

会 報

2002・3

第 37 号

Japan Association of Standard Substances

目 次

1. ご挨拶	1
2. 第2回 勉強会報告	2
3. 第7回物質質量諮問委員会 (CCQM) 会議及び各WG会議への 出席報告	4
4. 2001年秋のCCQM無機WG会議の報告	12
5. IRMM (Geel, Belgium) でのCCQM電気化学WG会議の報告	15
6. 財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所の移転	16

ご 挨 拶

独立行政法人 産業技術総合研究所
研究顧問 久保田 正明

去る6月29日の通常総会において当協議会の会長にご推挙いただきました。どうぞよろしくお願い致します。

前荒木会長並びに前福地副会長には永年にわたりご尽力いただき、そのお陰によりまして協議会は順調に発展して参りました。お二方に心より敬意を表するとともに、会員を代表して厚く御礼を申し上げます。

さて、これまで国や産業界、社会からの認識が必ずしも十分とは言えなかった標準物質関連活動も、近年の国際化の流れや環境問題の高まりとともに大きな変化をとげようとしています。とりわけ、ISO9000、ISO14000、GLPなどの普及により、信頼性保証の重要性が広く理解されるようになったことは、その背景として意義のあるものと思われます。これらの動きとも関連して、トレーサビリティ、コンパラビリティ、不

確かさといった概念が導入され、国際度量衡委員会を中心とする国際整合性確保への取り組みが年々活発化してきました。また、ISO/IEC17025にもとづく試験所及び校正機関の認定が分析・試験の信頼性を確保するうえで極めて重要な役割を果たしつつあります。こうした、一連の活動が標準物質なしでは成り立たないことは今更言うまでもありません。我が国においても、これまでの民間団体等による標準物質供給に加えて、1998年度から国の主導による計画的な標準物質の開発も行われるようになりました。知的基盤整備特別委員会の答申によれば、2010年までに累計で253種が供給される見込みであり、これによって我が国もようやく欧米並みの供給状況になるものと期待されます。

当協議会には、今後も国内外の変革に的確に対応し、標準物質に関する最新情報の収集と発

信を行うことが求められます。さらには、関連機関との連携にもとづいて、標準供給の円滑な推進に従来にも増して貢献することが必要と思われれます。はなはだ微力ではありますが、協議

会の一層の発展に尽くしたいと考えておりますので、会員皆様方のご協力、ご支援をよろしくお願い申し上げます。

第2回 勉強会報告

日本酸素（株） 君島 哲也
住友精化（株） 三澤 一朗

標準物質協議会では前年度から引き続き、年間事業の一環として、標準物質に関する勉強会を開催している。本年度は6月8日（金）13時から17時まで、通算第2回目となる勉強会を実施した。勉強会の希望テーマに関する会員アンケートで、第1回勉強会のテーマとなった「不確かさ」とともに、「標準物質開発状況」と「標準物質関連の研究センター」について知りたいとする要望が多かった。そこで今回は計量標準総合センターを会場に設定し、標準物質の開発状況を中心とする報告会と、計量標準総合センターの見学会の二部構成とした。

当日は梅雨入りして3日目であったが、参加者の日頃の行いが報われてか、雨に降られることもなく、新緑の映える勉強会日和となった。しかも、48名もの多数の参加が見られたのは、標準物質の業界が昨今の標準物質を取り囲む環境の変化を敏感に反応し、今後の動向に注意を向けつつあることを現わしたもののと思われた。

13時から15時までの報告会では、まず最初に今年度よりスタートした産業技術総合研究所（産総研）計測標準部門について、同部門の岡本氏より概要が説明された。引き続きCCQMの進捗および標準物質の開発状況の報告が各担当者よりあった。その後のショートブレイクではソフトドリンクがふるまわれ一息つくと、15時半から見学会が行われた。参加者は3つの小グループに分けられ、各実験室に備えられた最新の設備を間近にかつじっくり見学することができ、また各担当者よ

り十分な説明を受けることができた。

全体を通じて活発な質疑応答が見られ、大変熱気を帯びた有意義な勉強会であった。以下に報告および見学会内容の一端をご紹介します。

1. 報告会

1.1 産総研計測標準研究部門の概説

（講師）副部門長 岡本研作氏

今年度より独立行政法人として設立された産業技術総合研究所と、その中に組織化された計量標準総合センターの概要が紹介された。独立行政法人として期待される効果や、センター機能について約1時間にわたりわかりやすく説明された。要約すると、産総研は独立行政法人として自発的且つ弾力的に業績重視の予算および人事が運営されていくとのことで、産総研内には計量標準の研究業務を担当する産総研計測標準研究部門、計量教習を担当する計量研修センター、管理を担当する計量標準管理部および国際標準協力室の4部署が設けられ、4部署は計量標準総合センターとして連携し、計量標準に関わる業務を総合的に推進するとのことであった。参加者は組織の大きさや多岐にわたる活動目標の具体的な説明によって、我が国の計量標準の整備に対する確固たる姿勢を十分感じ取れたものと思われる。

1.2 CCQMの進捗状況

（講師）産総研 岡本研作氏、井原俊英氏、
加藤健次氏

岡本氏より計量標準総合センターの国際度量衡委員会／物質標準委員会（CCQM）との関わりについて説明があった後、有機標準物質と標準ガスに関して、それぞれ井原氏と加藤氏より国際比較の計画と結果が端的に説明された。これまでのところ、欧米指導で動いているとのコメントがあったが、近い将来、日本主導の国際比較が数多く実施されるようになることを期待したい。

1.3 標準物質の開発状況

（講師）産総研 加藤健次氏、日置昭治氏、井原俊英氏、高津章子氏、小島勇夫氏
標準ガス、無機標準液、有機標準物質、環境分析用組成標準物質、先端材料における標準物質の順に、各担当者より開発状況が報告された。各物質ともタイトなスケジュールのもとで、精力的な開発が進められていた。

説明の中で、少量多品種の標準物質を早期に供給する場合に、現状のトレーサビリティ体系で不十分なところがあるので、再構築を検討中であることが明らかになった。JCSSの在り方や計量標準総合センターによる認証標準物質の直接供給など、今後、産官で議論されていくことになるだろう。民である認定事業者の意見も反映されることを期待したい。

標準物質の開発に、分析および評価技術の開発は不可欠だが、今回、有機標準物質の純度測定手法として、オンラインLC-NMRと断熱型熱量計による凝固点降下法が紹介され、多くの参加者の興味を引いた。

また、海底の土砂などを原料とする環境分析用組成標準物質、GaAs/AlAs 超格子やSiO₂/Si 多層薄膜などの最先端材料に関する標準物質などの紹介があり、標準物質の対象分野がますます増大している様子がよくわかった。

2. 計量標準総合センターの見学

参加者は十数名ずつ3つのグループに分かれ、各フロアを見学した。各実験室では説明者が待機し、丁寧に説明していただいた。

各部屋とも、対象とする標準物質の試料調製や測定に影響する因子を極力減らすための工夫がなされていた。たとえば有機物質の試料調製と測定に用いる微量有機物質測定室は、壁をステンレス化し、接着剤などからの有機物蒸気の揮散を抑制したほか、活性炭で室内空気を精製するVOCフリークリーンルーム構造になっており、無機標準液の実験室は、恒温恒室の部屋やダストを除去するクリーンルームになっていた。

標準ガスの実験室には、最新の電子天秤2台（30kg、15kg用）とガス充填装置とターボ分子ポンプによる真空引き設備等が設置され、少量ではあるが、精度の高い国家標準ガスの製造が十分可能な状況にあった。また純物質中の不純物を測定するGC-MS、GC-FTIR、API-MSなど各種の最新の高感度ガス分析計を備えていた。

そのほか同位体希釈法での測定に用いるICP-MSや凝固点降下法に用いる断熱型熱量計が紹介された。断熱型熱量計は凝固点を13-300Kまで測定可能である。従って、これまで磁気式酸素純度計くらいしかガスの純度を直接測定する計器がなかったが、低沸点の有機ガス（液）の純度を直接測定する新たな装置が現れた点で大変興味深かった。

3. 結語

本勉強会は多数の会員の皆様のご参加をいただき、盛況うちに終了することができました。今後も皆様の変わらぬご支援とご協力を賜りますようお願い申し上げます。

最後に、本勉強会に多大なご支援をいただきました産総研各位と、本協議会の事務局に厚く御礼申し上げます。

第7回 物質標準委員会 (CCQM) 会議及び各WG会議への出席報告

独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準研究部門
倉橋正保、加藤健次、中村進、井原俊英

2001年4月4日～6日、国際度量衡局 (BIPM) において第7回CCQM会議 (本会議) が開かれた。無機分析、ガス分析、電気化学分析WGの各会議は本会議の前 (4月2～4日) に開かれた。これらの会議の概要を報告する。本会議には産業技術総合研究所 (AIST) の計測標準研究部門 (NMIJ) を代表して岡本研作、倉橋正保、野村明の3名が

参加した。無機分析WG会議には岡本、倉橋が、ガス分析WGには加藤健次が、電気化学WGには中村進が参加した。なお有機分析WGはこの時には開かれなかったが、この会議の直前 (3月13-14日) にNISTで開かれ、井原俊英、清水由隆が参加したのでその会議の様子も合わせて報告する。



図1



- | | | | |
|-------------------|-------------------|-----------------------|------------------|
| 1 M. Sargent | 14 W. Louw | 27 M. Plassa | 40 A. Nomura |
| 2 B. King | 15 S. Hart | 28 R. Kaarls | 41 R. Dybkaer |
| 3 L. Besley | 16 B. Milman | 29 J. McLaren | 42 K. Okamoto |
| 4 Y. Kustikov | 17 H.-P. Haerri | 30 H.-Y. So | 43 P. Taylor |
| 5 U. Örnemark | 18 G.L. Gilliland | 31 E.W.B. de Leer | 44 M. Seah |
| 6 R. Wielgosz | 19 E. Deák | 32 M. Máriássy | 45 W. Richter |
| 7 R.R. Greenberg | 20 C. Thomas | 33 F. Söqüt | 46 T. Catterick |
| 8 A. Squirrell | 21 M. Weber | 34 M. Grasserbauer | 47 M.J.T. Milton |
| 9 M.C. Walsh | 22 I. Papadakis | 35 Y. Mitani | 48 K. Carneiro |
| 10 A. Marschal | 23 T.J. Quinn | 36 M. Kurahashi | 49 P. Giacomo |
| 11 R. Sturgeon | 24 W.E. May | 37 M.T. López Esteban | 50 A. Zschunke |
| 12 L. Mackay | 25 P. De Bièvre | 38 P. Woods | 51 Yadong Yu |
| 13 W. Hasselbarth | 26 H.G. Semerjian | 39 W. Kozlowski | |

1. CCQM本会議の概要（倉橋正保）

CCQM本会議は4月4日午後～4月6日の2日半にわたって開かれた。BIPMに新しい建物（Pavillion du Mail）が建設されCCQMが初めてそこを使用することになった。出席者の写真と名簿を図1に示す。この記念写真には51名の参加者が写っている。CCQMの歴史の中でも最多であろう。CCQMメンバー国が複数の代表を送ったり、多くの国際機関からの代表を招待したり、非メンバー国からのオブザーバー参加者が増えたためである。議長のDr.R.Kaars、局長のDr.T.Quinnの挨拶に続き、書記としてNPLのDr.M.Miltonが指名された。前任者のNRCのDr.J.McLarenは、議事録をできるだけ早く各国の出席者に配付するように要望した。

MRAやAppendix B、Appendix Cデータベースの現状報告が行われた。Appendix CにCMC（校正測定能力）やCRM（認証標準物質）を記入するときの基準が話し合われた。CRMに関してはできるだけ多くの物質を載せカタログのようにしようという意見があれば、国際比較に直接関係したものだけにとどめるべきであるという意見もあった。最終的には後者に近い意見が採用された。CCQMが採用しているAppendix Cの様式を図2に示す。この図の上段はCMCに関する欄で下段はCRMに関する欄である。KCRV（基幹比較参照値）や基幹比較の結果を公表する際の指針、CCQMと他の計量機関（例えば

EUROMET）の共催による国際比較の妥当性等について議論があった。

次に、各WGからの報告があった。はじめに、NPLのDr.M.Seahが表面分析分野の国際比較の提案を行った。シリコン基板状の酸化膜の厚さを測る国際比較を行うことになり、NMIJも参加を表明した。引き続き、バイオテクノロジー計量学、有機分析、無機分析WGからの報告が行われた。バイオテクノロジー計量学分野をCCQMが扱うことを承認し、スピーディに活動しないと意味がない分野であることが認識された。LGCやNISTが幹事所になって早急に活動を始めることになった（DNA分析のパイロットスタディが提案されて承認されたが、NMIJは参加を見送った）。有機分析WG会議の報告はNISTのDr.Mayが、無機分析WGからの報告はLGCのDr.M.Sargentが、ガス分析WG会議はNMIJのDr.de Leerが、電気化学WGからの報告はPTBのDr.W.Richterが行った。これらの会議の報告は産総研からの出席者の報告（後述）がある。

基幹比較WGからの報告で、NISTのDr.H.Semerjianが全てのWGリーダーからもらった情報を元に、新たな基幹比較やパイロット研究を整理した。無機分析分野では、ワイン中のPbの基幹比較を行うに先立って、ワイン中のCuの分析をパイロット研究として行うこと、などが承認された。また、純物質の重要性、純物質の国際センターの必要性

図2 物質分野のAppendix Cの様式

Country	NMI or Designated Service Provider	NMI Service Identifier	Measurement Service Category No.	Measurement Service Category	Matrix	Measurand	Dissemination Range of Measurement Capability			Range of Expanded Uncertainties as Disseminated				
							From	To	Unit	From	To	Unit	Coverage factor	Level of confidence

Range of Certified Values in Reference Materials			Range of Expanded Uncertainties for Certified Value				Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Source of Traceability	Measurement Technique(s) Used	Link(s) to Appendix B (Key Comp. Name)	Comment(s) of Service Provider	CCQM Services Administration	
From	To	Unit	From	To	Unit	Coverage factor						Review Status	Review Comments

についても話し合われた。日本は世界的に有名な高純度鉄（東北大安彦教授）を持っている。NMIJは有機物質の高純度品を整備している。BAMもいくつかの金属の高純度品を整備している。CCQMはとりあえずこの種の情報を収集することになった。このほか、天然同位体比の測定、次回のCCQMシンポジウムの構想、国際臨床化学連合（IFCC）との共同作業、地球環境測定分野のトレーサビリティ、BIPMの化学部門の研究計画などの話題について手短かに議論された。次回の会議日程は4月15日～20日の週に設定された。予定していた5時を多少過ぎて会議は閉会した。

2. 無機分析WG会議の概要（倉橋正保）

この会議は4月2日9時30分から4月4日13時の2日半をかけて行われたが、その一部は参加者限定であったり、自由参加のフォーラム形式のものが含まれる。

2.1 参加者限定の会議

4月2日の午前中は、昨年末に報告を終了した基幹比較CCQM-K13「底質中のPbとCd」のKCRV（基幹比較参照値）を決定するために、パイロットラボとなったIRMMのDr.I.Papadakisが、基幹比較に参加して結果を提出した機関のみを招集した会議であった。物質研（現NMIJ）は、パイロットには参加せずに直接基幹比較に参加して、同位体希釈質量分析法による分析値を報告していたので、本会議に参加した。Dr.Papadakisから結果の報告があり、KCRV（基幹比較参照値）の決め方について検討を行い、CCQM-K13に関しては中央値（メジアン）を採用することとした。不確かさの見積もり方についても議論が行われ、分解操作の不確かさをさらに検討する必要がある。NIMCの分析値はすべての参加国の平均値付近にあり大変良い結果であった。

2.2 純物質・校正用標準液関連の国際比較

午後には、純物質・校正用標準液関連の国際比較についての検討が行われた。なお、こ

のセッションは電気化学分析WGと共同で行われた。最初に、EMPAのDr.H.Felberが既に終了した国際基幹比較、CCQM-K8（校正用金属標準液）のDraft Bレポートについて報告した。いくつかのコメントに対して、いくつかの修正を行うことが承認された。次に、進行中の国際比較の議論が行われた。CCQM-P19（HClの分析）はNISTのDr.K.Pratt、CCQM-P30（陰イオン溶液の分析）はEMPAのDr.M.Weberが説明した。さらにNISTのDr.Prattは物質量の濃度を表すための新しい記号を提案した。この日の最後の話題はCCQMの枠組みから派生した新しい国際比較についての議論であった。Dr.Pratt、SMUのDr.M.Máriássyらが電気化学WGからの要望として、HClやKHP（フタル酸水素カリウム）の分析を無機分析WGが取りあげて欲しいと述べた。

2.3 マトリックス系の国際比較

4月3日の午前中はマトリックス系の国際比較に関する議論が行われた。まずIRMMのDr.Papadakisが前日参加者限定の会議で議論したばかりのCCQM-K13についてWGメンバー全員に報告した。引き続きNISTのDr.B.GreenbergがCCQM-P11（魚介中の砒素）、IRMMのDr.PapadakisがCCQM-P12（ワイン中のPb）、LGCのDr.B.FairmanがCCQM-P13（食品溶液中の金属）、SPのDr.U.OrnemarkがCCQM-P14（血清中のCa）、LGCのDr.FairmanとNRCのDr.McLarenがCCQM-P18（底質中のトリブチルすず）の進捗状況を報告した。NMIJが提出したCCQM-P12（ワイン中のPb）の結果は、各国の平均値に近く、優れた結果であった。

午後のセッションでNMIJの倉橋がCCQM-P25（金属中の微量元素）の進捗状況報告を行った。昨年4月のCCQM会議では高純度鉄中の超微量不純物（サブppmオーダー）の国際比較を提案し、アンケートをとるなど各国から意見を求めた。その結果、パイロットラボを含めても参加を表明した機関は6機関だけであった。分析対象元素の濃度レベルが

低すぎるという意見が聞こえてきた。そこでNIST（共同パイロット）のDr.J.Fassettと相談し、今回は鉄鋼中の微量成分（サブ%オーダー）をテーマにすることを提案した。BAMのDr.R.Matschatはこれと類似の提案を準備していたが、余りに近い内容であったので後になって取り下げた。無機分析分野で活発に活動している国の代表にCCQM-P25への参加を呼びかけたところ、他の国際比較に忙しく手が回らないと答えた国もあった。国立標準研究所が鉄鋼標準物質を整備している国は非常に少ない。国立標準研究所にその分野の計測機能がない場合には、別の機関を指名するのがルールになっている。一部の国からはそのような参加を考えているという返事もらった。

IRMMのDr.PapadakisがCCQM-P26（オイル中のS）及びCCQM-P29（米中のCd）の予定を述べた。さらにリーダーのDr.Sargentは新たな国際比較の提案を受け付けた。BAMは鉄鋼中のSi等の分析を提案した。一般的問題や将来構想としては、CCQM国際比較の枠組みへの追加項目、結果の公表の指針、Appendix C、次回のWG会議の予定等について話し合った。

2.3 IDMSフォーラム

4月4日の午前中はインフォーマルなIDMSフォーラムが開かれた。第1部はCCQM-K13のための分析に用いた方法の比較であった。IRMM、NRC、NISTが用いた前処理方法を含むIDMS法が紹介された。第2部はIDMSの一般的問題が取りあげられた。有機金属への適用例、不確かさ評価のプログラム等についての発表があった。

3. ガス分析WG会議の概要（加藤健次）

この会議は4月2～3日の2日間にかけて行われた。

3.1 CCQM-K4 Draft-B 大気希釈エタノール標準ガスの基幹比較

フランス（BNM-LNE）、ハンガリー（OMH）、中国（NRCCRM）、アメリカ（NIST）、

オランダ（NMI）、ロシア（VNIIM）、日本（NRLM/CERI）の7ヶ国が参加した基幹比較であり、英国（NPL）がパイロットラボをつとめた。結果は、大きくはずれたところが2カ所あったが、その他は、ほぼ不確かさの範囲において一致した結果を得た。

3.2 CCQM-K7 Draft-A 室素希釈BTXE標準ガス（50～100ppb）

この基幹比較の報告は、まだドラフトである。CCQM-K7は、大気中の微量の揮発性有機化合物であるベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、エチルベンゼンの濃度を測定するための標準ガス（BTXE、およそ50ppb）であり、米国NISTがパイロットとなり、日本からは物質研（現産総研）及び化学物質評価研究機構（CERI）が参加した。日本は輸送上の問題により、本体の国際比較に間に合わなくなったため不参加となったが、輸送上の問題であるということで、本体の比較とは別に日米二国間比較を行うこととなった。今回のNISTからの報告では、本体の比較とあわせて、日米の2国間比較の結果も報告され、両者をまとめて報告書として扱うことがWGで承認された。

3.3 APMP-QMK3 自動車排ガス測定用標準ガス

アジア太平洋地域での地域比較であり、韓国（KRIS）がパイロットラボを行った。この比較は、日本での税関手続きの遅れから日本のデータが出ておらず、日本のデータ待ちの状態である。11月にAPMP会議でドラフトBを提出予定である。

3.4 APMP-QMK4 空気希釈エタノール標準ガス

この比較のとりまとめの担当は、従来の経緯より計量研であったが、今回から標準ガス関連の担当となった物質研（現産総研加藤）が結果の報告を行った。既に提出してあったドラフトAをもとに説明を行った。APMP-QMK4は、日本がパイロットラボをつとめた、アジア太平洋地域（APMP）での地

域比較である。参加国は、台湾、韓国、シリア、日本、南アフリカの5カ国であり、空気中のエタノール濃度測定用の標準ガスに関する国際比較である。各国の測定法、基準としたガス、測定結果の概要について報告を行った。シリアの参加はスタディーである。各国の測定結果は、それぞれの不確かさの範囲内で一致したが、若干低い値を報告したところも1カ所あった。

翌日のミニシンポジウムでは、韓国(KRISS)より、今回のAPMP-QM4(エタノール/空気)での結果の参照値との違いの原因を、容器内壁への吸着・原料エタノールの純度の問題としていることの詳細について報告があった。この報告に関しては、測定法について多数の質問があった。

3.5 CCQM-K22 窒素希釈VOCに関する基幹比較

2002～2003年に日本がパイロットラボを勤める予定の基幹比較である。成分は、窒素希釈で、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 3-ブタジェン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマの9成分の予定であり、それぞれの濃度範囲は約100ppbであるが、アクリロニトリルについては、多成分混合での安定性についてまだ確認が得られていないことなどから、成分として加えるかどうかについて検討中であることを報告した。

4. 電気化学分析WG会議の概要(中村進)

この会議は4月2日に行われた。午後は無機分析WGと合同の会議である。

4.1 pH測定関連

PTBのMs.P.Spitzerより国際比較(CCQM-K9)の結果(Draft B)が提示された、この中で、各国で最も不確かさの大きかった項目は、銀/塩化銀電極の電位であり、この電位を与えている塩酸の濃度の不確かさがその原因であることが、解析の結果判明した。また、この不確かさの値を決定させるのは、internal

uncertaintyではなく、external uncertaintyにすべきであるとの主張がSMUのDr.M.Máriássyからあった。このことについて、賛成と時期尚早との意見に別れたため、議長裁量で今年はinternal uncertaintyとすることとし、なるべく早い時期にexternal uncertainty表示とすることで合意した。なお、レポートを各委員にE-mailで送付し、全委員確認の後正式なDraft Bとすることとした。

4.2 電気伝導度測定関連

CCQM-P22として、早急に試料を送付し、2001年4月末までに測定データをパイロットラボのDFMにもどし、7月末までにレポートを書くことで合意した。日本や韓国など、アジア各国では電気伝導度の測定体制がこの時期までには整わないので、不参加とした。

5. 有機分析WG会議の概要(井原俊英)

2001年3月13-14日、NISTのACSLにおいて開かれた。Dr.SmerjianがACSLの概要説明を行い、Dr.Mayが進行役を担当した。Kaarls CCQM議長も出席し開会の挨拶をした。研究室見学を含む2日間のWG会議であった。主な参加機関は、BAM, BNM-LNE, CIPM, IRMM, KRISS, LGC, NARL, NIMC(現NMIJ), NIST, NRC, PTB, VNIM, 他にオブザーバーとしてCENAM等SIMの標準研究所数機関が参加した。日本からは、井原俊英、清水由隆が参加した。主な議題は、実施された国際比較、今後の国際比較、MRA Appendix Cに関する協議であった。

5.1 実施された国際比較

・CCQM-K5(魚油中のDDEの定量、幹事機関LGC)

本国際比較は昨年度実施されたものであり(参加機関10機関)、今回Draft B reportの配付があった。pilot studyに参加していないNARLと前回のWGで前処理に問題のあることが指摘されたVNIIMを除いた8機関の平均値とその標準偏差からKCRVを求めており、各機関の偏差も示された。本内容で異議がなければkey comparison final reportが公表

される。

- ・ CCQM-K6 (血清中のコレステロールの定量、幹事機関NIST)

本国際比較も昨年度実施されたものであり(参加機関7機関)、今回Draft B reportの配付があった。K5と同様、pilot studyに参加していないNARLを除いた6機関の平均値とその標準偏差からKCRVを求めており、各機関の偏差も示された。本内容で異議がなければkey comparison final reportが公表される。

なお、幹事機関(NIST)のWelch博士に、我が国はNIMCで参加したが実際はHECTEF(福祉・医療技術振興会)のCMCであることを説明し、Appendix Bの記載上何か問題点があるかとの質問をしたが、難しい問題であるので、とりあえずその詳細をmail等で知らせてほしいとの回答があった。

- ・ CCQM-K21 (魚油中のDDTの定量、幹事機関LGC)

本国際比較は今年度実施されたものであり、今回、速報版の配付があったが、幹事機関であるLGCの解説後にすぐに回収された。昨年度行われたpilot studyと比べて1/10以上低い濃度(74ppb及び165ppbの2濃度)であり、前回ほどの一致は見られなかったものの概ね問題ない結果であった。

- ・ CCQM-P8, P9 (血清中のグルコース、クレアチニン、幹事機関NIST)

本国際比較は今年度実施されたものであるが、P8はKRISS, NIST, PTBの3機関、P9はそれにDGKCとLGCを加えた5機関で行われ、我が国はいずれも参加しなかった。測定法に関しては各機関に任されていたが、P8に関しては全ての機関がID-GC/MSを用い、P9に関しては4機関がID-GC/MSを用いた(LGCのみID-LC/MS)。

- ・ CCQM-P10.2 (魚油中の γ -ヘキサクロロシクロヘキサン、幹事機関LGC)

本国際比較は昨年度の再試験として実施されたものである。前回、約11 ppbと濃度が低すぎてRSD57%と結果がばらついた低濃度試料に関しては、濃度が約74 ppbとなったこと

もあり、概ね良好な一致が見られた(RSD 3.7%)。また、高濃度試料についても約4.8ppmから約210 ppbになったにもかかわらず、RSD 2.6%から1.8 %と前回より向上が見られた。

- ・ CCQM-P17 (堆積物中のPCBの定量、幹事機関NIST/NRC)

本国際比較はNISTとNRCが幹事機関となり、今年度実施された。当機関を含め11機関が参加を表明したが、結果報告は9機関からであった。4種類のPCBが測定対象とされ、その濃度範囲は約15~61 ppbであった。プロトコルは特に無く各機関に任されていたが、前処理に関しては6機関が高速溶媒抽出法を用いていた。測定に関しては各異性体を個別に定量する必要があるため8機関がID-GC/MSを用いていたが(CENAMはGC-ECD)、意外にも半数以上の機関で四重極型のMSが使われていた。測定結果は、標準偏差としてほぼ5 %以内(PCB170は15ppbと低濃度のためやや悪い)と概ね良好であったため、基幹比較へと進めることになった。なお、乾燥後の重量をベースに定量を行うことになっていたが、各機関の水分の見積もり方に差があり水分値として0.7~2.7%とやや差がある点が問題として取り上げられた。

- ・ CCQM-P27 (尿中のLSD、幹事機関LGC)

本国際比較は今年度K21およびP10.2と同時に実施されたはずであるが、参加機関がLGCおよびNISTのみであり、特に結果報告もなかったため、どこまで完了しているか明確ではない。なお、基幹比較へと移行するにあたり、参加機関を募ったところBAMが参加を表明した。3機関では基幹比較として少なすぎるとの懸念がいだかれたが、Kaarls CCQM議長から問題ないとの回答があった。

5.2 今後の国際比較

既に進行中のものとしてCCQM-P18(堆積物中のトリブチル錫)があり、McLaren博士(NRC)から進捗状況の説明があった。また、CCQM-P20(有機物の純度評価)が計画中であるが、Mackay博士(NARL)からトリブ

チル錫、キシレン、DDEを予定しているとの説明があり、参加機関を募ったのでNMIJも参加を表明した。今後の国際比較についても議論が行われ、血清中のタンパク質、粉ミルク中のダイオキシン、ビタミンなど様々な意見が出された。BAMから水中のエタノールの定量について提案があり、単純な系であるが故に色々な定量法が考えられ面白そうだということでNMIJを含め参加しても良いという機関が多かった。

また、CCQM国際比較のフォーマットが配布され、今後はこれに沿って国際比較の進行状況を整理していきたい旨の説明があった。積極的に国際比較を提案し、できれば自国で幹事機関をやってほしいとのコメントも付け加えられた。

5.3 MRA Appendix Cに関する協議

Appendix Cに関しては現在、各RMOにおいてレビューが行われているが、記入の仕方に統一がとれていない箇所もあり、現在のフォーマットについての要改善点や不明点などに関して解説と議論が行われた。例えば、濃度範囲のfromとtoに対応して不確かさにも同様の欄があるが、高濃度の方がより不確かさが小さい場合（一般にこの場合が多い）、混乱する可能性があるという指摘があった。また、source of traceabilityにはトレーサビリティ上、最上位のNMIを記入するということが解説された。

5.4 閉会

一通りの議題が終わった後、議事進行をされたMay博士（NIST）が、有機WG会議に関して今後期待したいことや会議の感想などについて出席者全員に意見を求めた。その中で最も多かった意見は、各国際比較等について手法や不確かさの要因などもう少しつっこんだ議論をしたいということであったが、ワークショップやシンポジウムなどを開催していきたいとの回答があった。議題が多かったこともあるが、予定の12:00をかなり超過した16:15に閉会した。

6. おわりに

最近のWG会議には国際比較を担当した実務者が参加して活発な議論が行われる。今回の会議は産総研が発足したばかりの時期で、一部のスタッフは物質研の建物から標準物質センターへの引越時期であったこと、年度始めであったこと等の理由で、本来なら参加すべき人も参加できなかった。このところCCQM本会議の直前にWG会議が開かれることは恒例になったが、各WGは多くの国際比較をかかえ、WG会議だけで2～3日が必要とリーダーは言っている。次回の会議の前にワークショップを開く予定になっているが、そうするとWG会議、本会議、ワークショップの全てを足すと5日間では収まらない。現に第8回CCQM会議の前にトレーサビリティに関するワークショップが開かれる予定で、一部のWG会議は日曜日をも利用して開かれる予定である。すべての会議に出席する人は長期滞在せねばならない。

第6回CCQM会議の報告を本誌に寄稿する機会を逸してしまったが、2000年7月に、物質工学工業技術研究所において関係者に通知して開かれた形で報告会を開催した。その時には、CCQM創設のための準備を行ったAd hoc WG会議の様子を含む、第1回から第5回CCQM会議の概要説明と第6回CCQM会議の報告が行われた。このときの会議資料はまもなく公開されるNMIJのhome pageの適切な場所に掲載する予定である。なお、製品評価技術基盤機構（NITE）が管理している標準物質総合情報システム（RMinfo）の中にも過去の会議の報告が載っているので合わせて参考にしていただきたい。各Web Siteは次の通りである。

NMIJ：<http://www.nmij.jp/>

RMinfo：<http://www.rminfo.nite.go.jp/>
本原稿において用いた省略記号のスペル（研究機関には国名を付記）を表1に示す。

表1

ACSL/NIST	Advanced Chemical Science Laboratory/NIST
AIST	National Institute of Advanced Industrial Science & Technology(Japan)
APMP	Asia/Pacific Metrology Programme
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Federal Institute for Materials Research and Testing) (Germany)
BIPM	Bureau International des Poids et Mesure
BNM-LNE	Bureau National de Métrologie - Laboratoire National d'Essais(France)
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (Consultative Committee for Amount of Substance)
CENAM	Centro Nacional de Metrologia(Mexico)
CERI	Chemicals Evaluation and Research Institute , Japan
CIPM	Comité International des Poids et Mesures
CMC	Calibration and Measurement Capability
CRM	Certified Reference Materials
DFM	Danish Institute of Fundamental Metrology(Denmark)
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research(Switzerland))
EUROMET	European Collaboration in Measurement Standards
HECTEF	Health Care Technology Foundation(Japan)
IDMS	Isotope Dilution Mass Spectrometry
IFCC	International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements, European Commission
KCRV	Key Comparison Reference Value
KRISS	Korea Research Institute of Standards and Science(Rep. of Korea)
LGC	Laboratory of the Government Chemist(United Kingdom)
MRA	Mutual Recognition Arrangement
NARL	National Analytical Reference Laboratory(Australia)
NIMC	National Institute of Materials and Chemical Research(Japan)
NIST	National Institute of Standards and Technology(United States)
NMI	Nederlands Meetinstituut(The Netherlands)
NMIJ	National Metrology Institute of Japan(Japan)
NPL	National Physical Laboratory(United Kingdom)
NRC	National Research Council of Canada(Canada)
NRCCRM	National Research Center for Certified Reference Materials(China)
NRLM	National Research Laboratory of Metrology(Japan)
OMH	Országos Mérésügyi Hivatal(National Office of Measures) (Hungary)
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt(Germany)
RMO	Regional Metrology Organization
SIM	Sistema Interamericano de Metrologia
SMU	Slovak Institute of Metrology(Slovakia)
SP	Swedish National Testing and Research Institute(Sweden)
VNIIM	D.I. Mendeléev Institute for Metrology of Gosstandart of Russia(Russian Fed.)

2001年秋のCCQM無機WG会議の報告

独立行政法人産業技術総合研究所
日置 昭治

(1) はじめに

CCQM無機ワーキンググループ会議が、ベルギーのIRMM（欧州共同体共同研究センターの標準物質計測研究所）において、2001年10月22日、23日の2日間にわたって開催された。日本の独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター（NMIJ）からは、筆者の他、稲垣和三が参加した。時期的には2001年9月11日の米国でのテロ事件の直後で、会議の参加への影響の出た人もいた。私は、予定していた航空会社の破綻によって、直前にフライト変更という影響を受けた。以下、会議のあらましを報告する。参加者の到着が遅れたりした関係で、議事進行は予定の順番通りではなかったが、議題の順に沿って概略を示す。

なお、IRMMは、ベルギーの首都ブラッセルから北東へ100 kmほどのところに位置しており、ブラッセル空港とホテルあるいはIRMMの間はIRMMの用意したバス等での移動であった。IRMMでは放射性物質を扱っている関係もあってセキュリティチェックはとても厳格なものであった。構内への入り口では事前に登録してあるパスポート番号を確認した上で、パスポートを帰るまで預ける仕組みであり、会議の参加者全員が手続きを終えるのに毎回15～20分かかったと記憶している。

(2) 基幹比較およびパイロット研究の進捗状況

CCQM-K8（4つの元素標準液の分析）はNIMC（現NMIJ）も参加したもので、主たるパイロット研究所のEMPA（スイス）からの参加がなかったこともあって、結果報告に関する進捗はなかった。ドラフトBは既に提出されているが、BIPM（国際度量衡局）のデータベース上への結果の掲載が遅れている理由は不明である。

CCQM-K13（底質中のCdとPb）はNMIJも参加したもので、ドラフトBが近々ワーキンググループの座長へ提出され、BIPMのウェブサイト（<http://www.bipm.fr/>）とMetrologiaで公表される見込みである。

CCQM-P11（魚・甲殻類中のAs）はNMIJも参加したもので測定が終了した。偏差の多少大きいLGC（英国）を除くと結果の拡がり（標準偏差）が1.7%、範囲が5.4%であった。不確かさは1～8%であった。一般試験所の報告の典型的な値の拡がりは1～4桁大きいので、今回の結果はパイロット研究ではあるもののIDMS法（同位体希釈質量分析法）ではない方法によるNMI（国家計量標準研究所）間の結果として論文にまとめる価値が認められた。NIST（米国）はパイロット研究に続く基幹比較の提案を次の会議に向けて準備可能である。

CCQM-P13（食品分解物中の金属）は、会議の前に参加募集がなされたところで、十分な数の参加国があればすぐに試料が配布され、次の会議に報告が間に合うかもしれない。対象元素はCa、Cu、Cdである。典型的な食品の組成となるように合成したマトリックスが用いられるが、この研究からはより広範な試料に関係する知識が得られると期待される。なお、完全に分解されることを想定して、有機物は加えられていない。

CCQM-P14（血清中のCa）はIRMMとSP（スウェーデン）がパイロット研究所で、ちょうど報告の締め切りを過ぎたところであったが、関心を示した11研究所中の9研究所から結果が報告されている。1つの結果がバイアスを示したので、結果の確認を求められた。目標の不確かさである2%は達成されているので、基幹比較へ進むのが適当で、IRMMは次の会議で公式の提案をすることになる。

CCQM-P18（底質中のトリブチルすず）は

NRC（カナダ）がパイロット研究所で、NMIJを含む10のNMIが4の専門機関とともに参加した。報告締め切りは2001年11月25日であるが、会議時点で12の結果が届いている。外部校正を行った1所を除きIDMS法が採用されている。詳細な報告は次の会議で用意されるはずである。適切な同位体スパイクを各自で用意しにくい点が問題であるが、現状では致し方ない。昼休み中にこのパイロット研究への参加者を集めて小ミーティングが行われ追加の技術的討議が行われた。次は基幹比較へ進むことになると思われる。なお、CCQM-P20a（トリブチルすずの純度分析）が進行中であるが、結果は2001年11月の有機ワーキンググループ会議で報告される。ただし、使われているトリブチルすずはCCQM-P18で提供された分析用標準とは異なるものである。

CCQM-P25（鉄鋼中の微量元素）は、当初の鉄鋼中の微量元素から変更されたもので、NMIJ、NIST、BAM（ドイツ）の3所が共同でパイロット研究所を務めるものであるが、NISTの担当者は参加しなかった。前日にBAMと追加協議をした上で、NMIJから報告を行った。NMIではない試験所の参加も求めているが、NMIの代わりに参加する場合を除いて、NMIではない試験所の結果はCCQM-P25の枠外でまとめられることになる。分析対象は0.1から1%レベルのCr、Mo、Ni、Mnである。分析方法は自由であるが、十分なトレーサビリティが求められる。参加登録の期限は2001年12月半ばであるが、パイロット研究所間の調整の進捗状況によっては延期することも予想された（実際に2002年2月末まで延期された）。

CCQM-P26（ディーゼル燃料中のS）は、EUROMETのプロジェクトでも使われる高濃度水準と低濃度水準の2試料が対象で、関心を示した7研究所のうち4研究所から結果が報告されている。全てIDMS法が採用された。もっと多くの研究所の参加が望ましいということである。研究所間での分析結果の違いがあるので、CCQM-P26の中で共通に測定されたCRMの結果を比較する必要があるかもしれない。参加機

関の間でさらに議論をする必要があるし、基幹比較へ進む前に、別のパイロット研究が必要かもしれない。別のパイロット研究を行う場合には、比較用試料の他に標準あるいは分解試料が追加されて、分析の色々な段階を参加機関の間で比べられるように計画されるかもしれない。

CCQM-P33（シリコン中のB）については、関心を示した機関はなかった。低濃度レベルであり、IDMS法ではAr⁺の強い干渉が懸念される。次の会議では、さらなる研究結果が示され、より公式の参加募集は2002年7月以降になる見込みである。

CCQM-P34（アルミニウム合金中の成分）はBAMの提案で、4研究所が参加への関心を示した。関連の産業界では同等性に関する問題があることが認識されている。目標値は数%の量である。スケジュールはまだ明示されておらず、BAMはもっと多くの機関の参加を促すためにさらなる提案を作成すると思われる。NMIではない試験所も参加が可能である。座長とCCQM議長からは、NISTへの強い参加要請があった。

CCQM-K24（米中のCd）とCCQM-P29（米中のCdとZn）は、基幹比較部分に参加を希望する機関は2001年11月30日の報告期限の前に正式に登録する必要がある。会議時点でNMIJを含む8機関が基幹比較に登録していて、15機関がパイロット研究に登録している。同じ試料が基幹比較とパイロット研究に使われることから一部混乱が起きているかもしれないので、各研究所は確認してほしいとのことであった。なお、同じ試料がAPMP、EUROMETおよびIMEPのプロジェクトでも同時に使われるとのことである。

（3）今後の基幹比較およびパイロット研究など

CCQM無機ワーキンググループにおけるその他の比較のリストが示されたが、どの研究所からも追加の提案はなかった。もしもある研究所がある材料を調製し認証しようとするならば、それは基幹比較やパイロット研究の候補試料になる可能性があるということが、改めて注

意喚起された。

セメントの分析に関する提案は書き直される必要があるかもしれない。貴金属とオイル中の摩耗金属に関する提案は出されなかった。

BIPMデータベース（および基幹比較の報告書）に含まれる同等性の程度についての巨大な表が必要かどうかについての議論がなされた。式がこの表の代わりになるかもしれないし、必要な時に同等性の程度を計算するための様式を与えておいても良いかもしれない。MRAは同等性の状態を示すべきだと述べているが、大きな表としてデータベース上に置かれる必要はないかもしれない。CCQM議長のDr. Kaarlsは、ウェブ上のデータベースをどんな人が見ているか、どんな情報を求めているかを調べるべきであると述べた。

ここまでの第一日目の会議内容で、その後IRMM内の実験室、試料調製室のガイドツアーが2グループに分かれて実施された。夜のディナーの席上、Dr. Kaarlsから、CCQMは物質質量諮問委員会という名称から化学計量に関する委員会名に変更される運びであることが披露された。ただし、名称が変わってもCCQMという呼び名は残ることになりそうである。

第二日目の会議は、並行して開催されていたCCQM電気化学分析ワーキンググループと合同で開催され、引き続き残りの議題について進められた。

CCQM-P19（HClの定量）は、最終報告がほぼ準備できているが、NRCCRM（中国）の参加者と連絡が取れなくて最終的にまとめられないままであった。フォローアップとして予定されているCCQM-P19.1を適切に実施するために、質問状が参加機関へ送られる予定である。パイロット研究所のNISTはCCQM-P19で経験した試料の容器材質等の問題に関して検討を行う予定である。CCQM-P19の時にNIMC（現NMIJ）から指摘した硝酸イオンの混入の問題については、事前に確認するとのことである。

CCQM-P32（溶液中の陰イオン）は、ほぼ予定通りであり、NMIJを含む9研究所が参加に関心を示した（ただしBAMは塩化物イオンの

み）。試料は2001年10月末までに送付されるはずであり、結果は当初の予定より1ヶ月遅らせて2002年1月末までに報告することになった。次回の会議にドラフトAが提出される予定である。なお、この内容はパイロット研究所のEMPAから送られてきた資料を使って座長が代わりに説明したものである。

CCQM-P36（フタル酸水素カリウムの分析）はSMU（スロバキア）とNISTがパイロット研究所である。NISTのpH標準物質を使用可能であるが、まだ均一性が試験される必要がある。試料は次回の会議の後に送付可能で、結果は2002年6月に報告することになる。参加登録の期限は2001年12月末である。会議時点でNMIJを含む9研究所が参加を表明した。

IRMMはINTEC（チリ）と共同で、IMEP国際比較で使われる予定でありCRMの候補でもあるワインを調製中である。これは基幹比較としてのPbの分析のために使うことが可能であるし、また並行してCuとCdの分析をパイロット研究として行うことも可能である。Hgもワイン中の規制元素として測定すべき対象であるが、検討中の試料では濃度が低過ぎる。IRMMは次回の会議のために提案を準備する予定である。

IRMMは自動車触媒中の貴金属の分析用に使用可能な試料を持っている。その情報は次回の会議で提出される。

NISTのDr. Fassettは、会議には参加しなかったが資料を提出していて、全てのNMIがCMC（校正および測定的能力）として申告する校正用標準液の調製能力を評価するために、CCQM-K8のフォローアップを行うべきであることを示唆した。より分析が困難なHg、Rh、Ti、Ndのような元素が分析対象として選ばれるべきであるとの意見である。それと並行して、金属の純度を扱うパイロット研究が、おそらく少数の研究所の間で実施可能であろうとのことである。次回の会議でさらに議論される予定である。なお、CCQM-K8のようなやり方の他に、各参加機関が調製した標準液をパイロット研究所がまとめて測定するやり方もあるという提案もあった。

(4) MRAのCMCおよびBIPMデータベースについてなど

2001年4月のBIPMでの会議の結果に基づいて、MRA（国際相互承認協定）アペンディックスCの化学分野の様式に6つのカラムが追加された。CAS番号については書けなければ空欄で良いとのことであった。全てのNMIは現存のCMCを新しい形式に変換して、2002年1月15日までに提出しなければならない。ウェブ上のデータベースへの掲載は6～8週間かかるはずである。

ガスに関するデータは既にウェブ上で利用可能である。誰がなぜガスのデータベースを見ているかの情報がおそらく掲載から6ヶ月後に集まるであろうとのことである。ウェブ上でデータベースを利用できることの宣伝・周知がもつとされる予定である。

CCQM無機ワーキンググループの会議をより技術中心のものにするために質問が出された。問題は、会議の全ての参加者がいくつかの研究にのみ関心がある場合が時々あるということである。結局のところ、研究への参加者間での電話会議を組織して、関心のあるグループ内

でより詳細に技術的な問題を議論するという方法が1つの可能性のあるやり方であるという方向性が出された。引き続き議論されるものと思われる。

(5) 終わりに

次回のCCQM無機ワーキンググループ会議は、次回のCCQM本会議前の2002年4月15日に、1日のみであるが夕方遅くまで時間を使ってパリのBIPMで開催される予定である。4月16日、17日には、NMIによる測定トレーサビリティの伝達に関するワークショップがある。なお、CCQMの本会議は18日、19日に開催される予定である。また、4月12日にはCMCに関するRMOの地域間会議がある予定である。

2002年4月に続く秋のCCQM無機ワーキンググループ会議は、北米大陸のNRCまたはNISTで開催されることになっているが、最終的には4月のワーキンググループ会議で決定される予定である。

なお、10月23日の午後には、IRMMの主催で測定不確かさに関するワークショップが開催されたが、こちらの詳細については割愛する。

IRMM(Geel, Belgium)でのCCQM電気化学WGの会議

独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
中村 進

2001年10月22日にW.Richterを議長として、上記会議が開かれた。今回新たにF. Brinkmann (NMI, NL)と、E. Ferrara (IEN, IT)が加わり、CENAMからA. Reyesが新たに参加した。

前回議事録承認の後、CCQM K-9のfinal reportがkey comparison data baseとしてCIPM dataに記載されることとなった。関連して、SMU (Slovakia)とPTB (Germany)とでK-9で用いた、等モルリン酸塩pH緩衝液での共同実験を行い、お互いの実験室で求まるpH値が不確かさ0.002 pH以内であることを確認した。

CCQM K-17(pH 4)が、2001年4～7月に行われ、

レポートがdraft Aとして報告された。K-9(pH 7)に比べK-17では計量標準機関間のpH値差は大きかった。この結果から、pH 7の緩衝液より多くの実験と測定技術がpH 4の緩衝液に要求されることをメンバー全員が確認した。経験の少ないメンバーから得られたデータは、小さい不確かさであったが求められたpH値は、低い値であった。これは、通常フタル酸塩pH緩衝液の測定に使用されているPd電極の水素ガス平衡時間に関係しているのであろう。低い値を提出したメンバーに、より詳しい実験条件を確認し、draft Bを作成することとした。

CCQM K-9, K-17の結果から、計量標準機関(日本では産業技術総合研究所計測標準研究部門)間でのpH値に大きな差(0.005 pH)が生じたため

今後の日程として、P-37以外にほう酸塩pH緩衝液、炭酸塩pH緩衝液、しゅう酸塩pH緩衝液が予定されているが、まだ確定していない。