされている。
(e) Type E	ヘアライン処理	表面がヤスリで磨かれており、表面に無数の微細な線が見られ、かつ、光沢がある。

(4) 他の処理がなされている容器の場合は、充填から秤量開始まで5時間以上待つ。

本稿では質量比混合法における不確かさ要因の一つである容器表面における水分の吸脱着の例を挙げたが、今後も、他の不確かさ要因について評価を続けていくとともに、学術誌などへの投稿を地道に続けていきたいと考えている。

最後に、当研究室で使用している標準ガス調製用高圧ガスアルミ容器外面の改良にご協力して下さったガスメーカーおよび代理店のスタッフの皆様に心より厚く御礼申し上げます。

文 献

- [1] International Organization for Standardization (2001) Preparation of calibration gas standards : gravimetric method, ISO 6142:2001, ISO, Geneva.
- [2] M.J.T. Milton, P.T. Woods and P.E. Holland, "Uncertainty reduction due to correlation effects in weighing during the preparation of primary gas standards", Metrologia, 39, 97-99 (2002).
- [3] G. Nieuwenkamp, A.M.H. van der Veen, "Discrepancy in infrared measurement results of carbon monoxide in nitrogen mixtures due to variations of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio", Accred. Qual. Assur., 10, 506-509 (2006).
- [4] N. Matsumoto, T. Watanabe, K. Kato, "Effect of moisture adsorption/desorption on external cylinder surfaces : influence on gravimetric preparation of reference gas mixtures", Accred. Qual. Assur., 10, 382-385 (2005).
- [5] N. Matsumoto, T. Watanabe, M. Maruyama, Y. Horimoto, T. Maeda, K. Kato, "Development of mass measurement equipment using an electronic mass-comparator for gravimetric preparation of reference gas mixtures", Metrologia, 41, 178-188 (2004).

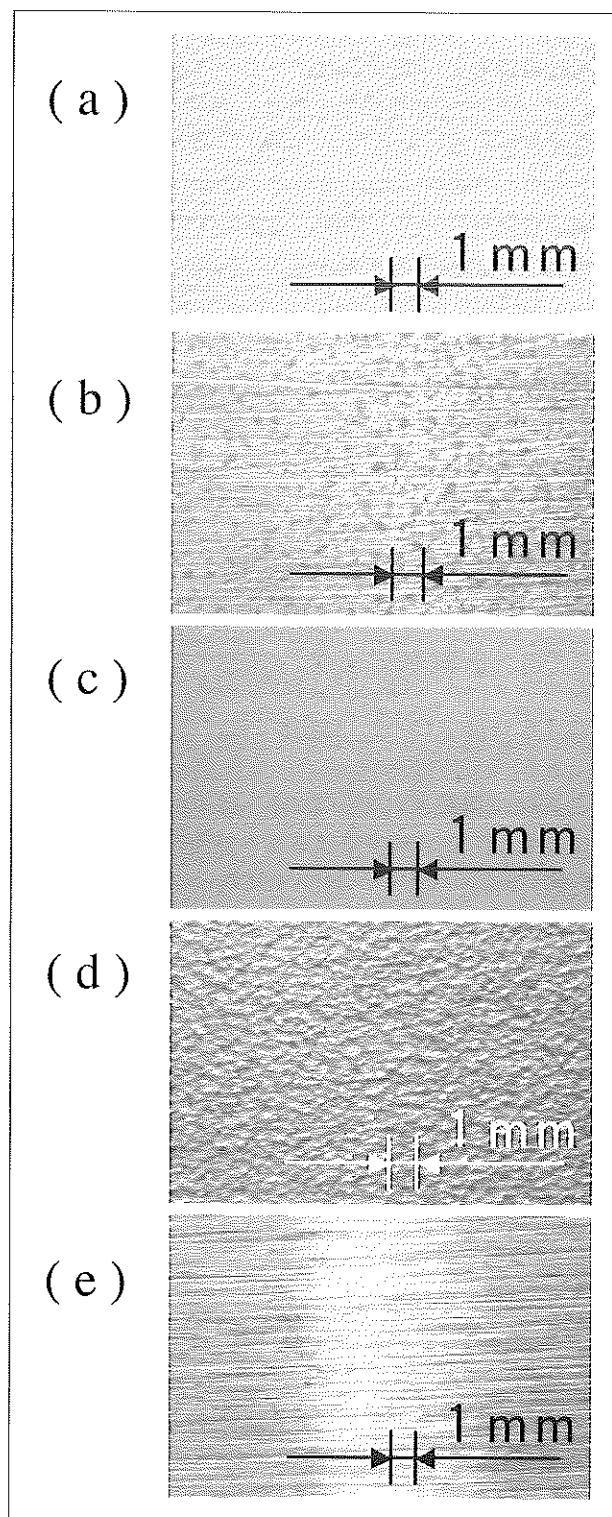


図1 標準ガス調製用アルミニウム容器の外表面の例。
(a) 塗装処理A (Type Aとする)
(b) 塗装処理Aから塗膜を剥がしたもの (Type Bとする)
(c) 塗装処理B (Type Cとする)
(d) 梨地処理 (Type Dとする)
(e) ヘアライン処理 (Type Eとする)

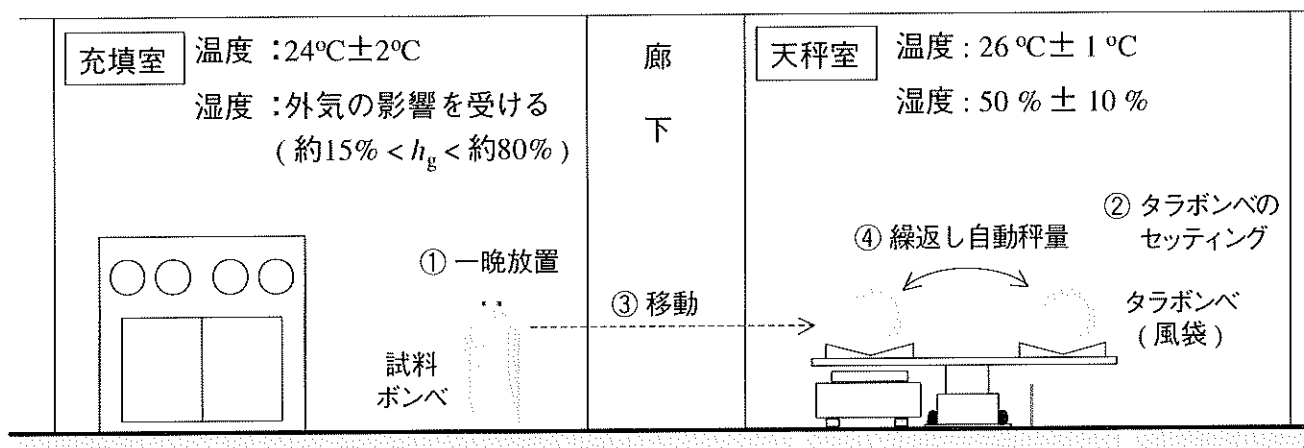


図2 評価方法の説明図

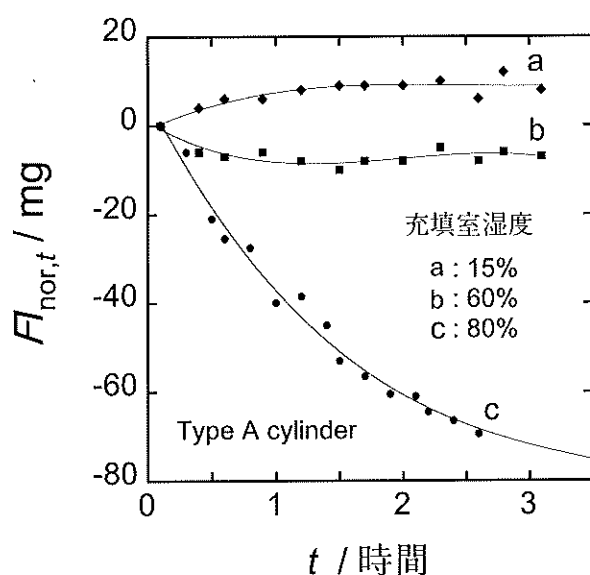


図3 塗装処理ボンベ (Type A) の外表面における水分の吸脱着による試料ボンベ質量の経時変化。縦軸は、補正および規格化された試料ボンベの質量、横軸は経過時間である。天秤室湿度は50%である。

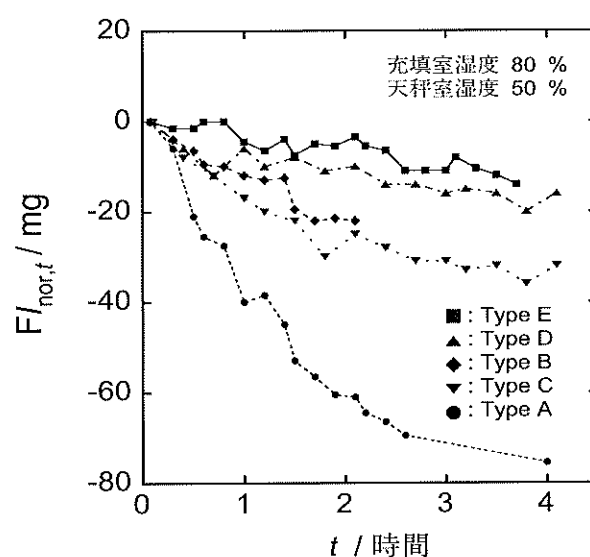


図4 Type AからType Eのボンベの外表面における水分脱着による試料ボンベ質量の経時変化。縦軸と横軸は図3と同じである。充填室湿度 h_g は80%、天秤室湿度は50%である。

産総研における有機高純度標準物質の開発について

独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
清水 由隆
加藤 健次

1. はじめに

独立行政法人産業技術総合研究所（産総研）においては、標準物質整備計画に基づいて標準物質の開発を行っている。この標準物質のうち、高純度有機標準物質の多くは、計量法トレーサビリティ制度 (JCSS)において特定標準物質を調製する際の原料となる基準物質としても用いられる^{1,2}。そのため、本標準物質のSIへのトレーサビリティや国際整合性を確保することによってJCSSにおいて供給される実用標準物質のSIへのトレーサビリティを保証すること

ができる。今回は平成17年度に認証された「NMIJ CRM 4013-a p-キシレン」を例に、高純度有機標準物質の開発について紹介する。

2. 認証標準物質開発の流れ

高純度有機標準物質の開発の流れを図1に示す。候補標準物質を調製し、均質性試験を行って候補標準物質の均質性を確認する。標準物質として使用されるのに問題ないと判断した後、特性値（純度）の算出や不純物情報などの参考情報の測定を行う。それらをふま

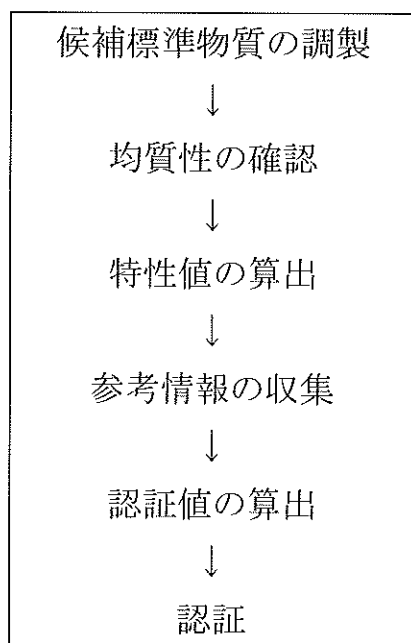


図1. 高純度有機標準物質開発の流れ

えて不確かさを含めた認証値を算出し、当所における認証委員会で審議後、認証されることとなる。

3. 高純度標準物質開発の概要

産総研 計量標準総合センター(NMIJ)において開発を行う認証標準物質はSIへのトレーサビリティを可能な限り確保することとなっており、それを確保できる測定法を使用することが認証値の値付けには望ましい。物質量（濃度や純度）の測定においてSIへのトレーサビリティを確保することのできる一次標準測定法としては、5種類の測定法が国際度量衡委員会(CIPM)のもとでの物質量諮問委員会(CCQM)において規定されている。滴定法、電量滴定法、重量法、同位体希釈質量分析法および凝固点降下法である。このうち、有機化合物の純度測定について最も適用性が高いと考えられる凝固点降下法を可能な限り採用することとし、検討を行っている。p-キシレンの場合にも凝固点降下法を用いて特性値となる純度の測定を行った。

凝固点降下法は試料中に含まれる不純物量に比例してその凝固点（融点）が降下することを利用して総不純物濃度を見積もる方法である。適切に校正された装置を用いることにより、試料のみの測定で純度を算出することが可能であるが、不純物としてどのような物質が含まれているかの情報は得ることができない。高純度物質を用いて、複数成分の同時分析を行うための混合標準液などを調製する際には不純物情報が必要となることもあるため、クロマトグラフ等を用いての不純物分析を行った。また凝固点降下法で得られた純度

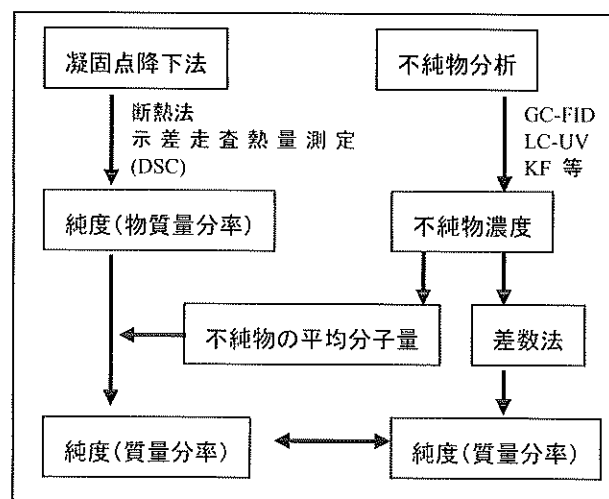


図2. 特性値および参考情報の検討の概要

値が妥当であるかどうかを確認するために、不純物分析から得られた差数法による純度と凝固点降下法により得られた純度との比較、確認も行っている。p-キシレンの場合の特性値および参考情報の検討の概要を図2に示す。基本的には他の高純度有機標準物質の場合も同様である。

3. 1 候補標準物質の調製

p-キシレンを含めた、揮発性有機化合物(VOC)の候補標準物質の調製は関東化学株式会社に委託して行った。適切と思われる原料を脱水・蒸留した後、アンプル充填して候補標準物質としている。なお調製後に試薬試験や金属不純物分析なども行い、候補標準物質調製法やその過程で問題がなかったことを確認している。詳細については参考文献3を参考にされたい。標準物質の形態として、p-キシレンの場合は茶褐色硬質ガラス製アンブルに15 mLがアルゴン雰囲気下で封入されている。

3. 2 候補標準物質の均質性

高純度有機標準物質はアンブル充填されていることもあり、開封してしまうとその純度を保証することはできなくなる。そのため、各物質について1ロットにつき数百本を製造し、抜き取りで評価を行うことによって、ロット全体の特性値を保証することになる。そのため、ロット内での特性値のばらつきを評価しておく必要があり、そのために均質性試験を行っている。p-キシレンのような常温で液体の高純度有機標準物質についての均質性の確認は、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ法(GC-FID)および電量滴定方式カールフィッシャー水分測定(KF)によりおこなっている。本来なら特性値を算出する方法と同じ方法で行うべきであるが、測定時間等の問題もあり、上記二

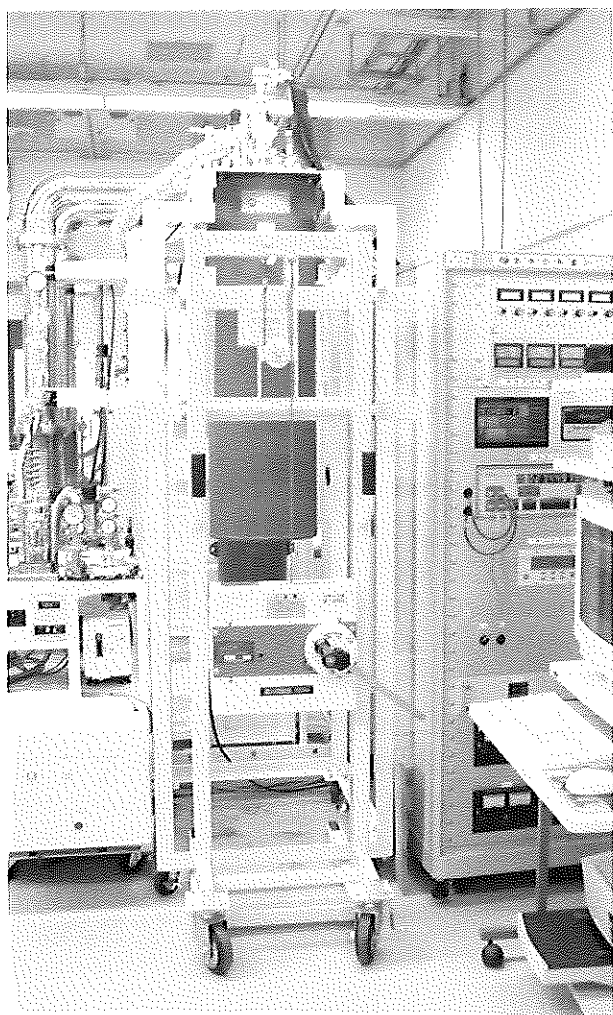


図3. 断熱型熱量計

つの方法を併用している。有機不純物に起因する主成分濃度のばらつきをGC-FIDで確認し、アンプル封入時に混入する可能性があり、GC-FIDでは検出できない水分のばらつきをKFで確認している。小分けしたアンプルのうちアンプル熔封順でほぼ等間隔に10本程度抜き取り、測定を行っている。各測定結果の分散分析

を行い、それぞれのアンプル間差に起因する不確かさを見積もっている。分散分析の結果、アンプル間において有意差が見られない場合には均質性の不確かさは0としている。またその際に測定ばらつきを算出しておき、特性値の不確かさと比較して大きくないことを確認している。p-キシレンの場合には物質質量分率でのアンプル間差として、KFでは0.0007%、GC-FIDでは0.0024%の不確かさをそれぞれ見積もった。それらを合成してアンプルの均質性に基づく不確かさを0.0025%とした。

3. 3 特性値の算出

凝固点降下法を用いて純度測定を行うために、当所においては測定装置として断熱型熱量計と示差走査熱量計（DSC）を用いている。どちらも一般には物性測定を行うための装置であるが、高純度物質の純度測定にも用いられるようになっている。適切な校正や試料調製を行なうことにより、精確な温度や熱量測定を行い、SIへトレサブルな凝固点降下法による純度測定が可能である。装置の測定原理上、断熱型熱量計の方がDSCに比べて理論にかなった精確な測定が可能であり、温度等の測定値の分解能なども高いが、測定時間や試料量および当所の断熱型熱量計の装置上の制約もあり、使用することができない場合にはDSCを用いている。逆に、例えば純度が高すぎる試料の場合にはDSCでは分解能が足りずに十分な測定を行うことができず、断熱型熱量計で測定を行わざるを得ない場合もある。p-キシレンの純度測定に用いた断熱型熱量計を図3に示す。

凝固点降下法を適用するにあたっては試料を徐々に融解させながらそれぞれの状態での平衡温度を測定し、その関係から試料中の総不純物濃度を算出する。その概略を図4に示す。理想的な高純度物質については式(1)に示すように試料の平衡温度は融解中の液相の

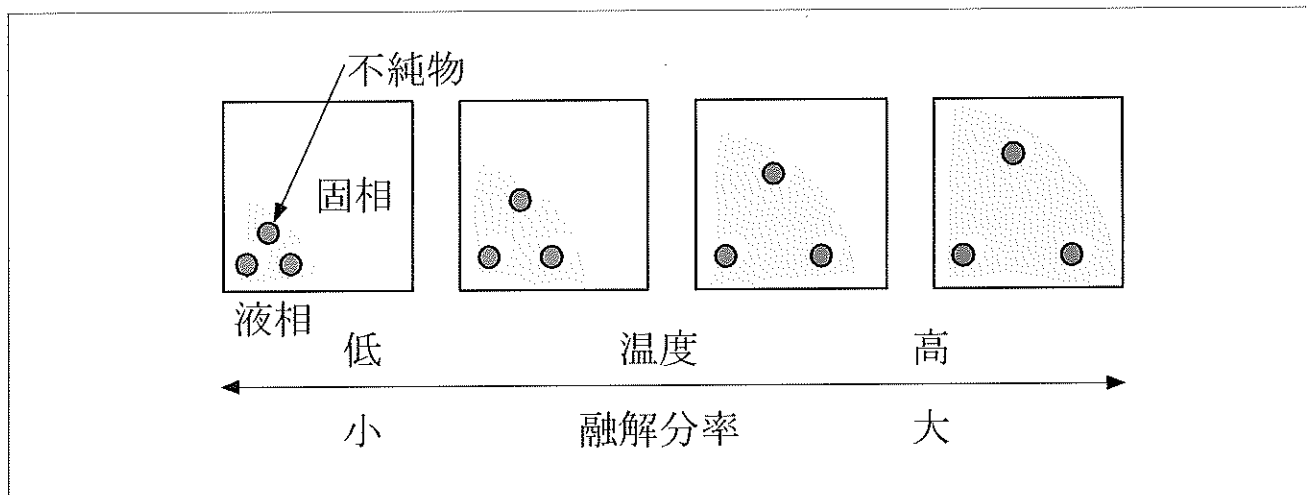


図4. 融解の概略

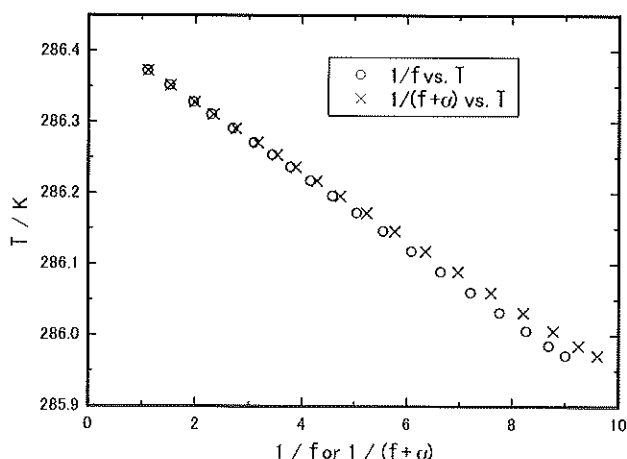


図5. p-キシレンの融解プロット

割合（融解分率） f の逆数に比例する。

$$T = T_0 - \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \cdot x_{\text{ip}} \cdot \frac{1}{f} \quad (1)$$

ここで T は各融解分率での平衡温度、 T_0 は純粋な主成分の融点、 R は気体定数、 $\Delta_{\text{fus}} H$ は主成分のモル融解エンタルピーおよび x_{ip} は試料中の総不純物濃度（物質質量分率）である。式(1)が成立するためには図4に示すように融解中にすべての不純物が液相に存在することが前提である。しかし融解中でも不純物が固相に存在し、融解中に液相の不純物量が増加する場合がある。このような場合、融解分率の逆数に対して平衡温度をプロットすると、上に凹の曲線が得られ、式(1)を用いても精確な純度は得られないが、式(1)に補正を加えることで純度評価を行うことが可能である。その場合には式(2)を用いる。

$$T = T_0 - \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \cdot x_{\text{ip}} \cdot \frac{1}{f + \alpha} \quad (2)$$

ここで α は固相と液相の不純物の物質質量分率の比に関係するパラメータである。どちらにしろ式(1)の場合には $1/f$ に対して、式(2)を用いる場合には $1/(f + \alpha)$ に対して平衡温度をプロットし、その際に得られた直線から傾きと切片を算出し、総不純物濃度を求めることができる。p-キシレンの場合は融解分率の逆数に対して平衡温度をプロットしたところ若干上に凹の傾向を示したため、式(2)を用いて総不純物濃度を算出した。p-キシレンの融解プロットの一例を図5に示す。

測定シリーズごとに近似直線を求め、純度を算出した。アンプル3本の測定結果より総不純物濃度の平均値は0.135 %であり、測定ばらつきに起因する不確かさは0.0031 %と見積もられた。凝固点降下法による不確

かさとしては測定ばらつきの他に、純度算出に用いたパラメータの不確かさを考慮して純度の合成標準不確かさを算出する。各パラメータの不確かさとして測定装置のもつ不確かさや文献値を用いる場合にはその不確かさおよび回帰分析の不確かさを考慮して算出する。それらを考慮したp-キシレンの凝固点降下法による純度の合成標準不確かさとして0.0043%を見積った。

特性値の合成標準不確かさを見積もる場合には特性値の算出に基づく不確かさだけではなく、ロット内での均質性に基づく不確かさを合成して、ロット全体の標準物質について特性値を付与する必要がある。p-キシレンの場合はアンプル間の均質性に基づく不確かさが0.0025%であり、これが特性値の算出に基づく不確かさとたがいに独立であると考え、純度の合成標準不確かさとしては0.005 %が得られた。これらからp-キシレンの物質質量分率での純度 x_p として以下の値が得られた。

$$x_p = (99.865 \pm 0.010) \%$$

ここで±の後ろの数字は、純度（物質質量分率）の合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ を用いて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。

3. 4 参考情報

不純物としては、有機物と水分を測定した。有機不純物の定量については協力機関である独立行政法人製品評価技術基盤機構において行われている。有機不純物濃度はまず定性された不純物と内標準物質となる物質との相対感度を求めておき、候補標準物質にその内標準物質を添加した試料のGC-FIDの測定結果から算出している。詳細については参考文献5を参考にされたい。水分については産総研において均質性試験で得られた値を不純物濃度としている。p-キシレンの場合の定量された不純物とその濃度を表1に示す。

また凝固点降下法において特性値の算出が行われているため物質質量分率の純度となっている。しかし想定

表1. p-キシレンの不純物濃度

	濃度 / (mg/g)	測定法
エチルベンゼン	0.44	GC-FID
m-キシレン	0.58	GC-FID
不純物名	0.15	GC-FID
水	0.02	KF

される使用法としては質量比混合法による調製のための原料であるため、可能な場合には質量分率による純度も参考情報として算出している。物質質量分率から質量分率への変換には不純物の平均分子量が必要であるが、定量された不純物がその平均分子量の主要因であると考え、定量された不純物から総不純物の平均分子量を算出した。それを用いて、p-キシレンの質量分率の純度 x_{pw} として以下の値が得られた。

$$x_{pw} = (99.88 \pm 0.02) \%$$

不確かさの要因としては物質質量分率の純度の不確かさや不純物の平均分子量の不確かさ等を考慮し、合成標準不確かさを求めた。拡張不確かさは合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から見積もった。

3. 5 妥当性の確認

得られた特性値が妥当かどうかの確認を行うために、定量された不純物濃度から差数法による純度を算出し、その結果との比較を行う。ただし差数法による純度は質量分率で得られるので、質量分率の純度と比較する。p-キシレンの場合、差数法による純度は包含係数 $k=2$ の場合、 $(99.88 \pm 0.01) \%$ であり3. 4で求めた質量分率の純度と不確かさの範囲内で一致している。このことから特性値として算出された物質質量分率の純度も妥当な値であると考えて、認証値として問題ないことを確認した。

4. おわりに

産総研 計量標準総合センターにおいて開発が行われている高純度有機標準物質の生産、特に凝固点降下法を用いる場合の特性値の算出について紹介した。高純度有機標準物質はそのまま用いられることはあまり想定しておらず、実際には分析機器校正用の標準物質を調製する際の原料として使われることを考えている。有機標準液調製用の原料として、海外の計量研からの問い合わせも多く、分析値のSIへのトレーサビリティを確保するための最も基本的な標準であると考えている。本稿で当所における高純度有機標準物質開発に対する理解を多少なりとも深めていただければ幸いである。

参考文献

- 1、Ueno, H., THE CHEMICAL TIMES, 2003, 187, 3
- 2、Miyata, Y. and Shikakume, K., THE CHEMICAL TIMES, 2004, 190, 2
- 3、Kono, H. and Ono, A., THE CHEMICAL TIMES, 2004, 193, 17
- 4、Masterangelo, S. V. R. and Dornte, R. W., J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 6200
- 5、Ishikawa, H., Okumura, K., Naito, N., Harada, T., Yamauchi, Y., Yamasaki, K., Murayama, M., and Ihara, T., 分析化学, 2003, 52 (5), 357

計量標準供給制度により供給される標準液について (Standard solutions supplied by Japan Calibration Service System)

財団法人化学物質評価研究機構
化学標準部技術第二課
上野 博子

1. はじめに

近年、経済のグローバル化に伴い、商取引、地球環境、各種規制等の問題について、国内外で活発な議論が行われている。その議論の場において評価の基本となるものは科学的なデータである。このデータの信頼性は、測定に用いられた標準の信頼性に大きく影響されるため、様々な分野において国家標準にトレーサブルな標準が求められている。

また、最近の化学分析においては、測定対象物質の種類が増大、対象濃度の低濃度化や正確さへの要求から、機器分析は通常の計測に欠かせないものとなっている。しかし、機器分析において得られる出力値は電

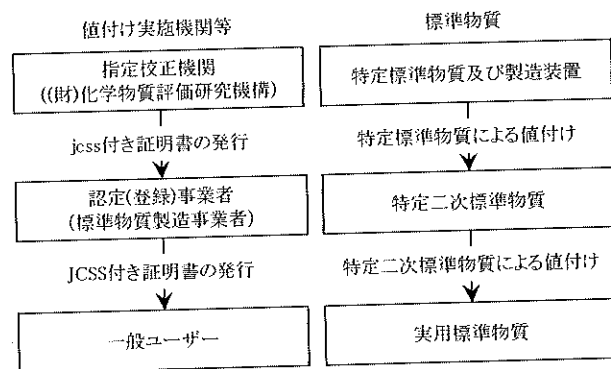


図1 標準物質の供給システム

流値や電圧値であり、濃度等の結果に換算するためには測定対象物の濃度と出力値との関係を明らかにしなければならない。その濃度と出力値の関係は、分析ごと、対象物質ごとに標準物質を用いた校正という形で求めることになる。

さらに、分析機器の発展は測定の自動化につながり、前処理等の操作を除きこれまでの手分析のように測定者の技能に左右されることは少なくなり、誰でもほぼ同じ結果を得ることができるようになった。そのため、機器の校正に用いた標準物質の質がそのまま測定結果に大きく影響することとなる。

表1 pH標準液以外の標準液

アルミニウム標準液	トリクロロエチレン標準液
ヒ素標準液	テトラクロロエチレン標準液
ビスマス標準液	1,2-ジクロロエタン標準液
カルシウム標準液	トルエン標準液
カドミウム標準液	ベンゼン標準液
コバルト標準液	o-キシレン標準液
クロム標準液	m-キシレン標準液
銅標準液	p-キシレン標準液
鉄標準液	1,1-ジクロロエチレン標準液
カリウム標準液	cis-1,3-ジクロロプロパン標準液
マグネシウム標準液	cis-1,2-ジクロロエチレン標準液
マンガン標準液	1,1,1-トリクロロエタン標準液
ナトリウム標準液	1,1,2-トリクロロエタン標準液
ニッケル標準液	trans-1,3-ジクロロプロパン標準液
鉛標準液	フタル酸ジエチル標準液
アンチモン標準液	フタル酸ジ-n-ブチル標準液
亜鉛標準液	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル標準液
塩化物イオン標準液	フタル酸ブチルベンジル標準液
ふっ化物イオン標準液	4-tert-ブチルフェノール標準液
亜硝酸イオン標準液	4-tert-ブチルフェノール標準液
硝酸イオン標準液	4-n-ヘプチルフェノール標準液
りん酸イオン標準液	トリプロモメタン標準液
硫酸イオン標準液	ブロモジクロロメタン標準液
アンモニウムイオン標準液	ジブロモクロロメタン標準液
水銀標準液	trans-1,2-ジクロロエチレン標準液
リチウム標準液	1,2-ジクロロプロパン標準液
バリウム標準液	1,4-ジクロロベンゼン標準液
モリブデン標準液	ビスフェノールA標準液
セレン標準液	4-n-ノニルフェノール標準液
すず標準液	2,4-ジクロロフェノール標準液
ストロンチウム標準液	VOC23種混合標準液
タリウム標準液	アルキルフェノール類6種混合標準液
シアン化物イオン標準液	アルキルフェノール類5種混合標準液
臭化物イオン標準液	フタル酸エステル類8種混合標準液
ルビジウム標準液	フタル酸ジ-n-ヘキシル標準液
ジクロロメタン標準液	フタル酸ジシクロヘキシル標準液
クロロホルム標準液	フタル酸ジ-n-ペンチル標準液
四塩化炭素標準液	フタル酸ジ-n-プロピル標準液

以上のことから標準物質は、測定結果の信頼性確保に欠かせない重要なものであると考えられる。

そこで、ここでは計量標準供給制度における標準物質の供給体系とそこで供給される標準液について紹介する。

2. 計量法における標準供給

2. 1 概要

平成5年11月に施行された計量法では、抜本的な改正が行われ、その改正のひとつに計量標準供給制度(JCSS: Japan Calibration Service System)の導入が挙げられる。それにより計量器の校正に用いられる計量標準が計量法上で明確に位置付けられ、また国家標準とのつながりによってその信頼性を確保する体制ができた。この制度は次の3つの柱から成り立っている。

- (1) 国家計量標準（一次標準）を経済産業大臣が特定標準器等又は特定標準物質として指定する。
- (2) 国、日本電気計器検定所及び経済産業大臣が指定した指定校正機関は、一次標準の供給実施機関として計量標準を供給する。
- (3) 産業界等への計量標準の供給機関として、認定事業者(平成17年7月より登録事業者、以下同様)を独立行政法人製品評価技術基盤機構が認定(登録)し、認定事業者は、広く一般ユーザーに対して計量器の校正又は標準物質の値付けを行うとともに、本制度のロゴマーク(標章)としてJCSSのマークを付した校正等の証明書を発行することができる。

平成5年には、国家計量標準として『長さ』、『質量』、『温度』、『電気』、『標準物質』等の分野でいくつかの種類、量が指定されている。『標準物質』の分野では熱量標準、標準ガス、pH標準液、pH標準液以外の標準液があり、平成5年11月には標準ガス、pH標準液、pH標準液以外の標準液の分野で財団法人化学品検査協会(平成11年に財団法人化学物質評価研究機構に名称変更)が指定校正機関(一次標準の供給機関)として経済産業大臣から指定された。

2. 2 標準物質の供給体系

計量法上の『標準物質』とは『政令で定める物質の状態の量の特定の値が付された物質であって、当該物質の状態の量の計量をするための計量器の測定に用いるもの。』と定められている。標準物質の供給体系(図1)は以下のとおりである。

- (1) 指定校正機関は、自らが保管する標準液製造装置を用いて特定標準液を調製し、維持・管理を行う。
- (2) 認定事業者は、特定二次標準液を自ら調製し、指

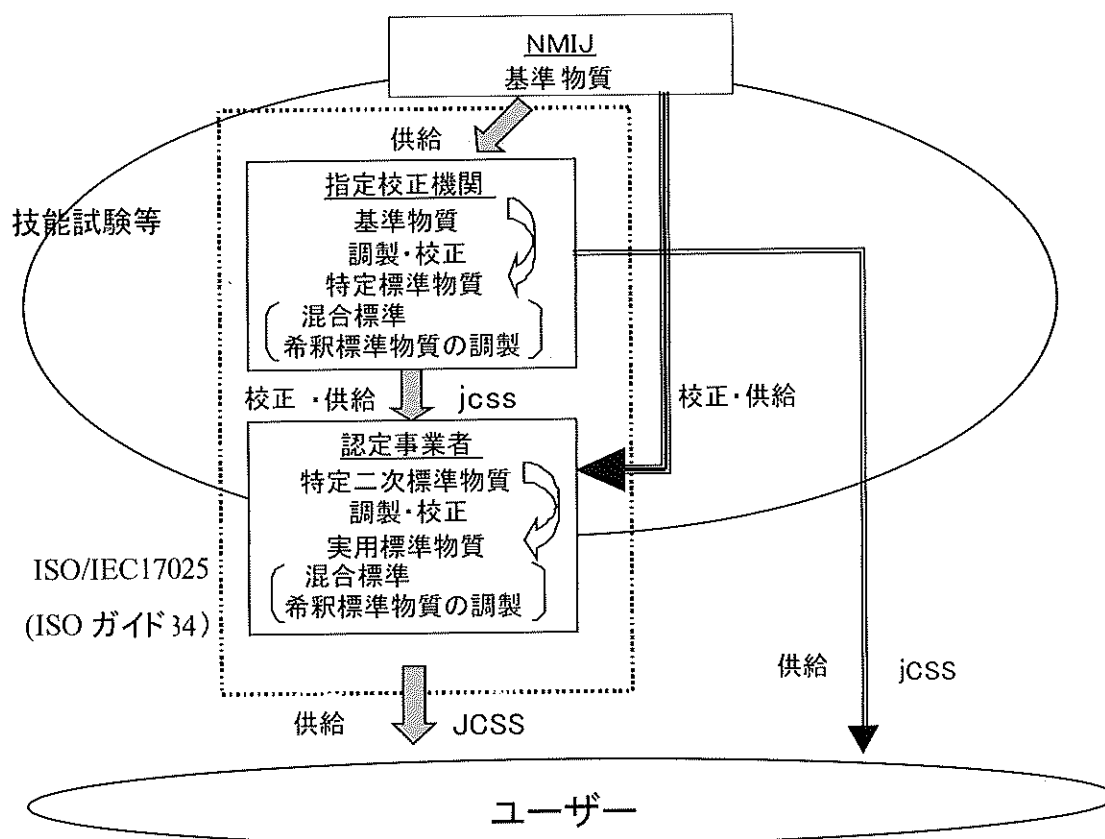


図2 JCSS 標準物質供給スキーム案
スキーム案:今後の標準物質の供給体制について
～新たな体制の構築に向けて～(中間取りまとめ) 参考
NMIJ: (独)産業技術総合研究所計量標準総合センター

定校正機関で濃度の校正を受ける。この際、指定校正機関はJCSSの標章付き証明書を発行する。

- (3) 認定事業者は、自ら調製した標準液の濃度を特定二次標準液の濃度をもとに校正（値付け）する。
- (4) 指定校正機関は認定事業者が校正（値付け）した標準液について濃度信頼性試験を実施し、別に定める式により求めた値が判定基準以内であれば「適合」とし、認定事業者に通知し、返却する。
- (5) 認定事業者は、濃度信頼性試験に「適合」した標準液を販売する。この際、認定事業者はJCSSの標章付き証明書を1製品につき1枚発行することができる。

現在、計量法上で指定されている標準物質は標準ガス31種、pH標準液6種、無機標準液35種、有機標準液41種の計113種である。pH標準液以外の標準液について表1にまとめる。金属、陰イオン等の無機標準液

のうち24物質については、計量法改正と同時(平成5年)に、水銀標準液は平成11年に供給が開始された。また、平成10年頃から標準物質の加速開発計画が行われ、平成16年度までにシアン化物イオン、リチウム等の無機標準液10種と揮発性有機化合物等の有機標準液41種が特定標準物質として追加して指定された。このうちリチウム標準液等の無機標準液9種は現在、計量法校正事業登録制度における校正事業者としての登録手続きが進行中であり今年度中に供給を開始する予定である。

しかし、シアン化物イオン標準液と有機標準液については特定標準物質として指定されているものの、認定(登録)申請が出されておらず、JCSSとしての供給には至っていない。

このような中で、平成15年に標準物質の適切な供給体制を検討するために知的基盤整備特別委員会に設置された『標準物質の供給体制のあり方に関するワーキ

ンググループ』では新しい標準物質の供給体系についても審議され、認定事業者がいない標準物質については指定校正機関からユーザーへ直接供給するルートが認められるようになった¹⁾(図2)。そこで現在、認定事業者のいないシアン化物イオン標準液や有機標準液も一般ユーザーからの要望があれば供給できるように準備を進めている。

3. 特定標準液の製造、維持・管理と値付け

3. 1 特定標準液の製造

特定標準液は質量比混合法により製造される。計量標準供給制度の施行時より供給されている標準液(金属標準液及び陰イオン標準液)の原料物質は独立行政法人産業技術総合研究所(当時は工業技術院物質工学工業技術研究所)と同等の高純度物質を指定校正機関が購入し使用している。その原料物質を用いて製造した特定標準液は等価性確認試験を通して評価され、特定標準液は国家標準として機能してきた。その後指定された特定標準液の原料物質については、独立行政法人産業技術総合研究所(産総研)により純度が確定され、不確かさが付与されたものを用いている。また、今後は全ての原料物質について産総研が値付けしたものを使用することになる。

3. 2 値付け方法

計量法による標準液の供給体系では濃度の値付けは指定校正機関や認定事業者がそれぞれの独自の方法で行っている。銅、亜鉛等の金属標準液では滴定法(キレート滴定等)を、硝酸イオン標準液、ナトリウム標準液等はイオンクロマトグラフ法を、有機標準液のう

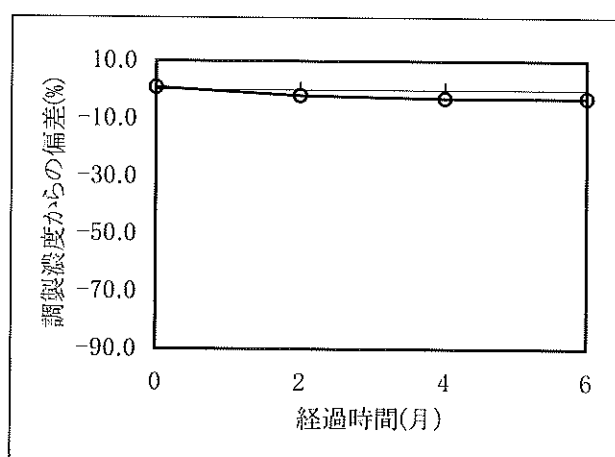
ちベンゼン、フェノール類等は高速液体クロマトグラフ法を、四塩化炭素、クロロホルム等はガスクロマトグラフ法を用いている。値付け方法決定の際には、いくつかの方法について正確さや繰返し性のよさを比較検討している。

3. 3 保存安定性試験

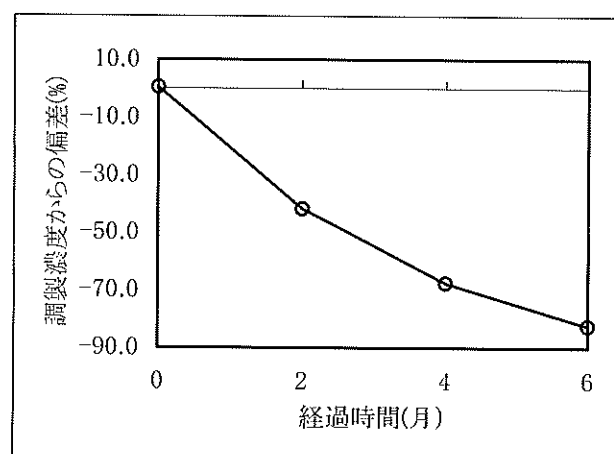
使用される標準液の濃度は、一般に値付け濃度が用いられ、購入時から使用時までの濃度の経時変化を補正して用いることはない。そのため、安定で信頼性のある標準物質の供給には標準液の保存安定性は重要な要素となる。そこで、指定校正機関では標準液供給の前に特定標準液の保存安定性試験を行っている。その方法とは、標準液の保存安定性に影響する因子として、標準液の濃度、溶媒や液性の種類、保存容器の材質や形状、保存温度等を取りあげ、統計的な手法を用いて実験により検討することである。

ここで、財団法人化学物質評価研究機構で行ったシアン化物イオンの保存安定性試験²⁾を例に挙げ解説する。

シアン化物イオン標準液の場合は、標準液の濃度、水酸化ナトリウムの濃度、保存容器の種類、保存温度を因子として挙げた。これらの因子を2~3水準ずつ設定し、直交配列表へ割り付け、それぞれの条件で調製したシアン化物イオン標準液の6か月にわたる経時変化(図3)を測定した。その結果を統計的に解析し、各因子や水準の安定性への影響を定量的に評価した後、最適保存条件を求め、その条件における保存安定性を計算した。その結果、6か月間の濃度変化は5℃で保存した場合は-5%以内であるが、40℃で保存した場合



標準液濃度:0.1mg/L
液性:0.1mol/L NaOH
保存容器:高密度ポリエチレン
保存温度:5℃



標準液濃度:0.1mg/L
液性:0.01mol/L NaOH
保存容器:ガラス製アンプル
保存温度:40℃

図3 シアン化物イオンの経時濃度変化

は約80%となり、保存温度が高くなるに従い濃度変化を起こしやすいことがわかった。また、20℃以上で2か月以上保存するとほうけい酸ガラス製容器、ポリエチレン製容器とも、それぞれ物質は異なるが、容器自体からの溶出とみられる物質が確認された。ガラス製容器からは、ほうけい酸ガラスと類似の物質が検出されたため、水酸化ナトリウムにより容器の内壁が侵され、析出したものと推定した。また、ポリエチレン製容器内の異物からは銅、亜鉛及びステアリン酸に類似の物質が検出された。脂肪酸の金属塩は、ポリエチレン等の成型時の滑剤として用いられているため、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸の金属塩が水酸化ナトリウムにより溶出し、析出したものと推定した。以上のことから、シアン化物イオン標準液は低温で保管することが必要である。

このように、濃度変化を起こしやすい標準液の場合は特にその取り扱いに注意が必要である。国家標準にトレーサブルな標準液を購入しても、一般ユーザーの取り扱い方法によりその信頼性が損なわれる可能性があり、ユーザーは容器等に記載されている標準液の取り扱い注意事項に留意しなければならない。

4. 不確かさ

トレーサビリティの確立のためには不確かさの表記が重要である。そこで、指定校正機関では特定二次標準液へ値付けを行う際の不確かさを評価している。特定標準液の不確かさの要因としては、原料物質純度の不確かさ、調製の不確かさ、保存安定性の不確かさ等を挙げている。また、特定標準液により値付けされた特定二次標準液の不確かさは、特定標準液の不確かさと、特定二次標準液への値付け(測定)の不確かさを合成したものとしている。

5. おわりに

最近、ISO/IEC 17025に基づく試験所認定制度など試験機関の認定制度が普及してきている。その中国家標準にトレーサブルな標準物質による試験機器等への校正が求められている。また、試験所がその能力を示すために技能試験や試験所間比較に参加する必要があるが、技能試験を実施する上でも、トレーサビリティのとれた標準物質の使用は欠かせない。

さらにここ数年、国際的にも標準の整合化に向けた動きが見られ、標準物質に関する今後の動向を確認していく必要がある。標準物質関連の情報は、現在、独立行政法人製品評価技術基盤機構が維持管理している以下の2つのシステムから得ることができる。

標準物質総合情報システム(RMinfo)

URL: <http://www.rminfo.nite.go.jp/>

国際標準物質データベース(COMAR)

URL: <http://www.comar.bam.de/>

本稿は、社団法人 日本工業用水協会機関紙『工業用水』に投稿したものを許可を得て転載したものである。

参考文献

- 1) 産業構造審議会産業技術分科会・日本工業標準調査会合同会議知的基盤整備特別委員会標準物質の供給体制のあり方に関するワーキンググループ：“今後の標準物質の供給体制について～新たな体制の構築に向けて～（中間取りまとめ）”（平成16年10月）
- 2) 財団法人化学品検査協会：“微量シアン計測に必要な低濃度シアン化物標準液の開発研究に関する報告書”（平成9年3月）

見学会報告

財団法人化学物質評価研究機構
化学標準部技術第二課
松本 佳子

平成17年10月25日、標準物質協議会主催の見学会が開催されました。毎年、つくば方面の施設を見学することが多いそうですが、今回は趣向を変えて東京都内にある二つの施設を見学することになりました。今回の見学会では、江東区にある東京都環境科学研究所と江戸川区にある社団法人日本環境測定分析協会を見学させていただきましたのでご報告いたします。

まず、東京都環境科学研究所を訪問しました。本館と別館のある広い施設に50名（技術職35名、事務職15

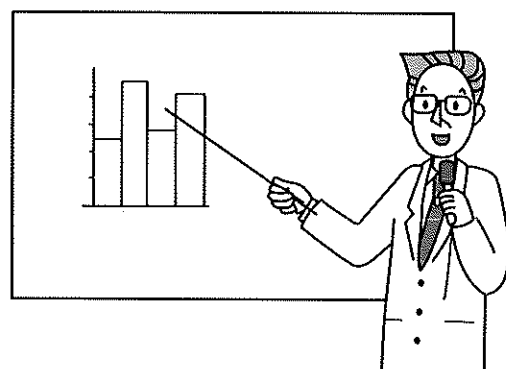
名）の職員の方が働いているそうです。研究所では、様々な分析手法の確立や精度管理、都内の環境を分析し、汚染実態の把握を行っていると言います。分析研究部長の佐々木裕子さんとお話ししていただきました。最近取り組んでいるテーマとしては、VOCのモニタリング、自動車排出ガスの分析、水環境中のPOPs類分析、ダイオキシンの分析などがあり、VOCのモニタリングでは成分ごとの分析から詳細な濃度変動を把握し、自動車排出ガスの分析では自動車専用トンネルを利用した

自動車排出係数の実測を行っているそうです。東京都の研究機関ということで、東京都の条例や政策に沿ったテーマが中心となっており、より都民の生活に直結した研究が行われているという印象を受けました。また、研究所では、GLPを環境分野に応用した独自の信頼性保証システムを確立し、信頼性の確保に積極的に取り組んでいるそうです。所内の見学では、ダイオキシン分析を行う実験室と自動車排出ガスの分析を行っている実験室を案内していただきました。本館一階のダイオキシン分析室は、陰圧状態に保たれており実験室からの排気をクリーン化するなど、周辺地域に配慮するとともにより正確な分析ができるような試験環境が整えられていました。その中でも、地下鉄対策は交通の便の良い都心に建つ研究所ならではの対策で、地下鉄が施設の下を通ることによる磁場の変動を抑制するために、GC/MSの周辺には逆磁場を発生させる磁場キャンセラーが設置されていました。別館にある自動車排ガス測定室には、私が想像していたよりはるかに大掛かりな実験室に大型シャシダイナモメーターが設置されていました。シャシダイナモメーターは自動車の排気ガスを採取するための装置で、日本国内に4台しかない貴重な大型のシャシダイナモメーターであると案内してくださった矢部さんがお話してくださいました。この実験室では、都内における走行パターンを再現することで、普通自動車からトラック・バスまで幅広い車種について、実際の環境により近い状態で排ガス中のNO_x、HC、COなどを測定することができるそうです。

次に、地下鉄東西線に乗って移動し、社団法人日本環境測定分析協会を訪問しました。駅から幹線道路に沿って歩き、青色の時間が非常に短い横断歩道を駆け足で渡ると見えてくる5階建ての真新しいビルが協会の建物です。技能試験事務局の田窪さんによると、協会では、これまでに26回の技能試験を実施した実績を有しており、申込みの確認からデータ解析までコンピューター上で管理し、四分位法や複合評価図を用いて独自に解析をおこなっているそうです。また、現在はUILL（国際民間試験所連合）への働きかけなどを通して、国際技能試験の実施に向けて動き出していると専務理事の山村さんがお話してくださいました。施設見学ではまず、案内役の岡崎さんと一緒に屋上に上がりました。観葉植物とベンチが置いてある屋上からの眺めは良好でとても爽やかな気分になりました。4階から2階にかけては、事務室の他に会議室やミーティングルームが充実していました。1階には実験室があり、ドラフトや超純水製造装置、天秤、排気ダクトが設置されており、いつでも実験ができる基本的な設備は整っていました。山村さんのお話では、協会の建物が完成して4年目ということでまだまだ実験に必要な機器

や器具の整備を進めている段階でこれからに期待してほしいということでした。今後、この実験室や会議室は、協会員の研修や勉強会に活用させたいと考えているそうです。新しい実験室と新しい会議室を使っの研修や勉強会、気持ちも新しくなるのではないのでしょうか。

今回の見学会は、天候にも恵まれてとても有意義なものになりました。見学させていただいた東京都環境科学研究所、社団法人日本環境測定分析協会の関係者の方々にこの場を借りてお礼を申し上げたいと思います。ありがとうございました。



標準物質協議会会員名簿（平成18年3月現在）順不同

種 別	機 関 名	担 当 者
会 長	独立行政法人産業技術総合研究所	久保田 正明
副会長	財団法人化学物質評価研究機構	松本 保輔
正会員	高千穂化学工業株式会社	大瀬 伸一郎
正会員	東京化成工業株式会社	小野沢 孝
正会員	株式会社島津製作所	日根 隆
正会員	関東化学株式会社	古藤 薫
正会員	住友精化株式会社	山本 榮一
正会員	大陽日酸株式会社	加藤 博之
正会員	和光純薬工業株式会社	吉永 康剛
正会員	JSR株式会社	日方 幹雄
正会員	キシダ化学工業株式会社	梅田 靖之
正会員	ジーエルサイエンス株式会社	奥野 正彦
正会員	ナカライテスク株式会社	濱 康夫
正会員	株式会社ガステック	浅井 保義
正会員	株式会社ゼネラルサイエンスコーポレーション	中川 久雄
正会員	関東高圧化学株式会社	植田 政良
正会員	財団法人化学技術戦略推進機構	高野 忠夫
正会員	社団法人石油学会	有賀 正夫
正会員	社団法人日本環境分析測定協会	山村 修蔵
正会員	社団法人日本電気計測器工業会	久保野 隆一
正会員	東亜ディーケーケー株式会社	伊東 哲
正会員	株式会社日立ハイテクノロジーズ	望月 康平
正会員	社団法人日本分析化学会	小野 昭雄
正会員	環境テクノス株式会社	鶴田 暁
正会員	純正化学株式会社	利根川 典夫
特別会員	創和科学株式会社	柴山 好弘
特別会員	大連理工大学	高橋 昭
特別会員	サンジョウテクノ	三城 信三
特別会員	社団法人日本分析化学会	坂田 衛
特別会員		栗原 力
アドバイザー	独立行政法人製品評価技術基盤機構	石毛 浩美

会 長:1
正 会 員:22
特別 会員:5
アドバイザー:1

編集後記

昨日、関東地方に「春一番」が吹きました。春がそこまで来ているようです。今年の桜の開花は、気象庁の発表では例年より早くなり、東京で3月25日との予想が出ています。本会報がお手元に届くころには満開となっていることでしょう。

話は、変わりますが昨年の9月以来、経済産業省では、計量制度検討小委員会を計量行政審議会に設置し、「新しい計量行政の方向について」審議を進めています。具体的には小委員会の下に三つのWG（ワーキンググループ）を置き、第1WGでは、検定・検査制度のあり方等、第2WGでは、量目規制のあり方等、第3WGでは、計量標準・標準物質の供給等についてそれぞれ審議しています。第3WGでは、産総研計量標準総合センターが計量標準の開発・供給に関する総合調整機能を担うこと、海外の標準や民間の標準を国家標準に準じる標準として指定し、迅速に供給する枠組みを創設すること、特定計量証明事業者認定制度（MLAP）の認定基準の国際整合性を確保するためISO/IEC17025の採用を検討することなどを中心に議論されています。

標準物質を含む計量標準の分野は、国際標準への適合、国際整合性の確保、国際協力（技術移転）など国際化へ変化しており、それらに迅速に対応する必要が生じております。標準物質の製造者、販売者、使用者、学識経験者などで構成する標準物質協議会の役割が益々大きくなるように思います。

平成17年度3回目の「会報」45号をお届けいたします。（松本）

〒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 保輔

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

E-mail matsumoto-yasusuke@ceri.jp

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