

会 報

2006・8

第 46 号

Japan Association of Reference Materials

目 次

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. 第13回COMAR会議への出席報告 | 1 |
| 2. 不確かさとその評価（最終回） | 4 |
| 3. 希釈なしで使用可能な使い切り型の低濃度混合標準液のご紹介 | 7 |
| 4. 新しく供給が開始された9種類の無機標準液について | 8 |

第13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

2006年5月25日、チェコ共和国プラハにおいて第13回COMAR会議（COMAR Council Meeting 2006）が開かれた。COMAR「コマル」（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。任期4年の中央事務局（CS）を中心に、各国1機関の標準物質情報の選定、入力、管理を行うコーディネグセンター（CC）によって運営され、原則として年1回、データベースの進捗状況と円滑な運営について議論するためにCOMAR会議を開催している。近年、試験所認定や国際相互承認の観点から、トレーサビリティの確立した認証標準物質（CRM）の重要性は益々増加してきている。標準物質分野は、臨床、医療、食品、バイオの分野に急速に拡大してきており、用いられる標準物質の品質に関する情報も信頼性のある分析を行うために必須となってきている。このような状況の中、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、プラハで5月22日から25日にかけてISO/REMCO会議が開催され、COMAR会議は、REMCOにあわせて、REMCO会議の最終日に開催された。REMCO会議では、ISOガイド30、33の改訂も含め、品質管理用標準物質に関するガイド策定が行われつつあった。REMCOと同時開催であったこともあり、COMAR会議にはオブザーバーも含め14カ国、22名が

出席し、大変盛況であった。参加者を以下に記す。

BAM中央事務局／ドイツ（Thomas Steiger、Rita Pradel）、NITE／日本（新井崇史、朝海敏昭）、CENAM／メキシコ（Yoshito Mitani）、CMI／チェコ（Jan Tichý、Pavel Nováček）、GUM／ポーランド（Jacek Lipinski）、IRMM JRC EC／ベルギー（Hendrik Emons、Andrée Lamberty）、LGC／イギリス（Steve Wood）、LNE／フランス（Chantal Royer）、NCM SAMTS／ブルガリア（Ludmila Dimitrova）、NIST／アメリカ（Robert Watters）、NIM／中国（Yu Yadong、Li Hongmei）、NMI／オランダ（Adriaan van der Veen）、NMIA／オーストラリア（Steve Davies）、ILAC／オーストラリア（Alan Squirrell：オブザーバー）、NMIJ／日本（千葉光一、齋藤剛：オブザーバー）、RIST／韓国（Sin Hwa Park：オブザーバー）、

1. 会議概要

主な議題として、

- ・ COMARの現状報告
- ・ 各国コーディネグセンターの報告（ポリシー、活動、更新状況）
- ・ COMARデータベースのシステム更新が議論された。

前回の第12回COMAR会議は、2004年10月17日に中国北京にて開催され、主な議題はメモランダムの変更



であった。1990年にCOMARデータベースの協力体制を確認する初代メモランダムがパリにて行われた。当時、MS-DOSベースのデータベースであったCOMARは、2003年からはウェブベースのデータベースとなり、現状にあわせてメモランダムの改訂作業を行ってきたところである。2005年にはLetter of Intentによる新しいメモランダムの調印が行われ、今回の会議はメモランダムの調印状況と、データベースの更新、提供する情報について深く掘り下げる議論となった。

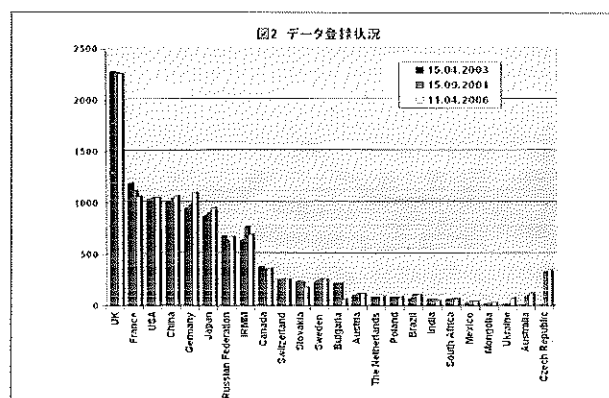
2. COMARの現状報告

CSからCOMARの現状の報告が行われた。前々回、前回のCOMAR会議及びメールにより議論され、昨年完成したメモランダムについて、2005年6月現在、16機関が調印した (図1)。ドイツ、カナダ、メキシコ、チェコ、ポーランド、EU、フランス、日本、オランダ、オーストラリア、インド、中国、ブルガリア、スロバキア、スウェーデン、ロシアの16機関である。調印はまだ途中の段階であり、まだ増える予定である。1990年の初代メモランダムは7機関であり、2004年にチェコ、メキシコ、2005年にブルガリア、インドが新規に参加し、協力体制の順調な拡大が見て取れる。

2003年から2006年にかけてのデータ登録の状況は図2のとおり。一部には登録物質の見直しによる整理が行われているが、各国の標準物質生産の増加とともに、登録物質数も増加してきていることが分かる。CCの多くはインターネットを通じ自ら標準物質データを更新しているが、オーストラリア、ブラジル、モンゴル、南アフリカ、スイス、U.S. Geological Survey、ノルウェイ、ウクライナについては、CSがデータ更新を行っている。登録されている物質の認証書添付状況についても同時に報告があった。

CSによる広報活動として、2005年3月ANAKON (ドイツ)、InCom (ドイツ)、2005年6月IMC (フランス)、2006年4月Analytica (ドイツ) においてポスター発表を、2005年から2006年にかけてCCQM、CITAC、COOMET、MetChemシンポジウムにおいて発表を行っているとのこと。

また、ユーザーログイン数及び検索数も年々上昇し



ている (図3)。78カ国からのアクセスがあり、国際的なデータベースとしての認知度も向上している。

3. 各国コーディングセンターの報告 (ポリシー、活動、更新状況)

各国CCの活動状況及び過去2年間のCOMAR登録物質について報告が行われた。国別に概略を示す。()内はレポート作成者。

・NRC/カナダ (Maureen Leaver)

新しいメモランダムに調印し、Canadian Certified Reference Material Project (CCRMP) が継続的にCOMARデータベースに協力することを表明。

・SMU/スロバキア (Beata Csefalvayova)

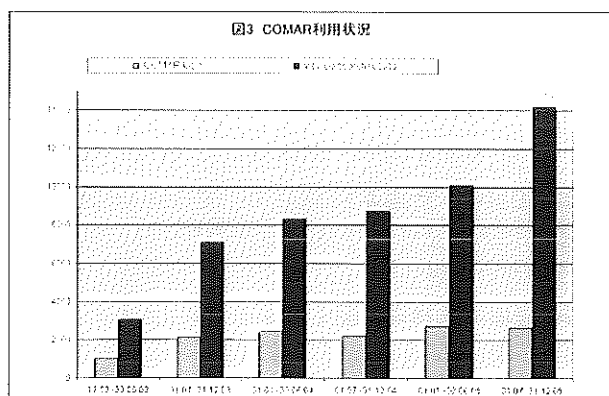
COMARデータベースは、スロバキアの標準物質の情報を提供する上で有用なものと認識し、今後もCOMARへの登録作業を継続する。スロバキアの標準物質の大部分はSMUが生産し、すべてのスロバキアの標準物質をCOMARへ登録する予定である。

・UNIIM/ロシア (Vladislav Leonov)

COMARにはロシアにある21標準物質生産者の644物質が登録されており、2005年から2006年に15個のCRMを登録し、現在、英語版の認証書の添付作業を行っている。COMARをロシアのユーザーに広く情報を提供することができる有用なスキームと考え、今後も協力体制を継続する。

・IRMM/ベルギー (Andree Lamberty)

800物質が登録されており、2005年から2006年にか



けて新しく45物質を登録、50物質を更新している。現在のCOMARが有する機能で、IRMMの大部分のCRMを登録する上で問題が生じていない。ただし、Isotopic CRMsについては改善の余地がある。

- ・ GUM/ポーランド (Jacek Lipinski)
GUMは1996年からCOMARに参画、GUMの組織変更に伴い、2006年末まで登録物質の整理を行っている。
- ・ LNE/フランス (Chantal Royer)
メモランダムに調印し、今後も協力体制を築いていく。
- ・ NCM/ブルガリア (Ludmila Dimitrova)
NCMはISOガイド30～34をベースに、地質、金属、伝導度、pH、ガス等の標準物質を生産している。52のCRMを生産、登録し、認証書も積極的に英語版を掲載する予定。SAMTSのウェブサイトを使って広報も行った。データベース自体には、核物質の登録に改善の必要性を感じる。
- ・ NMIA/オーストラリア (Laurie Besley)
過去12ヶ月においてNMIAの生産した20物質を新規登録した。現在、NMIAの45%のCRMがCOMARに登録済みで、2006年末までにはすべてのCRMを登録する予定。
- ・ LGC/イギリス (Steve Wood)
イギリスのCCとしてLGCは継続することを期待しているが、標準物質の登録基準に関する条項をメモランダムに明言すること、及びデータ登録のためのCOMARへのアクセス権の管理を拡張することを望む。
- ・ NIST/アメリカ (Robert Watters)
COMARへNISTのSRMデータを登録することは好ましく考えるが、SRMデータをCOMARへインポートするためのスキームが必須。
- ・ CMI/チェコ
2006年4月に新しくCCとなり、338物質を登録した。有機、環境、生物、臨床、鉄、非鉄等、広範囲な物質を登録している。
- ・ NIM/中国 (Li Hongmei)
2005年には17種類の国家レベルのCRMを登録し、2005年末には1062物質が中国の標準物質として登録されている。より一層のCRMの品質向上のため、ISOガイド30シリーズを中国の国家レベルの技術ルールとしている。COMARに登録されている物質の品質を維持するために、ISOガイドその他の基準に基づいてCRMを評価することが重要で、COMARデータの有効な利用も必要と考えている。
- ・ NITE/日本 (新井崇史)
日本からは、パワーポイントを利用して現状報告を行った。2004年から2005年にかけて5機関、56物質を登録、Intermeasure、分析展等で広報活動を積極的に行った。登録物質は、鉄、非鉄、PCB類、RoHs指令対応標準物質等で、環境、臨床分野の登

録物質も増加傾向にある。COMARにはCRMレベルを登録することとし、約900物質、日本の運営する標準物質総合情報システム (RMInfo) にはRMレベルも登録し、約6000物質が登録されている。特に日本のユーザーから、トレーサビリティや認定の取得の有無、COMARへの登録基準に関する質問を多く受けることを前置きし、日本におけるCOMAR登録のスキームを紹介、各国CCにCOMAR登録の基準や認定の状況についての質問を投げかけ、アンケートも実施した。

4. COMARデータベースのシステム更新

CSから、COMARデータベースの技術的な更新の報告があった。ソフトウェアPHPのバージョンアップや、CCのデータ更新の負荷を軽減するために、ネットを通じたデータベースの更新権利の拡張に関して議論が行われた。また、ISO/REMCOのWG3で議論されているカテゴリー化の結果を受け、マトリックスに関する情報を付加したとのこと。

5. COMARデータ更新及び登録物質の品質について

今回、特に議論されたのが、COMARデータの更新スキームと、登録物質の品質に関することであった。COMARデータの更新についてはウェブを通じて行っているが、入力若干煩雑であり、かねてから検討されてきた。CCによる更新の手間を軽減する方法として、CC以外の他の標準物質生産者をデータ登録に組み入れる方法と、オフラインによるファイル生成で一括登録を可能にする方法の二通りがある。これを受けてCSはCOMARデータの更新権利の拡張を考えており、CC以外の生産者が登録を積極的に行うことが可能となる。ただし、あくまでもCCは登録される標準物質についての情報を統括的に管理する必要はある。また、データの一括登録に関する検討は、NISTとCSとの協議により議論される予定だ。

COMARへ登録する物質の品質に関する情報は、中国、日本、その他の国も注目する点である。COMAR登録の統一的ガイドラインは見送られたものの、COMARデータベースはあくまでもCRMに関するデータベースであり、CRMはISOガイド31、34、35等をベースに生産され、COMARへ登録されるべきであることが確認された。CSは生産者の品質システムや、信頼性を確認するために有用な認証書の添付を強く主張しており、各CCも同調している。

6. その他、決定事項

各国CCについて、

- ・ データの継続的な更新、英語によるキーワード登録の推進
- ・ 認証書の添付の推進

- ・登録物質の生産者に関する品質システムに関する情報の掲載の推進
- ・BIPMのCMCデータベースに登録物質されている物質について、COMARに明示
- ・各国CCからCOMARデータベースへのウェブリンクの充実
- ・IAJapanにより配付された登録基準に関するアンケートの回答

CSについて、

- ・COMARホームページからCOMARに関するプレゼンテーションのダウンロード配付
- ・CC用に登録物質のエクセルデータの配付
- ・データ更新権利の拡張
- ・COMAR検索システムの修正
- ・ISO/REMCO WG3のマトリックスに関する Kategorii の反映
- ・一括登録ファイルを利用したCOMARへの登録方法の検討

7. 所感

アクセス数もコーディングセンターも増加傾向で、中央事務局も非常に努力している。しかし、その非常に良い部分がある反面、今まではデータ入力負担や登録されている物質の品質に関する議論が十分になされていなかった。今回はREMCOとの同時開催で参加者も多く、REMCOやILACとの関係も含めて柔軟な対応と連携の重要性も感じられた。日本だけでなく、中国や各国から登録されている物質の品質やトレーサビリティに関する情報の提供の重要性が言われ、アメリカからはデータを1物質ベースではなく、ファイルベースで登録する等、登録の簡便化が強く要望された。これらの意見は各国コーディングセンターの総意であり、今後は中央事務局との連携を深めながら積極的に柔軟に対応していくことが望まれる。今後も拡大していくことが予想される標準物質生産、認定において、適切な標準物質を適切な方法で利用する必要があり、そのためにCOMARデータベースが提供する情報が一助となれば幸いである。

不確かさとその評価（最終回）

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

本誌43号、44号で不確かさとその評価として基本的な統計量、化学分析に関連する不確かさの評価例をご紹介してきました。第45号は、筆者の都合によりお休みしましたが、本号では、最終回として、検量線による測定濃度の不確かさについて考えてみます。

化学分析は、化学的な原理に基づいて結果を知ることができる滴定などに代表される容量分析や物質の重さを測定する重量分析及び様々な物理的な原理に基づき測定され、標準物質を必要とする分析、いわゆる機器分析に分けることができます。容量分析や重量分析は、現在も行われてはいるものの、機器分析に比較するとその比率は低くなり、最近の化学分析は、機器分析による場合が最も多いと思われます（最近の滴定などの操作も機器による場合が多くなっているため、現在のJIS K 0050：2005では、必ずしも容量分析、重量分析、機器分析という分類にはなっていません。）。特に、微量成分や複雑な成分の測定においては、機器分析は必要不可欠なものとなっています。機器分析の場合、装置から出力される信号がそのまま物質の量（例えば濃度）を示すわけではなく、検量線を用いて測定試料中の目的物質の濃度を知ることになります。つまり、機器からの出力値と物質の量（標準物質の濃度）との関係を明らかにし、試料を機器に導入した場合の機器

出力から試料中の測定成分の濃度を予測することになります。機器の出力値と物質の濃度の関係線を検量線と呼んでいます。ここでは、多点検量線により求めた濃度の不確かさについて考えてみたいと思います。

2. 最小二乗法による検量線

一般的な検量線は、横軸に標準物質（標準液等）の濃度（又は量）、縦軸に機器からの出力値を取り、濃度と機器出力の関係を求めることになります。私たちが通常使用する検量線は、直線式（一次回帰式）によるものであり、化学分析の教科書でも濃度と機器出力の関係が直線である濃度範囲で測定することを奨励しているものが多く見られます。これら濃度と機器出力値との関係は、最近のコンピュータ化により表計算ソフトなどを利用すると何の苦労もなくグラフ化され、 $y=bx+a$ などの式を決定してくれます。ここで b は傾き、 a は切片と呼ばれるもので、最小二乗法という考え方によって傾きと切片の値が決定されます。すなわち、縦軸、横軸の複数のプロットの中に検量線を引いたとき、各プロット点と検量線の縦軸方向の距離の二乗和が最も小さくなるような検量線を見つけるというものです。これは、最も単純な最小二乗法といわれるもので横軸は誤差のない確定量、縦軸は、等精度の確率量（ばらつきがあるということです）とみなして

計算しています。つまり、横軸のばらつきは考えない、縦軸のばらつきは縦軸の大きさによらず一定（縦軸の標準偏差そのものが一定という意味で、相対標準偏差が一定という意味ではありません）という前提があります。このような考え方により求めた検量線により計算された濃度の不確かさの評価式（1）が提案されています¹⁾。また、筆者らもその式の意味と導出について多少詳しく解説してありますので興味のある方はご覧ください^{2) 3)}。

$$s_{x_0} = \frac{s_y}{b} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

s_{x_0} : 測定濃度の不確かさ

s_y : 縦軸の不確かさ

（検量線縦軸測定値のばらつき）

b : 検量線の傾き

n : 試料測定の繰り返し数

m : 検量線の濃度数

y_u : 試料の測定値（機器出力）

$\bar{y}$: 検量線縦軸測定値の平均値

x_i : 検量線標準液の各濃度

$\bar{x}$: 検量線標準液の各濃度の平均値

3. 検量線による測定濃度の不確かさの計算例

ここで、具体的な検量線として表1のデータを用いて計算してみます。

表1のデータについて濃度と測定値（ピーク面積）の関係を求めると、 $y=bx+a$ として $y=54.81x+1.59$ が得られます。式（1）の各項目を計算してみます。縦軸の不確かさを s_y としています。縦軸の不確かさをどのように計算するのか議論のある部分かも知れませんが、式（2）のような計算により求めることとします。

$$s_y = \sqrt{\frac{S}{m-2}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{m-2}} \quad (2)$$

ここで、 y_i は表1の測定値、 $\bar{y}$ は、計算によって求められた回帰式に x を当てはめたとき求められる y の値です（平均値ではないことに注意）。例えば、 $x=1.0$ の場合、 $\bar{y}_{1.0}=54.81 \times 1.0 + 1.59 = 56.40$ $y_{1.0} - \bar{y}_{1.0} = 56.00 - 56.40 = -0.40$ となります。従って、

$$s_y = \sqrt{\frac{(-0.40)^2 + 1.576^2 + \dots + (-0.116)^2}{6-2}} = 1.1743$$

となります。

表1の検量線を使って試料の濃度を求めるとしますが、試料を1回測定し、そのピーク面積が、56.50であったとします。すると、 $s_y=1.1743, b=54.81, n=1, m=6, y_u=56.50, \bar{y}=193.4333, \sum (x_i - \bar{x})^2 = 17.5$ となりますので、これらの値を式（1）に代入しますと、式（3）のようになります。

$$\begin{aligned} s_{x_0} &= \frac{s_y}{b} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \\ &= \frac{1.1743}{54.81} \left\{ \frac{1}{1} + \frac{1}{6} + \frac{(56.50 - 193.4333)^2}{54.81^2 \times 17.5} \right\}^{1/2} \\ &= 0.026 \text{ mg/L} \div 0.03 \text{ mg/L} \end{aligned} \quad (3)$$

$$x = \frac{56.50 - 1.59}{54.81} = 1.00 \text{ mg/L} \quad (4)$$

濃度の相対標準不確かさ（百分率）としては3.0%となります。

こうして得られた値が、上記の検量線を用いて試料のピーク面積56.50として計算された濃度の標準不確かさを表していることとなります。

ここで、56.50という値は、1回測定のピーク面積でしたが、もし、これが3回測定のピーク面積の平均値であったとすると、式（5）のようになり、当然ですがその標準不確かさは小さくなっています。濃度の相対標準不確かさ（百分率）としては、2.0%となります。式（3）または式（5）からも明らかのように試料を繰り返し測定することにより、その不確かさは小さくなります。

表1 例題データ（イオンクロマトグラフによるNaの測定）

濃度(mg/L)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
ピーク面積	56.00	112.79	164.71	220.23	276.52	330.35

$$s_{xo} = \frac{s_y}{b} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$$

$$= \frac{1.1743}{54.81} \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{(56.50 - 193.4333)^2}{54.81^2 \times 17.5} \right)^{1/2}$$

$$= 0.020 \text{ mg/L} \quad (5)$$

4. 横軸の不確かさ

3. での評価には横軸（標準液の濃度）の不確かさが考慮されていません。これは、2. にも記載しましたように最も単純な最小二乗法は、横軸にはばらつきはない、縦軸の標準偏差が一定という前提のもと計算されているからです。しかし、現実的には、横軸としての検量線用標準液（希釈標準液）は、一定の不確かさをもった原料標準液（高濃度）を希釈して用いることとなります。つまり、横軸にも不確かさがあることとなります。そこで、現実的な対応として式（6）を提案したいと思います。式（6）は、式（1）に横軸の不確かさを単純に加えたものです。

$$s_{xo}^2 = \frac{s_y^2}{b^2} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\} + s_{xc}^2$$

$$s_{xo} = \left[\frac{s_y^2}{b^2} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\} + s_{xc}^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 s_{xc} ：横軸の不確かさ（検量線用標準液濃度の不確かさ）

式（1）は、 $y = bx + a$ の式から $x = \frac{y-a}{b}$ または $x = \bar{x} + \frac{y-\bar{y}}{b}$ （記号の上部のバーは平均を示します）として誤差の伝播則から導き出したものです。この場合、 $\bar{x}$ には不確かさはない、という前提で計算されています。しかし、この $\bar{x}$ にも不確かさがあるとして式を展開していくと式(6)が導かれてきます。

ここでは、検量線用標準液濃度の不確かさを横軸の不確かさとします。ここで表1の検量線を作成するための検量線用標準液の不確かさは、本誌第44号（不確かさとその評価（第2回））と同様に計算するとします。100mg/Lの原料標準液（拡張不確かさ2mg/L(k=2)；相対標準不確かさ1%）をホールピペット（10mL～60 mL）で分取して、各100mL全量フラスコに入れ希釈するとします。原料標準液の不確かさを除いた希釈に伴う不確かさは、相対合成標準不確かさとして0.1%程度ですが、これに原料標準液の不確かさを加えると、表1の1mg/L～6mg/Lで1.0%となります。これを横軸の不確

かさとし、試料測定値としてのピーク面積56.50としての測定濃度は、1.00mg/Lですので、0.010mg/Lとしておきます。

なお、試料の測定値56.50は、1回測定の結果としておきます。

$$s_{xo} = \left[\frac{1.1743^2}{54.81^2} \left\{ \frac{1}{1} + \frac{1}{6} + \frac{(56.50 - 193.4333)^2}{54.81^2 \times 17.5} \right\} + 0.010^2 \right]^{1/2}$$

$$= 0.028 \text{ mg/L} \div 0.03 \text{ mg/L} \quad (7)$$

機器分析による測定濃度の不確かさ要因としては、試料採取（サンプリング）、前処理、検量線による定量等が考えられます。特にここでは、検量線による定量について検討しましたが、検量線による定量という場合、検量線式から評価できる濃度の不確かさ以外に検量線の作成に用いた標準液の不確かさも最終的な測定濃度の不確かさ要因となります。そのため、式（6）は、検量線式から評価できる濃度の不確かさに検量線の作成に用いた標準液の不確かさを加えたものとして考えることができます。

5. 最終回のもつめ

検量線を用いて求めた濃度の不確かさは、複雑な問題を含んでいます。それは、検量線を求めるための最小二乗法の考え方にいくつかの前提があるからです。最も単純な最小二乗法では、縦軸等精度、横軸不確かさなしということです。しかし、現実には横軸には標準液そのものの不確かさがあり、縦軸測定値は、濃度に比例して標準偏差が大きくなる（異精度；相対標準偏差はほぼ一定）場合も多くあります。そのため、筆者らは重みつき最小二乗法による直線検量線の不確かさ³⁾、一般化最小二乗法による不確かさ評価⁴⁾について言及してきました。しかし、縦軸異精度、横軸の不確かさまで正しく考慮した計算は、非常に複雑であり専用の計算ソフトなしでは計算がかなり難しいのが現状です。そのため、現実的には近似式として式（1）が便利かもしれません。しかし、化学分析における不確かさの評価という意味では、必ずしも式（1）も十分に知られているとは思われません。ましてや縦軸異精度、横軸の不確かさまでを考慮した評価方法が知られているという段階にはありません。そのため、近似式としての式（1）の利用例と横軸の不確かさの取り扱いについてひとつの提案をさせていただきました。

6. 終わりに

本誌第43号、44号、46号と3回に分けて不確かさとその評価として、基本的な統計量の説明や簡単な計算例をご紹介してきました。筆者も十分に理解していな

い部分もあるため、十分な説明ができていない部分も多かったかもしれません。データの信頼性確保の観点から不確かさの評価は、今後ますます重要になってくると思われますが、必ずしも一般化しているとは言えない状況にあり、具体的にどのように評価するのか各試験室の悩みであるとの声も聞こえてきます。

国際相互承認協定等を背景として、トレーサビリティ、(測定値の)不確かさ、技能試験等が重要なキーワードとなってきていますが、不確かさの評価はその基本となるべきものの一つです。そのため、これまでの内容が少しでもお役に立てれば幸いです。

資 料

- 1) J.N.Miller,J.C.Miller著、宗森信/佐藤寿邦 訳:“データのとり方とまとめ方(第2版)”,共立出版株式会社(2004)。
- 2) 四角目和広、佐藤寿邦:“直線検量線を利用する定量分析値の不確かさ—考え方と計算法”、環境と測定技術、30, 34 (2003)。
- 3) 四角目和広、佐藤寿邦:“重みつき最小二乗法による直線検量線—考え方と不確かさ”、環境と測定技術、31, 17 (2004)。
- 4) 四角目和広、佐藤寿邦:“一般化最小二乗法による機器の校正と未知試料濃度及び不確かさの計算”、環境と測定技術、31, 17 (2004)。

希釈なしで使用可能な使い切り型の低濃度混合標準液のご紹介

財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所化学標準部 花岡 祐子

近年の無機分析では、誘導結合プラズマ質量分析装置等の分析機器を用いた低濃度領域での多元素同時分析の機会が増えています。また、測定濃度の低濃度化に伴い、標準物質の質が試験結果の信頼性に与える影響も大きくなってきており、標準物質としての検量線用標準液の信頼性がそのまま測定値の信頼性を左右していると言っても過言ではないかもしれません。しかし、試験室において実際に使用されている低濃度の検量線用混合標準液の多くは、高濃度の標準液を複数回希釈・混合して調製されており、調製操作中に発生するコンタミネーションや、調製後の混合標準液濃度の不安定さ等の問題が考えられ、これらの問題が、測定値の信頼性に影響を及ぼす可能性があると思われます。

そこで、(財)化学物質評価研究機構では平成16年度より、希釈せずに使用可能な使い切り型の低濃度の無機混合標準液の開発を開始しました。そのため、標準

液の保存容器の材質や保存溶液の種類など標準液の持つパラメーターと安定性との関係などの基礎データを調査すると共に、標準液の濃度の不確かさを明らかにすることを目的とした試験を実施いたしましたので、今回、その概要についてご紹介いたします。

まず、第一段階として、ほう素、アルミニウム、鉛等の33元素の混合標準液について濃度の保存安定性に影響すると考えられる因子(標準液の濃度、保存溶液の種類、保存容器の材質、保存温度)の評価をL9の直交配列表を用いて行いました。第二段階として、濃度の保存安定性の不確かさを求めるため、13mL容量のポリプロピレン製容器に充てんした3種類の低濃度混合標準液を用いて、6か月間の保存安定性試験を行いました。第二段階の試験より得られた保存安定性の不確かさ、測定の不確かさ、原料溶液の不確かさ及び調製の不確かさから、各元素の濃度ごとの拡張不確かさ

表 各標準液の拡張不確かさ(k=2)の概略値

	低濃度	中濃度	高濃度
5%以下	B,Ba,Be,Ca,Co,Cr,Fe, Ga,Ge,K,Mn,Ni,Pb,Sb, Ti,Tl,V	Al,Ba,Be,Ca,Cd,Co,Cr, Cu,Fe,Ga,Ge,In,K,Mn, Mo,Na,Ni,Pb,Sb,Se, Sr,Ti,Tl,V,Zn	B,Ba,Be,Bi,Cd,Co,Cr,Cu,F e,Ga,Ge,In,K,Li,Mg,Mn,M o,Na,Ni,Pb,Sb,Se,Sr,Ti,Tl,V ,Zn
5%を越え 10%以下	Al,As,Cd,Cu,In,Li,Mg, Mo,Se,Sr,Zn	As,B,Bi,Li,Mg	Al,As,Ca,Sn
10%を越え 25%以下	Bi,Na,Sn	Sn	

低濃度: (20 μg/L; Se)、(50 μg/L; Be、B、Fe)、(100 μg/L; K、Ca)、(10 μg/L; その他)

中濃度: (50 μg/L; Se)、(120 μg/L; Be、B、Fe)、(250 μg/L; K、Ca)、(25 μg/L; その他)

高濃度: (100 μg/L; Se)、(250 μg/L; Be、B、Fe)、(500 μg/L; K、Ca)、(50 μg/L; その他)

($k=2$)を求めました。表に結果の概要として不確かさの概略値を示しました。なお、第一段階において試験期間中の濃度低下が著しい水銀及び銀の2元素は安定性に寄与する因子の評価が不可能であったため、第二段階はこの2元素を除いた31元素を対象としました。

本試験の結果、各標準液の拡張不確かさの概略値は表に示すように計算され、希釈なしで直接使用可能な低濃度混合標準液として使用可能な不確かさであると考えられます。また、このような低濃度混合標準液を

希釈なしで使用することで、今まで以上に効率的な測定を行うことが可能になり、更に測定値の信頼性(トレーサビリティ)の確保という点でも意義深いものとなります。この標準液は、試験所認定における重要な認定要件である技能試験用試料、一般化学分析における検量線用標準液、分析計(誘導結合プラズマ質量分析装置、誘導結合プラズマ発光分光分析装置等)の感度確認用標準液としての利用が可能であると思われます。

新しく供給が開始された9種類の無機標準液について

財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所化学標準部 花岡 祐子

近年、測定結果の信頼性確保に対する要求の高まりと共に、正確な測定のための基準となる標準物質のJCSS制度に基づく供給が望まれていました。

このような背景のもと(財)化学物質評価研究機構(以下CERIと略)は、平成10年度より通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所(現(独)産業技術総合研究所)及び通商産業省製品評価技術センター(現(独)製品評価技術基盤機構)の協力の下、9物質の標準物質(リチウム、バリウム、モリブデン、ストロンチウム、すず、タリウム、セレン、ルビジウム及び臭化物イオンの標準液)の開発調査を実施しました。各標準液について、原料の選定、不純物の分析、純度確定、調製方法の確立、標準液の濃度測定方法の確立、保存安定性の評価を行い、その成果として濃度が正確で保存安定性に優れた標準液が開発されました。

また平成14年には計量行政審議会の審議を経て、CERIが上記9物質全ての指定校正機関として指定を受け、特定標準液を製造・維持・管理し、校正値に不確かさを付与した校正が実施できる態勢となりました。更に平成17年には、関東化学株式会社及び和光純薬工業株式会社の2社がこれらの9物質についてJCSS技術的要求事項適用指針に基づく技術能力確認試験を実施し、同年12月に評定委員会の審議を経て計量法校正事業者登録制度に基づく事業者として登録されました。現在、両登録事業者から不確かさの付与されたJCSS実用標準液が供給されています。これらの実用標準液の拡張不確かさは種類によって異なりますが概ね0.3~0.8% (包含係数 $k=2$)と評価されています。なお、各実用標準液の詳細な情報につきましては登録事業者にお問い合わせください。

編集後記

昨日、関東地方を含め多くの地域で「梅雨明け」の予報が出されました。例年に比べ10日程度遅いようです。最近自然現象の変化が続き、変化が変化でなくなりそうな感すらします。

平成18年度標準物質協議会通常総会が平成18年6月21日に財団法人化学物質評価研究機構本部大会議室にて開催されました。当日は、久保田正明会長はじめ会員14名及び委任状9名の出席を得、過半数に達した旨の確認がなされ開会しました。審議に先立ち、議事録署名人として日根氏(株)島津製作所)及び大類氏(高千穂化学工業(株))が選任されました。また、新たに会員となりました純正化学(株)(二田氏)並びに特別会員の坂田氏から挨拶をいただきました。

その後、事務局から平成17年度事業報告書及び収支決算書について説明があり、字句の修正後、承認されました。引き続き、平成18年度事業計画書(案)及び収支予算書(案)の説明があり、会報に関する経費が大きいので節減方法を検討すること、会員の拡充を事業計画に盛り込むことなどの提案を受け、承認されました。

また、役員関係では、和光純薬工業(株)吉永氏から大原氏

へ、東京化成工業(株)小野沢氏から松尾氏への交代に関する提案があり、提案どおり承認され、大原氏、松尾氏を含む現在の9名で平成18年度、19年度の2年間担当することが承認されました。

事務局といたしましては、経費の節減、会員の拡充を大きな課題として務めてまいりますのでご支援を賜りますようお願い申し上げます。

平成18年度第1回目の「会報」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>