

第3回物質質量諮問委員会(CCQM)への出席報告

工業技術院 物質工学工業技術研究所

倉橋正保

物質質量諮問委員会(CCQM)創設のいきさつと第1回及び第2回会議の概要は、本協議会会報27号(1996・11)において紹介した。その後1997年2月20、21日に第3回物質質量諮問委員会が国際度量衡局(BIPM)において開催され、筆者が出席したのでその概要を紹介する。第1回、第2回会議には計量研と物質研から各1名ずつが参加してきたが、今回は計量研は欠席した。第1回会議の出席者数は事務局や招待者を含めて21人、第2回会議は24人であったのに対し、第3回会議の出席者は、31人と増加した。これは、CCQM活動の重要性が増大するに伴い、ISOやILAC、IUPAC等で活躍している人をオブザーバーとして招待したことに加えて、一つの機関が複数の出席者を送るケースが増えたからである。第3回会議出席者の写真を図1に示す。出席者の名前と所属は次の通りである。

R.Kaarl's (NMI, CCQM議長, CIPMメンバー)

A.Marschal (BNM-LNE)

L.Konopelko, I.Nekhludov, I.Koustikov (VNIIM)

P.De Bievre, P.Taylor, M.Grasserbauer (IRMM)

H.Y.So (KRISS)

B.King, M.Sargent (LGC)

M.Kurahashi (NIMC)

H.G.Semerjian, R.L.Watters Jr. (NIST)

M.J.T.Milton (NPL)

Pan Xiu-Rong, Zhao Min (NRCCRM)

J. W. McLaren (NRC)

A. Alink, E. de Leer (NMI)

W. Richter (PTB)

W. Hasselbarth (BAM)

M. Mansson (SP)

T. J. Quinn (BIPM)

招待者:

B. D. Inglis (CSIRO)

H. B. Kristensen (DFM)

K. Lal (NPLI)

E. Deak (OMH)

P. De Bievre (ISO/REMCO)

その他の出席者:

W. R. Blevin (BIPM副局長)

P. Giacomo (元BIPM局長)

R. S. Davis, D. Le Coz (BIPM)

1. 開会

初日は午前10時(2日目は午前9時30分)から会議が始まった。まず、Kaarl's議長が開会と歓迎の挨拶を行い、始めて参加した人のた



図1 第3回物質諮問委員会出席者(1997年2月20, 21日)

めにこれまでのいきさつを説明した。次に、BIPMのQuinn局長が、その週の始めに開催された国立計量研究所の所長会議の結果を要約した。その要点は、

①工業国の国立計量研究所間の測定標準の国際的同等性は、既にかかなりの程度存在するが、完全な文書を備えた、より組織的で、頑健なシステムを導入する必要がある。

②国立計量研究所間の同等性は多数の国際比較を通して何年にもわたって文書化されたが、その比較はしばしばその場しのぎで行われ、その結果は容易に入手できなかった。

③校正と試験証明書の互いの同等性に関する国際協定は、最高の計量学的レベルでの一致を必要とする。

④メートル条約で指定されるように、これは国立計量研究所や、地域の計量学組織と共に活動するCIPMの仕事である。

⑤国際的同等性はKey comparisonの結果に基づいて証明されるであろう。その分野の主要

な技法をテストするKey comparisonの項目を選ぶことは、諮問委員会の責任である。

⑥約75の研究所が諮問委員会活動に参加している。これまでに50個のKey comparisonが行われたことが確認された。

Quinn局長のプレゼンテーションに関する討論が行われ、当諮問委員会(CCQM)はKey comparisonを最高レベルの「計量学的」活動に制限すべきであると同時に、これらのKey comparisonが実用レベルの活動に関連付けられねばならない、ということに同意した。

2. 作業グループの報告

2.1 Key comparison

NISTのSemerjian博士は「グローバルな測定のComparabilityとトレーサビリティ」と題する文書(CCQM97-21)を要約し、CCQMはすべての諮問委員会と同様、Key comparisonを特定することと優先順位付けのための過程を明確にしなければならない、と述べた。国際単位系(SI)へのトレーサビリティを満足する

化学測定が要望されているが、その原動力は、

- ①貿易における公平性
- ②環境査定データの相互承認
- ③他の世界的規模の科学的データの首尾一貫性である。

したがって、Key comparisonの具体的項目としては、最高レベルの化学計測を代表するもの、または貿易問題と直接関連するものが適当である。

それ故、国際比較は、

- ①一次標準測定法を使用して、国立計量研究所間でSI単位 of 最も精確な実現をテストするため
- ②国際貿易のために各国、各地域で行われる測定の同等性を確立するために行われる。

Semerjian博士は、これまで行ったすべてのCCQM国際比較は①に該当し、②の目的のためには環境の質、健康、食品・農業、新材料などの様々な応用領域に焦点を当てる必要があると述べた。

この件に関する議論を行い、CCQMはKey comparisonのリストを作る規準を確立することが最も重要であり、そして、現在は方法で作業グループが形成されている（同位体希釈質量分析法、電量分析、重量分析、滴定、凝固点降下の5作業グループ）が、むしろ適用範囲（例えば、無機分析、有機分析、ガス分析）によって作業グループを形成すべきである、という意見が出され同意した。

Semerjian博士、King博士、De Bievre教授、De Leer博士、Marschal博士からなる臨時の作業グループが作られ、彼らがコーヒープレークや昼休み時間に相談した結果が次のセッションで提案され、議論の末に次のことが承認された。

- (1) CCQM国際比較を実行するために3つの作業グループを形成すること。
- 各作業グループの議長と副議長が推薦で選

ばれは次のように決まった。

有機分析：議長 Bernard King(LGC);

副議長 Wolfgang Richter(PTB)

無機分析：議長 Robert Watters(NIST);

副議長 Alain Marschal(LNE)

ガス分析：議長 Anton Alink(NMi);

副議長 Martin Milton(NPL).

- (2) これによりCCQM国際比較における現在の活動は、5通りの一次標準測定法(Primary Method)に関連して5つの作業グループに別れて行われてきたが、今後は新しい3つの作業グループに統合される。
- (3) CCQMはKey comparisonの潜在的応用領域に優先順位をつける。
- (4) 作業グループは、化学測定の計量学的基礎を進めて、国立計量研究所間のcomparabilityとSIへの整合性を示すために、CCQMによって実行されるべきKey comparisonのリストをつくる。
- (5) 作業グループはKey comparisonの選択に以下の規準を使用する：
 - a) 国際的な貿易と国境を越えた問題に大きい影響力を持っている応用領域
 - b) 化学測定における最も高いレベルでのトレーサビリティ及び測定不確かさの確立に貢献する測定方法
 - c) それ自身が広いクラスの代表として重要である分析対象物の選択
 - d) 純粋な材料、calibrant混合物、実際のマトリックスを考慮に入れること
 - e) 現存及び過去の活動の認識
 - f) 方法独立（性能ベース、method independent）のものとともに、方法を指定（method specific）した国際比較の組織化。作業グループは方法独立の比較を活動の目的とすべきである。

2.2 同位体希釈質量分析法(IDMS)

Richter博士が、天然の同位体比を持つ純物質を用いる同位体希釈質量分析法は、本当に

一次標準測定法の要件を満たしているかどうか疑問であるという質問を投げかけ、議論の結果、従来の一次標準測定法の定義に以下の注釈を加えることで解決した。第1回CCQM会議で決められたPrimary Method of Measurementの定義の原文は次の通りである：

A Primary method of measurement is a method having the highest metrological qualities, whose operation can be completely described and understood, for which a complete uncertainty statement can be written down in terms of SI units [and whose results are, therefore, accepted without reference to a standard of the quantity being measured].

(訳文：一次標準測定法は最高の質を有し、その操作が完全に記述され、理解され、かつ不確かさがSI単位を用いて完全に記述される方法で、[その結果は測定される量の標準を参照することなく受け入れられる]。[]の中の文は会議後にQuinn局長によって付け加えられた部分である。

今回の会議で追加した注釈とは：

- ・1995年のCCQM会議で採択された一次標準測定法の定義は、その結果は測定される量の標準を参照することなく受け入れられる、というステートメントを含む。
- ・CCQMはこれを、与えられた量、Xに関して測定方法を記述する式が有意の大きさを持つ、Xのどのような未知の関数も含んではいけないことを意味する、と解釈する。
- ・参照値、 X_{ref} を用いたXの決定は、 X_{ref} それ自身が一次標準測定法によって決定されるならば、その方法を一次標準測定法と見なして良い。

電量分析は

$$n = It/F \quad (1)$$

という式を用いて表される。ここでnは物質質量、Iは電流、tは時間、Fはファラデー定数である。SI単位である電流と時間の測定か

ら、SI単位である物質質量が求められるので、電量滴定は従来の定義の枠内で読める。それに対して、同位体希釈質量分析法を式で書くと

$$N(X) = \frac{R_Y - R_B}{R_B - R_X} \frac{\sum R_{ix}}{\sum R_{iy}} N(Y) \quad (2)$$

のようになる。 $N(X)$ 、 $N(Y)$ はそれぞれある元素の質量数X、質量数Yの同位体の物質質量、Rは質量分析器で求めた種々の同位体比である、注釈の参照値 X_{ref} はここでは $N(Y)$ と記してある。逆IDMSに用いる分析標準 $N(Y)$ 、あるいは X_{ref} はXとが同一化学種を指すことになり、当初の定義では説明が苦しかった訳である。注釈の3番目の文で、分析標準の純度(又は濃度)が重量分析や電量滴定のような一次標準測定法で決められているならば、(2)式のような場合でも一次標準測定法と見なすということである。

第1回CCQM会議で一次標準測定法として挙げられた5通りの分析法について、分析法の概略を説明する文書と国際比較のためのプロトコルを各作業グループに分かれて作成することになっていた。同位体希釈質量分析法に関してはすでに文書とプロトコルが提出され、国際比較が始まっている。その他の一次標準測定法については、第2回CCQM会議において第1案が提出され、それに対して出席者が会議の場でコメントをしたり、後日コメントをMail等で送ったりした。それらのコメントを考慮に入れて今回の会議に文書の改訂版が提出された。2.3～2.6はその資料に関する議論である。

2.3 電量分析

Pan教授が電量分析作業グループの報告(CCQM資料97-2(a))を紹介した。この文書に対して国際計量連絡委員会物質質量標準分科会の会議で委員から指摘されたコメントを日本の意見として述べた。すなわち、現在の文書

に書かれている大学名に誤りがあること、表に記載された物質については物質研も測定データを持っている。この表には国立標準研究所のデータを載せるのが適当なので、物質研の結果を付け加えるか、大学の結果と入れ替えて欲しい旨を述べ、日本から持参した研究論文をPan教授に手渡した。

2.4 重量法

2.4.1 重量分析法

Watters博士が重量分析法作業グループの報告をした。文書には硫酸塩の重量分析法による定量の例が添付される予定であることなどを紹介した。

2.4.2 重量(質量)法による混合ガスの調製、及び分析

Alink博士が文書作成状況を報告した。彼が参加しているISO TC 158の作業グループの議論が重なるので、その委員会草稿が利用可能になる1997年春以後までCCQM文書の準備を遅らせたい、と述べた。

2.5 滴定

King博士が滴定作業グループの報告を行った。滴定には広い範囲の応用があって、一次標準測定法としての能力があるが、純物質に対する厳密なトレーサビリティ鎖を確立するためには一層の検討が必要である。1つの可能性はすべての滴定に対して、一次標準物質として純銀を使用する案である、と述べた。Marschal博士はこの案に対しては、例えば銅を滴定するためには何段階もの滴定を経由することになり、滴定の度に不確かさが増えてゆく、と述べ、トレーサビリティ鎖を短くするために、複数の一次標準物質(例えば、鉄、二クロム酸カリウム、炭酸カルシウム)を利用する案を提示した。LGCは何かにつけて銀を頂点とする滴定の体系を押しつけようとしてくるが、LNEのMarschal博士がいつも反対に回っている。日本の物質標準分科会の委員の意見も銀を頂点とする英国案には反対で

あると聞いているので、Marschal博士のコメントは日本にとっても好都合であった。ただ、(日本を含めて)他の国はフランスが反対意見を出すとそれに同意するのに、積極的には英国案に反対意見を述べる訳ではない。銀を頂点とする滴定の体系は、トレーサビリティ体系を明確に示すことができるという点で評価できるが、実用面では問題がありそうである。

2.6 凝固点降下

Zhao教授は、凝固点降下作業グループの報告を行った。有機化合物の純度測定に有効であり、現にこの方法を使用しているというLGCや、示差走査熱量計(DSC)に基づく現代的方法の使用を推奨するMansson博士が発言する程度で、この方法が一次標準測定法に入っていることに抵抗を感じている代表もいるように思える。

3. 同位体希釈質量分析法を用いた国際比較の結果

以下に示す3つの国際比較が進められており、パイロットラボが取りまとめた結果を報告した。

3.1 有機化合物の分析の国際比較

LGCのKing博士は、有機化合物の定量に関する国際比較の予備的結果を提出した。この国際比較は、2,2,4-トリメチルペンタン中のpp'-DDE(ジクロロジフェニルジクロロエチレン)を同位体希釈質量分析法により定量することである。濃度が $0.05 \mu\text{g/g}$ から $5 \mu\text{g/g}$ の範囲にある2通りの溶液が参加試験室に配付された。Cでラベルされたpp'-DDEの溶液は、ケンブリッジ同位元素社から購入され、化学的純度と同位体的純度がLGCによってチェックされたものが配布された。濃い方の溶液に関しては、提出されたデータのすべてが、参照値($3.940 \mu\text{g/g}$)の1%以内に入っていたこと、薄い方の溶液に関しては提出データの60%が参照値($0.0860 \mu\text{g/g}$)の1%以内に入っていた、と報告した。薄い方の溶液は感度の

点で厳しい領域を扱ったので参考程度に行った実験と見るべきである。今回の国際比較は有機化合物を始めて扱ったにもかかわらず、また分析手順を詳細に記述したプロトコルなしで行ったにもかかわらず、このような結果が得られたことはまずまずの成果であったと言える。ちなみに物質研は3通りの異なるタイプの質量分析器を用いて、3データを提出した。

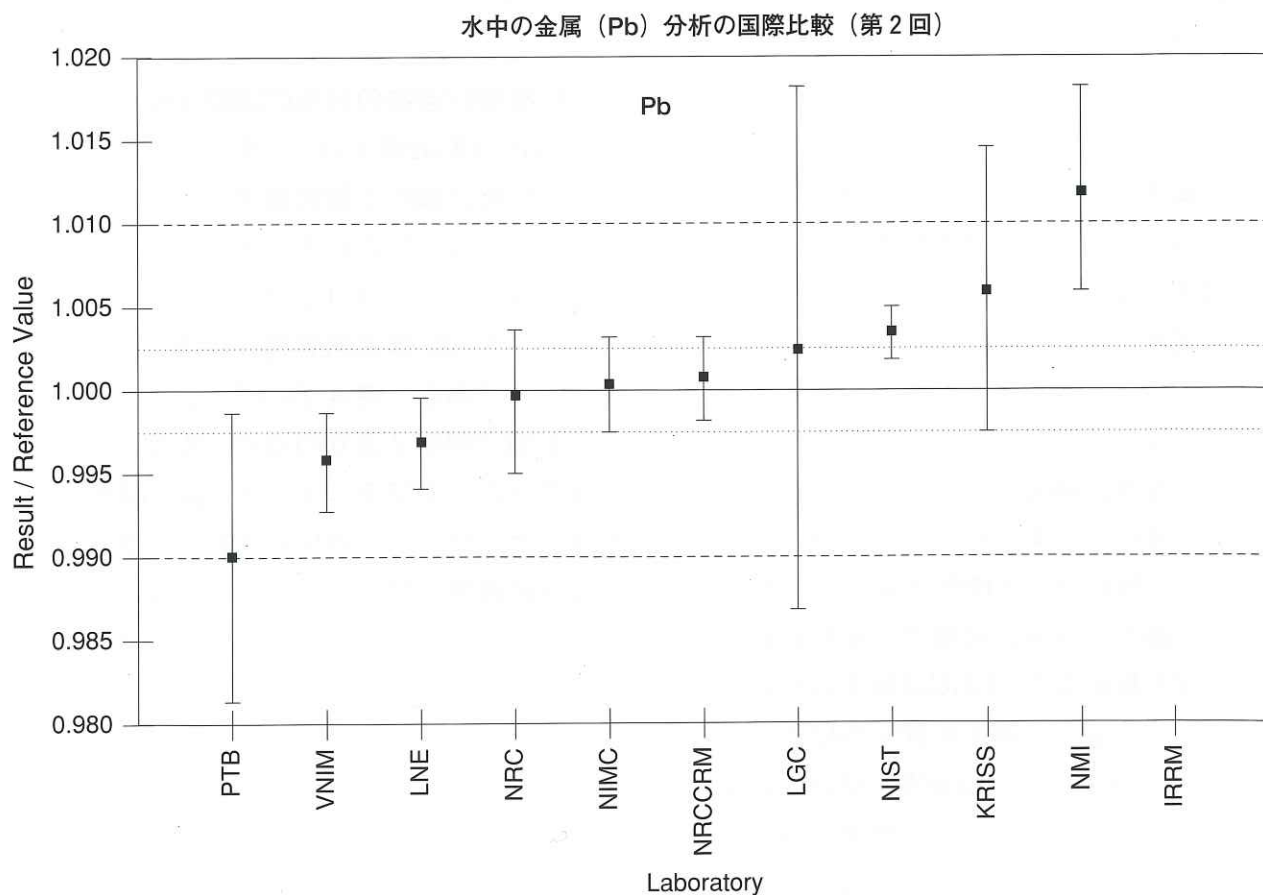
3.2 水中の鉛の国際比較：最終結果

Watters博士は、同位体希釈質量分析法による水中の鉛の定量に関する国際比較の結果を報告した。11の参加試験室すべてが、重量法を用いて調製した溶液の参照値(約 $0.05 \mu\text{mol/g}$)の1%以内に入る結果を提出した。この国際比較の参加国には鉛スパイク(濃縮同位体)とスパイク校正のための純粋の天然組成の鉛試料の両方が配付された。また、非常に詳細な実験用プロトコルが提供されていた。図2に今回の国際比較の結果を示す。第1回

目の国際比較は6元素を対象にし、分析標準の配布なしで行われた。その結果、目標とした範囲、すなわち1%から大きくはずれたデータを出した国が何件かあった。系を簡素化し、分析標準を共通化し、プロトコルを整備してやりなおした結果、すべての国のデータが目標の範囲内に入った、という訳である。特に物質研の提出したデータは、調製濃度に近くかつ不確かさも小さいという優れた結果であった。各国の不確かさの付け方は不統一であることが指摘されており、この図から各国の不確かさの比較はできない。

4. ガス分析に関するCIPM試験室間研究Ⅱ

Alink博士は、混合ガスの分析に関するCIPM研究Ⅱについて、1996年のCCQM会議で作られた中間報告の補足を行った。グループC混合物(窒素中のNO)、グループD混合物(窒素中の SO_2)、グループE混合物(天然ガス)の国際比較を行ったが、一部の試験室からの結果の提出が遅れているので最終レポートは



遅れている、と述べた。日本は常に優れたデータを期限内に提出しているという評判であった。

5. 新しい作業グループからの今後の活動のための提案

5.1 有機分析

有機分析作業グループの議長であるKing博士が今後の活動方針を述べた。2回目の国際比較を、IDMS(例えば低濃度や、油マトリックス中)によるpp'-DDEの定量を行おうという提案にはいろいろな意見があった。Watters博士は、アメリカでのDDTの使用は何年も前に中止されている。de Leer博士は、油中のpp'-DDEの定量はNMIでは正当化されない、などと述べ反対の意を表明した。他方、Richter博士は、最初の研究で得られた経験が無駄にしないためにpp'-DDEを用いた研究の継続を支持した。

5.2 無機分析

Watters博士はKey comparisonの案を2つ示した。1番目は水中の鉛の分析で得られた経験に基づき、貝組織のような、より複雑なマトリックス中の鉛を同位体希釈質量分析法で行う案、2番目は校正溶液の分析のための滴定や重量分析などといった一次標準測定法を用いる案である。

5.3 ガス分析

Alink博士がガス分析に関する提案を行った。4つの新しいグループの混合ガスに関するもので、以下の通りである。グループF、自動車ガス(CO, CO₂, C₂H₈)；グループG、ベンゼン、トルエン、キシレン系混合物；グループH、低い濃度(10⁻⁹レベル)における多成分炭化水素(HC)混合物；グループI、窒素または空気の中のエタノール系。グループGのガス等については、日本は標準ガスを持っていないので緊急に開発するか、国際比較に参加しないかの選択をせねばならない。

6 新しい対象, pH

今回はpHに関する権威として会議に招待されたKristensen博士が講演し、pH測定法には2通りのわずかに異なったスケール、すなわち「単一点」スケールと「多重点」スケールがあること、それに伴う現在の問題点について述べた。

7. トレーサビリティに関する議論

King博士は、1996年9月4-6日にオランダ Noordwijkerhoutで開かれた、トレーサビリティと物質質量測定のcomparabilityに関するCITAC/Eurachem共同ワークショップの報告書(CCQM資料97-4)を要約した。会議は27ヵ国から60人の代表が出席し、計量学者と認証団体の代表と分析化学者がうまく混ざっていた、という報告をした。また、Milton博士が作成した文書「モル、トレーサブルな測定のための骨組みに向かって提案されたステップ」および「同じ品質の標準、一次標準測定法における純度分析の役割」に関する議論を行った。たとえそれが広く物理的人工物の形で広められないとしても、純物質の量の一次標準の役割が認識されるべきであるということが強調された。

De Bievre教授はIMEP-6の結果、すなわち、天然水試料の元素分析に関する国際比較、の結果を簡潔に発表した。その結論は、精度の改良のためには多くの余地があって、自己宣言された「経験豊富」試験室は「経験非豊富」試験室より優れた結果を出すとは言えない、多くの試験室は結果の不確かさを極端に小さく見積り過ぎる、などと述べた。

8. 1996-2000年の期間の戦略文書

最初は簡単な系を扱った測定を行っているが、徐々に複雑な化合物、マトリックスを含む系、低濃度領域へと向かう方針であること等が提案された。

9. BIPM活動

Davis博士がBIPMの研究室における化学計量に関する研究計画の議論資料を提出した。

電量滴定と同位体希釈質量分析法のいずれの研究を行うのが適当かを検討するために、それぞれの利点と欠点について議論が行われた。

10. 次の会議の日程

次のCCQM会議は1998年2月16日の週(19~20日)が候補になった。

おわりに

第3回CCQM会議について特筆することは、従来のアカデミックな国際比較に加えて、相互承認を意識した、広い分野のKey Comparisonの問題が出現したことと、一次標準測定法の定義に注釈を付けたことである。また、従来からある5つの作業グループを再編して、有機分析、無機分析、ガス分析という3つの作業グループが形成された。会議後の動きで日本はすべての作業グループに入ることになったが、1997年10月現在、有機分析作業グループが次の国際比較として何が適当かというアンケートをとった程度で目立った活動の情報は入っていない。

かねてからBIPM発行の雑誌“Metrologia”に物質質量関連の特集号を刊行する計画があったが、それが34巻(1997)の第1号として実現した。その印刷が今回の会議前日に出来上がったそうである。これまでのCCQM会議に用いられた資料の一部がそのまま或いは体裁を整えて論文として掲載された。また、昨年Springer for Science社から発刊された新雑誌“Accreditation and Quality Assurance(省略名ACQUAL)”にもCCQM会議に用いられた資料がいくつか掲載されている。これはACQUALに投稿された論文がCCQM会議の資料として配布されたという方が正しいのかも知れない。この雑誌の編集長は、CCQM、ISO/REMCO、CITAC、IUPAC、IMEP等で活躍しているDe Bievre教授である。物質研の久保田正明所長も編集委員に加わっている。今後ともこれら2雑誌にCCQM関連の情報が掲載されると思われるので関係者は購読され

ることをお薦めする。

第3回CCQM会議の1ヶ月前に送付されてきた資料と、会議当日に配布されたものを合わせると約300ページになる。中には化学哲学と言えるような難解な資料も含まれている。質量や長さの諮問委員会活動は、メートル条約が締結された頃から始まっており、100年以上の歴史がある。それに比べてCCQM、物質質量諮問委員会の活動はやっと3年である。化学標準は、物理標準のように明快ではない。すなわち多くの性質の異なる物質を対象にせねばならないこと、純度100%のものが必ずしも得られないことが主な原因である。また、試料処理過程の汚染、マトリックス効果等の問題も化学計測におけるトレーサビリティを困難にしている。とにかく化学計測の国際的整合性を証明するために行うべきことが多すぎる。いかに少数の国際比較で済ませるかに知恵が必要である。



参考 研究機関省略記号

BIPM : Bureau International des Poids et Mesure

LNE : Bureau National de Metrologie,

Paris : Laboratoire National d'Essais(仏)

VNIIM : D. I. Mendelcyev Institute for Metrology(ロシア)

IRMM : Institute for Reference Materials and Measurements(ベルギー)

IUPAC : Internation Union of Pure and Applied Chemistry

KRISS : Korea Research Institute of Standards and Science(韓国)

LGC : Laboratory of the Government Chemist(英国)

NIMC : National Institute of Material and Chemical Research(日本)

NIST : National Institute of Standards and Technology(米国)

NPL : National Physical Laboratory(英国)

NRCCRM : National Research Centre for Certified

Reference Materials(中国)

NRC : National Research Council(カナダ)

NRLM : National Research Laboratory of Metrology(日本)

NMi : Nederlands Meetinstituut(オランダ)

PTB : Physikalisch-Technische Bundesanstalt(独)

SP : Swedish National Testing and Research Institute(スウェーデン)

東京都墨田区東向島4-1-1

(財)化学品検査協会内
標準物質協議会

TEL (03) 3614-1101

FAX (03) 3614-1109

(担当 山根)