

標準物質協議会

会 報

1988・10

第 11 号

Japan Association of Standard Substances

標準物質とは

標準物質とは、測定器の校正、測定方法の評価、あるいは物質の値付けの標準として用いられる素材又は物質で、その一つ又はそれ以上の特性値がこれらの目的に使用されるのに十分な程度で確定されているものを言い、これを使用することによって、物理的、化学的、生物学的又は工学的量の測定又は付与された値が、異った2箇所間で共用することを可能とするものである。

日本セラミックス協会の 窯業原料標準試料

社団法人セラミックス協会
顧問 多田 格三

1. 背景

窯業分析の技術移転には、書かれた操作手順だけでなく、組成既知の試料を与えて分析者の習熟度を判定させるのが有効であるとされている。組成既知の試料は、必ずしも市販の標準試料である必要はないが、これが利用できることと便利である。一方、窯業分析でも機器分析法の使用頻度が増加し、その検量標準として使用する標準試料の供給が要望されるようになった。窯業原料の標準試料には、既に米国では国立標準局(NBS)からSRMが、英国では(有)分析済み試料局(BAS)からBCSが発売されており、我国でもこれらを日常分析の技質管理に使用しているところもあった。

昭和43年度の鉱石・金属材料分析規格体系調査委員会(日本科学技術連盟)は、その報

告書に、鉍業法で規定されている法定鉍物である、けい石、長石などの窯業原料の分析方法のJIS化を要望した。これに基づいて工業技術院は、昭和45年度からけい石以下の分析方法のJIS原案作成を窯業協会(現日本セラミックス協会)に委託した。同協会では、既に発足していた原料部会分析分科会が、この作業を担当することになった。

当時英国では、B.S. 1902(耐火物試験方法)：part 2A：(高シリカ及びアルミノけい酸塩材料の化学分析)：1965及びB.S. 1902：part 2B(高アルミナ材料の化学分析)：1967が公布されていた。これらの方法は、二酸化けい素の定量に重量・光度併用法を、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムの定量にキレート滴定法を、酸化鉄(III)、二酸化チタンの定量に吸光光度法を、酸化ナトリ

ウム、酸化カリウムの定量にフレイム光度法を採用した、画期的なものであった。

原料部会分析分科会では、B.S.法その他を検討するために共同実験を行うこととし、かなりの量の共通試料を用意した。共同実験に使用した残りを標準試料として利用することを考えたためである。このようにして、JIS M 8852-1972(けい石分析方法)、JIS M 8853-1973(長石分析方法)、JIS M 8854-1974(耐火粘土分析方法)、JIS M 8855-1977(ろう石分析方法)の原案が作成され、それぞれの標準試料が作成された。

その後も同協会では、窯業協会規格 JCRS 102-1979(ジルコンサンド分析方法)及び JCRS 103-1984(高アルミナ質窯業原料の分析方法)を作成したが、このときも共通試料の残りから標準試料を作成した。

また、ファインセラミックスが注目され、窒化けい素などの人工原料の分析方法が問題となり、原料部会分析分科会では、昭和55年度から人工原料分析研究会(発足当時は作業グループ)を設けて窒化けい素粉末の分析方法を検討していた。昭和57年度に工業技術院からJIS原案作成の委託があり、製造方法を異にする窒化けい素粉末3種類について共同実験を行った。このときの共通試料の1種類は、JIS法の検討以前にかなり消費されていたので、標準試料は他の2種類しか得られなかった。JIS R 1603-1987(窒化けい素粉末の分析方法)には炭素、酸素の定量方法は記述されていないが、標準試料の認証書にはこれらの含有率が参考値として記載されている。

なお、窒化けい素の標準試料は発売後間もなく在庫切れとなったので、原料部会分析分科会ではこれらを再製作するために、1987年に標準試料作業グループを設けて3種類の窒化けい素粉末の認証値の決定を行った。

2. 製作過程

天然原料の場合には、窯業原料として使用

される品質の範囲内で、なるべく複数試料を作るように努力した。これらは原価が比較的低廉なので、大部分はメーカー又はユーザーから、粒度を調整し、十分混合したものの20~30kgを提供して頂き、50~100gの単位で瓶詰めした。ジルコンサンドは購入した。

人工原料の場合には、均質な粉末試料をメーカー又はユーザーから提供して頂いた。

均質性については、1ロット粉碎のため、ほとんど問題はないと思われた。しかし、けい石の場合は最初であったので、高品位及び中品位について均質性試験を行った。すなわち、無作為に抽出した10個(約5%)の瓶詰めから試料を採取し、蛍光X線法で鉄量を測定した。測定値のばらつきは、方法の精度と有意差がなかった。

3. 種類

日本セラミックス協会から発売されている標準試料は次のとおりである。

天然試料: 焼成ボーキサイト(JCRM R 301, 302*), けい石(R 401, 402*, 403)、ジルコンサンド(R 501, 502)、耐火粘土(R 601, 602*), ばん土頁岩(R 651)、長石(R 701)、ろう石(R 801, 802)。

人工原料: 窒化けい素粉末(R 001*, 002*, 003, 004, 005)。

*印は在庫切れであることを示す。

ジルコンサンドが1瓶100g詰め(価格2万円)であるほかは、すべて1瓶50g詰め(価格1万円)である。窒化けい素粉末は1瓶20g詰め(価格1万円)であったが、更新された3種類は、1組(価格5万円)として発売される。

また、原料ではないが、窒化けい素焼結体(R 011)がある。これはNorton社(米国)の板状製品(100×100×10mm)から120個のチップ(10×50×3mm, 約5g)を切り出した(旭ダイヤモンド㈱)のご好意による、歩留まり約60%)もので、系統的サンプリングした12チッ

ブについて微小試料蛍光X線法で鉄量及びタングステン量を測定して均質性を確認したものである（価格1万円）。

4. 認証値の決定

認証値の決定は共同実験によった。実験要領を作成し、日を変えて2回の繰返し分析を行った。分析方法はJIS又はJCRMとして規定された方法に限定した。しかし、これらの共同実験は、方法の確立又は許容差の算出を目的としたもので、特に認証値の決定のためのものではなかった。また、参加分析所のJIS法などに対する習熟度は同じとはいえなかった。このような理由から、認証値の算出には、分析所の評価を兼ねて、次のような独特の手順を用いた。

- ① 成分ごとに、JIS又はJCRM候補法による各分析所の2回の繰返し分析値 x_1 , x_2 を規定された報告値より1けた下まで算出し、平均値 $\bar{x}$ 及び範囲Rを分析所名と共に記載した表を作成する。一つの成分に複数の方法があるときは、方法ごとに同様の処理を行う。

- ② “主要成分”（主成分及び取引上重要な副成分のことで、試料の種類によって変化する）が定量されていない分析所の分析値はすべて棄てる。Rが D_4R （上方管理限界）を越える成分（方法）の分析値は棄てる。
- ③ 成分（方法）ごとに、JIS Z 8402（分析・試験の許容差通則）の付属書4に従って異常値の検定を行い、異常値と判断された分析値は棄てる。
- ④ ③で“主要成分”が一つでも異常値と判断された分析所又は複数成分が異常値と判断された分析所の分析値はすべて棄てる。
- ⑤ 残った各分析所の平均値 $\bar{x}$ から、成分（方法）ごとに全平均値 $\bar{\bar{x}}$ 、標準偏差 $\sigma_{\bar{x}}$ 及び変動係数c.v.を算出し、表に記載する。
- ⑥ 成分ごとに全平均値 $\bar{\bar{x}}$ を、一つの成分に複数の方法があるときは、方法ごとの全平均値の平均値 $\bar{\bar{\bar{x}}}$ を報告値のけたに丸めて各成分の認証値とする。
- ⑦ 最終結果の表は、分析所番号を用いて作成し、共同実験参加分析所名（五十音順）は分析所番号とは無関係に、別に記載する。なお、窒化けい素粉末R 003~005では、認

付表 日本セラムックス協会の窯業原料標準試料の組成値(%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig. loss
R 301	7.24	87.5	1.40	2.90	0.13	0.03	0.02	0.03	0.04	0.07	0.35
302	3.45	90.6	1.76	3.17	0.30	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.22
401	99.4	0.45	0.012	0.02				<0.01	<0.01		0.12
402	97.1	1.66	0.069	0.04				0.06	0.81		0.23
403	95.1	2.59	0.097	0.04				0.33	1.51		0.20
501	32.6	0.39	0.06	0.16	66.5						0.11
502	32.8	5.87	0.10	0.24	60.3						0.26
601	50.4	32.9	1.17	0.57		0.14	0.28	0.13	1.73		12.3
602	45.9	37.1	0.68	0.12		1.42	0.37	0.58	0.58		12.7
651	21.7	71.6	1.48	3.13	0.18	0.19	0.10	0.03	0.65	0.19	0.58
701	68.0	17.3	0.092	0.009				3.35	10.40		0.49
801	67.8	26.1	0.09	0.17		0.08	<0.01	0.20	0.07	0.05	5.2
802	60.7	32.6	0.23	0.19		0.04	<0.01	0.09	0.07	0.05	6.0

空欄はJISで定量項目に挙げていないため、定量していないことを示す。なお、JISでは、取引上問題にならない成分は定量しないことになっている。

証値は報告値の次のけたまで記載し、分析所
平均値の標準偏差から算出した95%信頼限界

値を付記してある。

参考のために、各試料の組成値を付表に示す。

	t.Si	t.N	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	O	C	Cl
R 001	58.7	38.0	0.34	1.04	0.18	0.009	0.018	0.92	0.33	
002	59.7	38.7	<0.03	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	1.23	0.026	
003	59.55	39.00	<0.001	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	1.27	0.096	0.011
004	59.41	38.58	0.035	0.028	0.004	0.003	<0.001	1.67	0.214	0.003
005	59.24	38.44	0.184	0.130	0.222	0.004	0.008	1.65	0.170	<0.001
011	56.1	36.1	0.19	0.39	0.03	0.73	0.05	2.08	0.34	0

*W 3.44, Co 0.18, Mn 0.13

アンダーラインは参考値であることを示す。

JISに規定されていない成分も参考のために示した。これらの定量方法は、JIS改正案には記載する予定である。

5. 正確さ

JIS M 8852～M 8855などに記載されている
許容差の値は、前述の共同実験の所内繰返し
精度だけを用いて算出してある。分析者の習
熟度の判定の目安とするためである。

正確さについては、二三の分析所で外国の
標準試料（耐火物を含む）を用いて検討が行
われた。認証値からのかたよりは、酸化カル
シウム（しゅう酸塩重量法による認証値、酸
化ストロンチウムを含む）を除いて、JIS
法の許容差以下であった。

6. 問題点

前述したように、窯業分析でも日常の作業

には機器分析法が普及したので、湿式分析法
を確実に実施できる分析者が減少している。
当協会の分析分科会でも、発足時に共同実
験に参加された名人級の分析者の多くは既に
引退している。このまま推移すると、認証値
決定のための共同実験に参加できる分析所
の数が不足することにもなりかねない。

計量関係の標準器と違って、標準試料は消
耗品であるから、補充する必要がある。機器
分析法の正確さは、使用する検量標準の正確
さに支配される。標準試料及びその正確さを
継続、維持するための方策はいろいろ考えら
れるであろうが、問題はその実現であろう。

（昭和63年8月受理）



〈昭和63年度見学会〉

- 日 時 昭和63年12月6日(火)
- 見学先 農林水産省畜産試験場

〃 森林総合研究所

上記のように見学会を予定しました。

〈化学技術研究所機構変更〉

昭和63年10月1日付けで化学技術研究所の機構が変更になりました。

当協議会の関連部所である分析化学部が化学標準部になりました。

〈NBSが改組〉

昭和63年8月23日に成立した米国の「包括貿易法」にもとづきNBS（米国国立標準局）がNIST〔National Institute of Standards and Technology〕〔(仮称)国立標準・技術研究所〕に改組になりました。

標準液

通商産業省工業技術院
化学技術研究所

無機計測課課長 久保田 正明
化学標準部部長 川 瀬 晃

1. はじめに

化学分析の標準や公害計測用濃度計の校正に用いられる標準溶液を通常は単に“標準液”と呼んでいる。JISではこの用語の意味を「分析の際の標準となる濃度既知の溶液で濃度が国または国の監督指導の下にある公的検査機関によって行われる検定に合格したもの」としている。すなわち、ISO Guide 30として国際的な合意の得られた認証標準物質(CRM)に相当するものを指していることになる。実際に日本においてこの種の標準液が供給されるようになったのは最近のことであるが、その歴史的経緯とトレーサビリティ体系については既に本誌¹⁾で紹介した。本稿ではpH標準液と金属標準液について、標準の考え方、表示値の決め方などを中心に述べることにする。

2. pH標準液

pHはSørensenらによって「水素イオン活量の逆数の常用対数」として定義されたが、実際に水素イオン活量を測ることはできない。従って、実用上は特定濃度のpH標準液のpH値(定義定點)を基準とし、定められた電極を用いて測定される起電力から得られる値をpHとする考え方が採用されている。しかしながら、各国の規格はそれぞれ異なる定義定點を用いているため、1980年国際法定計量機関(OIML)はpHの定義及びpH値を統一する必要があるとの勧告²⁾を行い、各種pH標準液のpH推奨値を定めた。現在でも国際的な統一はなされていないが、日本では昭和59年に改定されたJIS Z 8802「pH測定方法」の中に同勧告

の内容を盛り込んでいる。

JIS Z 8802で使われている用語“pH”とは、規定されたpH標準液のpH値を基準にしてガラス電極pH計で求められる値を意味している。pH標準液には規格pH標準液と調製pH標準液とがあり、前者はJISの個別規格に定められた6種類のpH標準液(表1)を、後者はその調製方法がJIS Z 8802の中に規定されている5種類の標準液(リン酸塩を除外)を指している。

調製pH標準液はJISに規定された試薬のpH測定用を使用して調製する。pH測定用標準試薬はNBSからも供給されているが、認証値として与えられているpH値は、液絡部のない水素電極セルの起電力からBates³⁾の計算法に基づいて得られた値であり、そのロットのみにしか適用できない。一方、規格pH標準液に相当する標準液は、計量行政審議会が昭和59年に制定したトレーサビリティ体系に基づく検査制度により、認証標準物質としての供給が開始された。財団法人化学検査協会が二次標準液を用いて行う市販pH標準液検査の合否判定基準は第1種 $\pm 0.005\text{pH}$ 、第2種 $\pm 0.015\text{pH}$ である。一次標準を保有する工業技術院化学技術研究所では、信頼性確保のため標準試薬の精製を行うとともに 0.0001pH まで読み取り可能な測定システムを用いて二次標準液の濃度を確定している。この方法で得られるpH値の繰り返し精度は $\pm 0.0003 \sim \pm 0.0008\text{pH}$ の範囲にある。

開封した標準液は速やかに使用すが、ホウ酸塩及び炭酸塩pH標準液では空気中の二酸化炭素の影響によりpH値が低下するので特に注意を必要とする。また、用いるpH計の形式(JIS Z 8802に規定された0、I、II、IIIの4種)に応じて、pH標準液の温度測定精度並びに校正中の液温の安全性は定められた変動内に保持されなければならない。

3 金属標準液

標準物質として供給されている金属標準液には、例えば、NBS SRM 2121~2127 (Spectrometric Standard Solutions)がある。この標準液は表2に示すように単一元素の溶液4種を1組としたもので、今後2128 (Au、Hg、Pd、Pt)、2129 (Ti、W、V、Zr)の供給も予定されている。それぞれの溶液は高純度の金属あるいは塩や酸や水に溶解し、質量法で22℃における濃度が $10.00 \pm 0.01 \text{ mg/ml}$ になるように調製されている。従って、この表示濃度は原料の純度から計算された調製濃度であり、溶液中の金属濃度を測定した値ではない。表示値の正確さは原料の純度に依存することになるが、基準分析法とされている重量分析や同位体希釈質量分析法を対象金属濃度の決定に利用しているのは限られた元素(K、Naなど)にすぎず、これらの方法が可能であってもサンプリングから測定までの間の系統誤差を無視しうるレベルまで少なくすることは実際上困難な場合が多い。化学標準の標準化の体系としては物質量のSI基本単位であるmolへのつながりが理想と思われるが、標準液すべてに対しその体系を実現することは困難であろう。SRM 2121~2127の原材料純度は大部分発光分析法、原子吸光法、スパークソース質量分析法などによる不純物濃度の測定値から差数法で求められている。

日本では銅、亜鉛、カドミウム、ニッケル、コバルト、鉛、鉄、ビスマス、クロム、アンチモン、ヒ素及びマンガンの12品目についてJISが定められ、pH標準液と同様なトレーサビリティ体系に基づく検査制度が発足した。この体系においてはできるかぎりシングルスタンダード方式採用の考え方に立ち、高純度ヨウ素を基準物質とするヒ素、アンチモン以外は高純度亜鉛を基準物質としてEDTA滴定で一次、二次標準液の濃度(1000mg/kg)を標定する方法をとっている。この場合でも

得られる濃度には純度の係数を含むことになるが、その有効けた数は原子量のけた数によっても制限される。現在のところ、濃度の決定には質量法で定めた基準標準液の調製濃度を基にして、繰り返し精度0.02~0.05%の高精度自動滴定法(光度滴定及び電位差滴定)が使われている。二次標準液はその調製濃度が測定濃度と $\pm 0.3\%$ (逆滴定を行う鉄、クロムについては $\pm 0.4\%$)の偏差内にある場合を合格としているが、いずれはこの基準を $\pm 0.2\%$ にするため、滴定条件の最適化、終点と当量点の差などの検討が続けられている。化学品検査協会による市販金属標準液の合否判定基準は $\pm 0.6\%$ である。合格品には濃度のほかに液性、保証期限、取り扱い上の注意事項を表示することになっている。

なお、検量線作成用溶液を調製するため、希釈や混合を行う場合の方法を記載した標準液使用方法通則のJISについても既に原案の審議が終了している。この案には質量比希釈法と容量比希釈法が採用され、用いる試薬や器具、標準液の取り扱いなどが規定されている。開封した金属標準液は密栓し、直射日光を避けて保管するが、通常は1か月以内に使用することが望ましい。希釈調製溶液や混合調製溶液は調製後速やかに使用する。標準液への緩衝剤や発色試薬の添加は、分析操作の一部と見なすべきものであり、それぞれの分析手法における注意事項に従って標準液を使用することが必要である。

4 おわりに

標準物質に関係する用語と定義についてはISO Guide 30及びその一部が改正されたGuide 35として国際的合意が得られている。一方、本稿で述べた標準液のように、個々の標準物質の標準値などに対する考え方は国家間で必ずしも統一されていない。pH標準に関しては、各国の一次標準試薬を交換して水素電極による測定結果を比較する計画がOIML

の1委員から提案されている⁴⁾。一方、認証標準物質としての金属標準液は比較的新しい標準物質であり、その調製法や表示値の決め方、取り扱い方については、いずれ国際的レベルでの検討も必要となろう。なお、現在日本では、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、セレンの金属標準液の追加と、硝酸、亜硝酸、アンモニウム、フッ化物などイオン標準液のJIS化も検討されている。これらの標準液に関しては、EDTA滴定の可能なマグネシウム、カルシウムを除きすべてマルチスタンダード方式を採用することになるものと考えられる。

文 献

- 1) 川瀬 晃：本誌，1986，301.
- 2) OIML International Recommendation N54, "pH Scale for Aqueous Solutions", (1980).
- 3) R. G. Bates: J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, 66, 179 (1962).
- 4) L. K. Issaev: OIML SP 30/SR I "Comparison Programme of pH Unit National Working Standards", (1984).

*

*

この原稿は「ぶんせき」1986・10に掲載されたもので、日本分析化学会の御厚意により「ぶんせき」編集委員会の許可を得て転載させていただきました。執筆者の所属名は63年10月1日に変わりましたので、それを記述しました。

表1 規格pH標準液の組成と25℃におけるpH値

名称及び組成	種類	pH値	規格
シュウ酸pH標準液 0.04961mol/l [$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 溶液	第1種	1.679	JIS K 0018
	第2種	1.68	
フタル酸塩pH標準液 0.04955mol/l [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$] 溶液	第1種	4.008	JIS K 0019
	第2種	4.01	
中性リン塩酸pH標準液 0.02489mol/l [KH_2PO_4] - 0.02489mol/l [Na_2HPO_4] 溶液	第1種	6.865	JIS K 0020
	第2種	6.86	
リン酸塩pH標準液 0.008664mol/l [KH_2PO_4] - 0.03031mol/l [Na_2HPO_4] 溶液	第1種	7.413	JIS K 0023
	第2種	7.41	
ホウ酸塩pH標準液 0.009964mol/l [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$] 溶液	第1種	9.180	JIS K 0021
	第2種	9.18	
炭酸塩pH標準液 0.02490mol/l [NaHCO_3] - 0.02491mol/l [Na_2CO_3] 溶液	第1種	—	JIS K 0022
	第2種	10.01	

表2 NBS SRM 2121~2123の原料と酸濃度

溶液	金属	原料及び純度(%)		酸濃度(v/v)	
2121-1	Cd	SRM 746	99.999+	HNO_3	10%
-2	Pb	SRM 49e	99.99	HNO_3	10%
-3	Ag	SRM 748	99.999+	HNO_3	10%
-4	Zn	SRM 740	99.99+	HCl	10%
2122-1	Ba	BaCO_3	99.99	HCl	10%
-2	Ca	CaCO_3 (SRM 915)	99.99	HCl	10%
-3	Mg	Mg metal	99.98	HCl	10%
-4	Sr	SrCO_3	99.99	HCl	10%
2123-1	Li	SRM 924	100.0	HCl	1%
-2	K	SRM 999	99.98	HCl	1%
-3	Na	SRM 919	99.9	HCl	1%
-4	Rb	RbCl	(99.7)	HCl	1%

—編集後記—

今年も残すところ1カ月余りとなってしまいました。

今回は、窯業関係の標準の紹介をセラミックス協会多田顧問にお願いしました。窯業関係の分析でも近年は、機器分析法が普及してきており標準試料の使用が増加し、一方標準試料は消耗品であるため、その作製等を憂慮されているようすがうかがわれました。

また、日本分析化学会の特集として、2年前に「ぶんせき」に掲載された「標準液」を転載させていただきました。日頃比較的安易に調製し、使用している標準液ですが、最近の微量成分測定・精密測定を行う際には、相当注意を払わないと得られるデータには誤差が大きく含まれることが懸念されます。化学技術研究所も今年の10月に機構を変更して化学標準部を設置することになり、標準の重要性を強調して下さったことは心強い限りです。

(T.M記)

—編集後記—