

標準物質協議会

会 報

1989・1

第 12 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。

21世紀と分析機器

株式会社津製作所理事 計測事業本部技師長
坂田 衛

1. はじめに

少々大げさな標題を掲げたのはいささか意図がある。標準物質と新しい分析機器とか、先端材料と分析機器、などというものも考えたがそうなると細かい技術論を展開しなければならないし、それはすでにどこかで論じたところであったり、また本会報に適當であるかどうか疑問でもある。そこで少々大きい標題を掲げれば細かいところは許して頂けるであろう、つまり少し遊びをしたい、の意図である。そこで標準物質の主なユーザーである分析機器にベースをおきながら、必ずしも現実化していないもの、著者の願望が濃厚であるようなところを以下に綴ってみたい。

2. 技術の先端化と分析機器

通産省から63年秋に出た「産業技術の動向

と課題」、通称「産業技術白書」によれば、1970年代以降主要な発明件数は減少しており、革新的発明は遺伝子組換え程度であろう、としている。しかし我々の実感としては、エレクトロニクス、オプトロニクス、新素材などの技術開発は非常な勢いで進んでおり、職場はいうに及ばず市民生活にまでその影響を与えている。それはしかし該白書によれば、既存技術の改良発展と融合・システム化によるところが大きい、とのことである。

分類・定義はどうであっても成果に価値があればよいわけであるが、ものの見方・考え方としては教えられるところがある。そこでまず分析技術を現在技術の延長線上での先端化としてとらえてみると、次のような点をあげることができる。

(a) 高感度化

10年近く前、応用スペクトロメトリー東京討論会で、分析はどこまで高感度化するか、というパネル討論があった。この討論会はどこからかといえば分析屋の集まりである。分析屋にも作る人と使う人があり、このときは作る人の側から「どこまで高感度化すれば満足してもらえるか」と聞いた感じがなくもない。そしてその場では真のニーズをもった人が居なかったせいか、論議は技術論に入り、漠然と、ngレベルですかねえ、というところに落ち着いたように記憶する。

今日、半導体マイクロ電子回路の研究者は原子の並びの一層、二層を論ずるところまで来ており、固体素子の中におけるヘテロ原子の挙動は究極的にはそれこそ一つ一つを追うことになるのではないかと。現状でもこの分野の技術者は不純物（必ずしも負の価値を意味しない）の量を 1 cm^2 又は 1 cm^2 当たりの原子個数で論じている。ニューロコンピューターをめざす分子素子では、文字通り分子1個1個を並べることを考えている。

バイオの世界でもリンパ球の異物認識や酵素反応の選択性は分子の構造の認識に由来するものであり、抗体の認識作用は構造における分子のシーケンスにあるとするならば、とりあえずは細胞の上に生えた糖鎖の髭の分子構造の確認へと赴くのは必然である。

こうなるとエレクトロニクスでもバイオニクスでも髭一本の分析から究極は分子分析（molecule analysis）、原子分析（atom analysis）ということになる。現在既にpico molの壁は越えようとし、femto molを次の目標としている。

分析機器の自己目的的高感度化ではない高感度の必要性はこういうところにある。

(b) 微小化／微小分析

分析における微小化とは何を微小化するのか。

検出対象量の微小化はtrace analysisとして

高感度分析とはほぼ同義となる。

試料自体の微小化はmicro-analysisであるが、試料そのものがごく僅かしかとれない場合と、バルク試料のごく微小部のみを対象とする場合とがあり、前者は「マイクロ分析」の代表。後者は局所分析とも呼ばれ、微小部分の情報を一次元走査（線分析）、二次元走査（面分析）すると分布がとれるのでその情報的価値はきわめて大きい。さらに深さ方向を考えるなら、表面分析、内部分布分析というものも出てくる。元素情報のみならず、その結合エネルギーも解析できる場合は状態分析である。

この10年間のマイクロエレクトロニクスの驚異的發展を支えたのは、電子ビーム、イオンビームなどを用いる種々の手法、EPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）、SIMS（二次イオン化質量分析）、AES（オージェ電子分光）、各種ED（電子線回析）、XPS（光電子分光）などで、さらにこの他十指を遙かに越える種類の分析方法が報告された。これは後世から見ても一種の威観であろう。シンクロトロン放射光や小型加速器などという強力・内容豊富な光源を得て今後もお新規なものが出現することは確かである。

これらの技術蓄積は有機化合物の解析に波及し、分子エレクトロニクスからオプトエレクトロニクス材料開発にも多大の貢献をしている。

最近では、上記の電子やイオンのビームを用いる分析は真空空間が必要であり、それが試料によっては使用条件とは全く異なった状態におかれることを意味し、またそのための試料の処理が試料に変化を与える、と観測結果を問題にするケースが現れている。生体試料や、触媒、有機物の場合がそうである。そこで光や、X線、超音波などを用い、常温・常圧で測定しようとする一連の動きがある。レーザラマン分光、FTIR、レーザ発光、EXAFS、STM（走査トンネル顕微鏡）などはその代表である。ダイナミック分光と

いう呼び名も生まれている。

もうひとつの次元は時間の微小化で、全く新しい世界を開いている。

レーザ光はマイクロ秒 (μs)、ナノ秒 (ns) というような極短時間のパルス発振をする。(1 nsは真空中を光が30cm走る時間。)レーザ光パルスのエネルギーは十分高いのでこのようなパルスでもパルスごとのスペクトルをとることができる。これを利用すれば、われわれは従来結果を観測するだけであった高速の化学反応を逐次追跡することができる。蛍光過程-----光照射~励起~発光~減衰の状態-----を図示することができる。これはまさしく知識の扉を新しく開いたものといえよう。

視覚や光合成というように、光エネルギーを化学反応に利用しようとする場合、光化学反応はピコ秒 (ps) 以内に完了するといわれているので、このような現象の解析にはもう3桁以上早い観測が必要である。つまりフェムト秒分光の出現がまたれるわけである。ps以下の高速分光となると装置的には格段と難しさを増すが、未知の世界への挑戦であるだけにインパクトは大きい。

以上のことは新材料、ひいては新物質の開発・創製にもっとも関係の深いところで、現時点で強力に研究資源が投入されるべき対象である。このため、国の科学開発政策の方向づけに助言する各種審議会の中で、科技庁航空・電子等技術審議会では長官諮問第9号答申(61年)でとくに分析評価機器の開発の重要性に言及し、別表のような目標を設定している。従来とかく、傍系分野として扱われてきた分析評価技術を、「基盤の支援技術」という新語を発明し、一定の位置付けを行ったのはこの役所であるが、分析評価技術そのものが我が国の科学技術政策目標に掲げられたのは筆者の知る限り、これが初めてである。

話を若干、現実に戻す。超ミクロ分析を実施するとなると、試料の取り扱いをどうするか、ということが大いに問題となる。たとえ

ばそれを化学処理するとすれば、その単位操作ごとに容器の移替えをするなどは話にならないことになる。容器器壁付着によるロス、試薬や環境雰囲気からの汚染は致命的となる。溶解・抽出・分離などにおけるこれまでのラボの常識は成り立たない。器具・手法に新しい概念の導入が望まれる。試薬についても同様である。サブボイルング精製が導入されているが、揮発性の低い試薬ではどういう方法があるだろうか。ラボの構造について考えれば、すでに半導体工場はクリーンルーム化しているが、M bitレベル以上では無人化が必須とされている。これと同じ発想が必要とされるわけである。

(c) 分子認識

分子認識とは、元素や分子の化学性、物性の判別のみでなく、分子の形状・立体構造に至るまでの判別を行うことである。これが現在の分析化学の世界に導入されるとその地盤に大変動が起こる。極端に言えば、すべての成分にそれぞれ対応して分子認識する素子がすべて完成すれば、分析者はその素子を用意すればよいわけで少なくとも定性分析を目的とする複雑な分析機器は消滅する。現に、生体の中ではそうなっているのであるから。しかし、かりに全物質に対応する素子を完成したところで、分析する際に、対応する素子をどうやって選ぶか、という段階の問題が発生する。つまり、問題は平行移動したに過ぎないわけである。我々は生体のその段階のメカニズムは未だ解明していない。

しかし、特定の対象物質にのみ興味をもつ場合、分子認識は非常に魅力的である。その代表例は酵素電極グルコースセンサーであろう。グルコース酸化酵素によりグルコースを選択的に認識して酸化し、発生する酵素をガルバニセルで検出してグルコース量を読み取るもので、すでにいろいろなタイプのものが開発され、一部実用化が始まっている。認識能力を微生物によるために、微生物を固定し

たもの、微生物電極もBODバイオセンサーとして登場している。

しかしながら、筆者の意見としては、酵素や微生物をそのまま使った分子認識センサーは所詮過渡的なものであって、そのまま実用化が拡大するとは思えない。酵素はpH、温度、毒物などに許容幅が狭く、失活の機会が多い。加うるに微生物は生き物であり、食わせて行かねばならない。要するにかなりデリケートな素子であり、使用条件の制約が多く、メンテナンスにも相当気を使わなければならない。

これでは相当のコストダウンの要素が他にない限り、産業界の体勢として受け入れられることにならないのではないと思われる。

現在、化学では、「ホスト・ゲストの化学」と称して、クラウンエーテルやシクロデキストリンなどを用いた分子認識の研究が盛んに行われている。これらは酵素のような蛋白質ではないので、使用条件の許容幅はかなり広いと考えられる。構造的にもペプチドよりはるかに簡単で、機能の解釈、構造の修飾による機能の改良なども容易のように考えられる。工業としてはこちらの方が本物になるのではないだろうか。インターカレーションも応用できるはずである。

新しい動きとしては、液膜電位の化学物質による振動現象と、生体の化学感覚の本質の物理的解明がある。この場合、素子と対象が1対1でなく、発振の周波数、強度、減衰などの組み合わせで成分の弁別ができるので、機器としての実用性が高い。将来の展開が期待される。

(d) 画像化／数字の援助

いずれもコンピューター技術をベースにしたものであるが、センサー素子の開発改良の効果も大きい。

表面分析の受入れ・普及が急速であったのは、結果が画像情報としてもたらされるものが多く、多量の情報を具体的に理解できたからである。実は、情報の画像化という点では

医学の世界が先行しており、我々は医学の先達の努力に感謝せねばならない。

X線透過写真という、古い歴史をもつ手法による、測定結果の解読に熟練と経験を要する情報を、角度を変えて多数とり、数学的处理により鮮明な断面像を作ることができることを教えてくれた数学の援助は甚大である。このCTはX線から超音波、光にまで適用が広がり、材料から生物までのいろいろな分析・評価に応用されようとしている。

フーリエ変換にしても然りである。白色情報の中から波長差による干渉像の変化を拾い出し、スペクトルを再現するFTIRはコンピューターの申し子であり、同じ赤外分光でも分散型では到底考えられなかった性能をもつに至っている。波長域の狭い紫外・可視吸光ではスペクトルの重なりは半ば必然ともいえ、前処理による成分分離が技術の花であったが、多元連立方程式の解が容易にしかも自動的に得られるなら場面は相当に変化することになる。

数学の助けを借りた、波形処理・画像処理は機器分析の限界を相当な距離まで追いやったことになるのではないか。コンピューターの応用は、単に省力化・自動化を達成するためだけのものでなく、質的に不可能であった分野を開拓するところに大きな意義がある。

3. 新しいHorizon／革新的計測技術への待望

これまでの分析・計測はいわばスポットの情報である。分析・計測機器に導入する試料量が小さい方が好ましいとする発想が支配する以上それは当然であろう。オフラインサンプリングによるラボ分析も、オンライン自動計測もそうであった。そしてこれまで述べたようによりマイクロへと傾斜して行ったのであった。

ところが、たとえば今、われわれが抱えている人類の近未来における大問題、大気中の二酸化炭素全量の動向、フロンの高空におけ

る分布などはまさにグローバルな問題である。ところが我々はこれに対しては僅かに、太平洋上の一点、マウナロア山上の濃度とか、日本上空の数点の、地球規模からいえば超ミクロスポットのデータから推測を加えているに過ぎない。

話を地上に戻しても、農業、例えばハウス栽培において重要な因子である地温をどう測り評価するか。目標は根のまわりの温度のほずであるが、多分、それより離れた所の点の温度を測っているであろう。作物のリアルタイムの蒸散量、地面から立っている作物全体の重量とか、果実の成長による重量変化というものをインビボで測定する方法はあるのか。農作物の活性はどうやって測定できるだろうか。もしあるとしても、これらは非接触で空間の測定になるもののようである。

さきに紹介した産業技術白書では、21世紀における社会構造の変化を予告し、それへの技術の対応の心構えを論じているが、その一つ、社会資本のメンテナンスに対処すべき技術、ビルの構造劣化や、橋梁の耐久性についての測定方法・評価法を我々はもっていない。こういった構築物の寿命が50～100年であることを考えると、21世紀どころではなくつい明日の問題であるのに、である。

結局、これから得られる教訓は、我々はこれまでマクロな、空間を対象とする計測技術をもっていなかったし、ひょっとしたらそういうものに欠けているという問題意識ももっていなかったのではないだろうか、ということである。

しかし、ニーズはすでに迫っている。シーズがないではすまされない。そしてこれはまさに計測・分析におけるイノベーションにほかならない。

4. おわりに

ここで展開した分析・計測に関する巨視的展望はあくまで一個人の見解である。そして具体的な技術成果なり現状の報告（例えばある機器の原理・構造・特徴の紹介）を伴っていないだけに、あるいは実りが無い論であると感じられるかもしれないがそれは冒頭にお断りしたように、これは個人の願望を述べたものであり、問題提起である。

そしていささかこじつけがましくいえば、そのような時代が到来したとき、標準物質はどうあったらよいのか、を考える材料を提示したことになるのかもしれない。

いずれにせよ拙文が諸兄姉の脳の体操の一助となれば幸いである。（1988.12受理）

新材料創製のための分析手法例

測 定 手 法	分 析 方 法 又 は 計 測 対 象 特 性
顕微鏡手法	透過電子顕微鏡(TEM) アトムプローブ電界イオン化顕微鏡(APFIM) 走査トンネル顕微鏡(STM) 陽子・陽電子顕微鏡 電子線ホログラフィー X線顕微鏡、スピン顕微鏡
分光学的手法	
二次電子利用	オージェ電子分光(AES)、光電子分光(XPS、UPS) イオン中性化分光、電子エネルギー損失分光(EELS) 二次イオン化質量分光(SIMS)、イオン散乱分光(ISS)
二次イオン・散乱イオン利用	二次イオン化質量分光(SIMS)、イオン散乱分光(ISS)
二次X線・散乱X線利用	蛍光X線、X線マイクロ(EPMA)、粒子線誘起蛍光X線(PIXE) コンプトン散乱
電磁波応用	赤外分光、ラマン分光、サブミリ波分光
磁気応用	電子スピン共鳴、NMR顕微鏡
その他	光音響分光(PAS)、SOR-メスバウア分光、中性原子散乱 中性子非弾性散乱
回析的手法	X線回折、X線小角散乱、X線トポグラフィー 透過／反射電子線回折、中性子線回折、中性子線小角散乱中性子線トポグラフィー X線吸収端微細構造(EXAFS)、He/H ₂ 線回折、陽電子消滅
物性測定	
半導体用	電気物性、光物性、PAS、ルミネッセンス
金属用	電気抵抗、力学的性質(熱弾性、光ホログラフィー、CTを含む)
セラミックス用	曲げ、引張り、クリープ、破壊靱性、誘電性、圧電性、光学性、化学性、相同定、粒界解析
高分子用	電気抵抗、誘電率、弾性、環境試験
共通	熱的特性、音波特性

科技庁航空・電子等技術審議会諮問第9号答申(61.3.28)より抜粋

中国における環境計測体制と環境測定分析精度向上対策

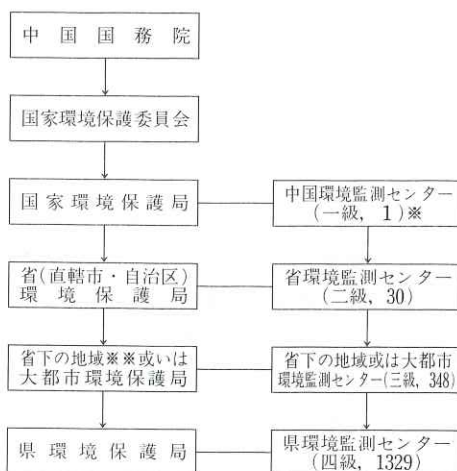
北京市環境保護監測センター 副総工程師
中国環境監測センター 技術顧問
全 浩

現在、各国の環境行政は環境保全に関する法律、環境基準および環境政策などに基づいて行なっているが、環境計測は環境行政の全般にわたって一つの原点となっている。本文では中国における環境計測体制と環境測定分析の精度向上に資するための対策について紹介したい。

1. 中国の環境計測体制

わが国は“環境保護法”(1979年9月13日採択)に基づいて国、省(内には直轄市と自治区を含む)、各省の大都市(あるいは地域)および県まで環境モニタリングセンターを設けており、それぞれを一級、二級、三級および四級センターという。これらの環境モニタリングセンターは国家環境保護局および各地方政府の環境保護局に所属するもので、その主な役割は環境汚染の実状を調査、把握することによって、環境汚染を防止し、環境の保全を図るための基礎資料を提供することである。中国の環境計測体制と環境行政機構との関係をまとめると図1に示した通りである。図1から分るように、国全体が中国環境監測センター(一級センター)を中心にしたピラミッド型のネットワークとなり、そのピラミッドの裾には県ベースの四級センターがあり、国土全体をカバーするようになっている。中央の一級センターから県ベースの四級センターまでの1708箇所の環境モニタリングセンターで働いている職員は合わせて2万4千人であるが、そのほか工業、農業、水力、海洋などの分野で環境計測に携わっている職員を合わせれば合計7万人にのぼる。

環境計測は環境汚染、自然の破壊の状況を的確には握する基本手段として大気、水質、



※()内は環境監測センターの数

※※“地域”: subprovincial administrative region

図1 中央から地方までの環境監測体制

土壌および生態系における汚染物質を測定する高度の分析技術であるし、そのデータは環境の将来の予測や計画立案上重要な根拠となるもので、計測値が社会に与える影響はきわめて大きい。従って、上記の中国の環境モニタリングネットワークが環境計測を的確に行うためには計測業務全般にわたる精度管理が必要であることは言うまでもない。このような必要性にせまられ、国家環境保護局は1986年より環境計測の全般に対して精度管理を行なうことを呼びかけた。ところで、公害は常に地方で多発し、また公害に関する情報あるいは計測データは地方の三、四級センターによって得られるものである。また環境計測実態から見るとネットワークの末端へ行くほど計測設備の整備不足などの関係で公定法以外の各種分析法が汎用されることもあるし、計測者の技術水準にもいろいろな問題点があるので、如何に三級および四級センターまで精

度管理を徹底させるかということが一番大切な課題となってきた。又、全国の精度管理を担っている中国環境監測センターはこれから国全体の環境監視、環境管理、環境情報の収集、それ自身の支援措置などの四つの役割の一層の充実強化を講じるべきだと思う。

2. 公害測定機器の検定制度

環境保護法第18条には企業、事業体が国の定めた基準（排出基準）を超えて汚染物質を排出する場合、排出された汚染物質の量と濃度に応じ汚染物質排出費（罰金）を徴収することが定められている。従って、環境計測部門が測定した結果が罰金に処する根拠になるので、計測値は技術的に裏付けられた信頼性を持たなければならない。このような場合、必ず資格を持つ環境計測者が検定済みの公害測定機器を使って計測することが義務付けられている。このような時代の要求に鑑みて、新しく出来た中国計量法（1985年9月6日採択）第9条では商取引の勘定、労働安全、医療衛生、環境監測関係で使用している測定機器を強制検定の対象機種とし、1987年7月1日より強制検定を行なうことになった。

今のところ、計量法上の法定環境計量器として強制検定を行う対象機種としては流量計、pH計、比色計、CO測定器、CO₂測定器、SO₂測定器、H₂S測定器、水銀測定器、炎光光度計、紫外線分光光度計、赤外分光光度計、けい光分光光度計、可視光線分光光度計、原子吸光光度計、騒音計、ばいじん濃度測定器、粉じん濃度測定器、水質汚濁測定器（BOD測定器）、DO測定器、シアン測定器など20機種以上が定められている。

3. 環境監測技術規範

上に述べたように、全国で7万人にのぼる計測者がいろいろな分野でつねに常時測定を行っているが、その測定データが妥当性或いは整合性を持つかどうかはきわめて重要なこ

とである。国家環境保護局は環境計測技術の向上及び計測データの相互比較或いは妥当性に資するために国の統一した公害測定方法を定めたのが“環境監測技術規範”である。

この“規範”は環境分野の第一線で活躍している学識経験者等によって執筆を行い、最後に国家環境保護局より公表したが、1988年1月より実施することになっている。“規範”は次の四つの部分より構成されている、即ち、

- (1) 表流水と廃水
- (2) 大気と廃気
- (3) 騒音
- (4) 生物（水生生物）

又、この“規範”には国および各省、直轄市、自治区が定めた環境基準の内の測定項目に対して国の統一したサンプリング法、測定分析法、データ処理および実験室における精度管理手法などを定めており、全国の環境計測者は必ずこの“規範”に従って日常の公害測定分析を行うことになった。この意味ではこの“規範”が日本における公害関係のJISに相当するものであろう。

4. 公害計測者に対するトレーニングと公害計測者資格認定制度

環境計測はほかの精密分析と同じように分析機器がいかに発達しても、それに付属する専門的知識や測定技術に習熟していなければ正確な分析値が得られない。言い換えれば、環境計測を効果的に進めていくためには、環境測定分析技術の向上、専門知識の習得、複雑な実際問題に対処する能力の向上を図ることは大変重要な課題である。このため、中国環境監測センターおよび各省の環境監測センターは公害計測者を対象として測定分析業務の問題点或いは“規範”実施中の問題点などについて研修、トレーニングを行っている。また現場で環境計測を担当する者は環境計測技術の試験を受けて合格した場合には公害計測者資格を与える。当然ながら汚染者（発生

源)に対して罰金を科する場合には必ず公害計測者資格を持つ人が計測を担当することになっている。この制度はすでに全国的に推進しているが実施中にはいろいろな問題点が出ているので、これからは一層の充実強化に努めていくべきだと思う。

5. 公害計測用標準物質の整備

中国は80年代の初め頃から初めて国家計量局が中心となって標準物質の認証制度とトレーサビリティ体系を確立した。その後、いくつかの研究機関によっていろんな分野の標準物質が製造され、また国家計量局下の国家標準物質専門委員会の審議に基づいて認証を得たうえで、国家計量局より毎年一回正式に国家一级標準物質(GBW、中国のCRM)を公表するようになっている。

中国においても環境計測を行う上で標準物質を利用することができたことはわが国の化学計測における画期的な一つの進歩であったと言っても過言ではない。表1と2には中国ですでに市販されている環境関係の標準物質をまとめているが、今までは水、農産物、土壌などの環境媒体の重金属分析を目的とした化学組成標準物質と標準ガスが主流となっている。上記の標準物質は公害測定分析方法の研究開発と評価、常時作業用の常用標準物質の製造、公害計測の正確さと精度管理等に重要な役割を果たしている。標準物質は今まさに正しい計測を導く大黒柱となっていて、その重要性和必要性は広く一般に認識が深まりつつある。これからは特に校正用人工粒子、ダストなどの大気汚染計測用標準物質と有害有機物質測定用標準物質の研究開発を推進すべきだと思う。

ところで、ここで一つ指摘したいのは、表2より分かるようにこの2~3年間は国家標準局も標準物質の認証を行っているし、またGSB(実物標準)という形で国家標準物質を公表していることです。私見では一つの国

に二つの標準物質認証システムが存在するのがおかしいし、間違っていると思う。幸いに今回の国家体制改革によって国家計量局と国家標準局が合併して一つの国家技術監督局となったので、これからは一元化した標準物質認証制度を整備して標準物質の一層の統一化に努めるべきだと思う。

著者注: "GBW"というのは、

《国家標準物質》《Guo jia biao zhun wu zhi》の中国式発音のローマ字つづりの略で、国家計量局より公布した国家一级標準物質です。

"GSB"というのは、

《国家実物標準》《Guo jia shi wu biao zhun》の中国式発音のローマ字つづりの略で、国家標準局より公布した標準物質です。

この度思いがけず、中国北京市環境保護監測中心副総工程師の全浩(Quan Hao)先生から中国の環境計測体制とその分析精度向上対策についての原稿が寄せられました。

全先生は独学で日本語を習得され、日本への第1期の留学生として1979年来日されました。そして東京都公害研究所川原浩氏(現東京都環境科学研究所参事)のもとで環境測定について1年間勉強された後、さらに1年間、国立公害研究所計測技術部で森田博士等と共に環境関係の標準物質の研究に参加され毛髪標準物質作製に尽力された方です。1981年帰国以来、中国で初めてコメ(米)、土じょう、コムギ(小麦)、キャベツ(cabbage)と豚の肝臓(Pork liver)などの国家一级標準物質を作製して、国家科学技術進歩獎、北京市科学技術進歩獎および商業部科学技術進歩獎を受賞されました。

また、先生は、1986年中国が中国計量科学研究院標準物質研究所を發展改組し国家標準物質研究所中心を設立する上で、日本との交流・コンセンサスを図るため通訳として活躍されました。

現職が北京市環境保護監測中心の技術者であることから、中国の大気・水質等汚染防止のため現在御苦労されています。

(文責 栗原)

表1 国家計量局により認証された環境標準物質

分 類	GBW No.	標 準 ガ ス	バランスガス
環 境 大 気 (自動車排ガスも含む)測定用	GBW 08101	CH ₄ 10 ppm	N ₂
	GBW 08102	" 50 "	"
	GBW 08103	" 100 "	"
	GBW 08104	" 500 "	"
	GBW 08105	" 1000 "	"
	GBW 08106	CO 10 "	"
	GBW 08107	" 50 "	"
	GBW 08108	" 100 "	"
	GBW 08109	" 500 "	"
	GBW 08110	" 1000 "	"
	GBW 08111	CO ₂ 10 "	"
	GBW 08112	" 50 "	"
	GBW 08113	" 100 "	"
	GBW 08114	" 500 "	"
	GBW 08115	" 1000 "	"
	GBW 08116	NO 50-200 μ mol/mol	"
	GBW 08117	O ₂ 21 mol/mol%	"
	GBW 08118	CO ₂ 1 mol/mol%	"
	GBW 08119	CH ₄ 1-100 μ mol/mol	Air
	GBW 08120	CO 5-50 μ mol/mol	"
	Permeation Tubes		Permeation Rate
	GBW 08201	SO ₂	0.37-1.4 (ug/min, 25℃)
	GBW 08202	NO ₂	0.6 -2.0 "
	GBW 08203	H ₂ S	0.1 -1.0 "
	GBW 08204	NH ₃	0.1 -1.0 "
	GBW 08205	Cl ₂	0.2 -2.0 "
	GBW No.	Type	Certified Element
	GBW 11101	Coal	S, C, H, Ash, 発熱量, 揮発物
	GBW 11105	Coal	
	GBW 08401	Coal Fly Ash	As, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Se, V, Fe, Cr, Zn
水 質 測 定 用	GBW No.	Type	Certified Element
	GBW 08601	標準液	Pb (1.00 ppm)
	GBW 08602	"	Cd (0.10 ppm)
	GBW 08603	"	Hg (0.01 ppm)
	GBW 08604	"	F (1.00 ppm)
	GBW 08605	"	As (0.50 ppm)
	GBW 08606	"	Cl, SO, NO,
	GBW 08607	"	Cd Cr Cu Ni Pb Zn (ppmオーダ)
	GBW 08608	"	Cd Cr Cu Ni Pb Zn (ppb オーダ)
	GBW 08609	"	Hg (1.00 ppm)

分 類	GBW No.	Type	Certified Element
底質測定用	GBW 07301	Stream	40-50 元素
	GBW 07308	Sediment	
	GBW 08301	River Sediment	As Ba Cd Co Cr Cu Hg Mn Pb Se Fe Be Ni Zn
土壌測定用	GBW 08302	Tibet Soil	38 元素
	GBW 08303	汚染土壌	20 元素
生物測定用	GBW 08501	Peach	As Ba Cd Cr Cu Fe Hg K
		Leaver	Mg Mn Pb Sr Co Se Zn B
	GBW 08502	Rice	As Ca Cd Cu K Mg Mn Fe
		Flour	Na Pb Se Zn
	GBW 08503	Wheat	As Ca Cd Cu Fe Mg Mn Pb
		Flour	Na Se Zn N P
	GBW 08504	Cabbage	As Ca Cd Cu Fe Mn Na K
	GBW 08551	Pork Liver	Se Pb Rb Zn N P 同上
	作 製	Cd-Rice	Cd (2.00 ppm) (作製中)
		Hg-Rice	Hg (0.02 ppm) (")
		人 尿	15 元素 (")
		Hair	15 元素 (")
		PCB	" (")
		B(a)P	" (")
		Chloro-benzol	" (")
		Chloro-hydro-carbons	" (")

表2 中国国家标准局により認証された環境標準物質

GSB No.	種 類
GSB Z 50001	COD
GSB Z 50002	BOD
GSB Z 50003	Phenol
GSB Z 50004	As標準液
GSB Z 50005	NH ₄ -N
GSB Z 50006	NO ₂ -N
GSB Z 50007	硬 度
GSB Z 50008	NO ₃ -N
GSB Z 50009	Cu Pb Zn Cd Ni Crを 含有している標準液
GSB Z 50010	F, Cl, SO ₄ を含有している標準液
GSB Z 50011	Soil ESS Z-1
GSB Z 50012	Soil ESS Z-2
GSB Z 50013	Soil ESS Z-3
GSB Z 50014	Soil ESS Z-4
GSB Z 10001	陰イオン界面活性剤の標準液

アルミニウム標準試料

社団法人軽金属協会分析委員会
委員長 藤沼 弘

1. はじめに

軽金属協会分析委員会（以下、当委員会と記す）では1980年以来、元軽金属圧延工業会の業務を継承し、純アルミニウム及びアルミニウム合金の分析用標準試料（以下、CRMと記す）の作製を進めてきた。

2. CRMの性格

CRMは、従来分析所間の偏差の解消、新分析方法の開発における正確さの証明、分析者の技術向上のチェック等にその使用目的があった。これだけならCRMの種類が一つでも一応の目的は達せられる。

固体のままで比較を行う機器分析法で用いるCRMの表示値は点ではなく線で与えられなければならない。つまりある装置で用いる検量線のチェックは1個のCRMではできない。組成が実際試料と類似し、目的成分量が異なるCRMを少なくとも3種必要である。これら一連のCRMを用いて検量線を作成すれば、吸光光度法や原子吸光法などでも、マトリックスの影響の問題は解決できる。

3. CRMの条件

CRMは、どの部分をとっても少なくとも分析誤差の範囲内で均一で、その表示値が正確でなければならない。金属は融解状態から凝固する過程で偏析現象が起こりやすいので、CRMの作製にあたっては十分留意しなければならない。同時に作製したものは均一であることを裏づける必要がある。

表示値の決定には、分析化学的素養をもつ熟練した分析所（者）が多数参加する共同分析によって行われる、それに用いる分析方法は、SI基本単位と直結した基準分析法及び

基準分析法によって実証された実用基準分析法が望ましい¹⁾が、現実にはむづかしい。

当委員会では、重量法、滴定法などの基礎が独立し、基本原理を異にする複数の方法を採用することにした。微量成分などは吸光光度法、原子吸光法、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光法などを用いるが、その場合でもマトリックスや共存元素の影響に対する検討を十分に行うこととした。

当委員会は現在までに、JIS 1000系純アルミニウムNo.5のほか、5052系合金3種（No. 52-A 1、52-B、52-C）及び6063系合金3種（No. 63-A 1、63-B、63-C）を作製した。以下にその経過を簡単に述べ、当委員会でのCRM作製の現状を紹介する。

4. CRMの作製

当委員会の委託を受けた事業所が、JIS規格に相当する材料を融解してピレットを鑄造し、洗浄後熱間押出法によって5～10mの丸棒を成形した。更に丸棒の表面を切削して逆偏析のおそれのある部分を除去し、直径45～50mmとした。

丸棒の押出し頭部と尾部約30mmを切断除去し、残りを5～10等分に切り出し、小丸棒とした。各小丸棒の両端25mmずつを切り取り、各ディスクに押出し頭部から順に番号を刻印し、均一度試験の試料とした。

5. 均一度試験

CRMは、長さ方向と断面方向の偏析を検討しておく必要がある。その均一度試験の方法は、機器を用いる比較分析でよいと考えられる。ここでは主として発光分光分析法で検討した。

4で得た数個～10数個のディスク状試料の表面を平滑に仕上げ、断面の外周部、中心部及びその中間部をそれぞれ2点ずつ発光分光分析を行い、各元素の測定値を求めた。

これらの測定値を分散分析²⁾し、ディスク内、ディスク間の分散の違い(F検定)及び平均値の偏り(t検定)を危険率5%で検討した。その結果、多くの場合は有意な差があるとはいえなかったが、マグネシウムの平均値間の偏りの検定において、No.52-B及びNo.52-Cの外周と中間、外周と中心に有意な差が認められた。

そこで、これらのディスク試料を12の分析所にランダムに配布し、それぞれが外周部、中間部、中心部を別々に超硬合金の刃物でこまかく切削し、重量法、滴定法、原子吸光法及びICP発光分光法でマグネシウムを分析(独立2回)した。これらの結果を統計処理したところ、有意差は認められなかった。

発光分光分析によるマグネシウム分析結果の偏りは、その測定条件によるものであらうと考え、これらのディスク試料は実用上偏析はないものと判定した。

6. 表示値決定のための共同分析

4で作製した小丸棒を25mmずつ輪切りにし、あらためて押し出し頭部から順に一連番号を付し、表面を旋盤仕上げし、1個ずつポリエチレンの袋に封入した。

それぞれの試料をランダムに取り出し、表示値決定のための共同分析用試料として各分析所に配布した。共同分析に参加した分析所は、わが国における軽金属の分析では水準以上の技術をもつ13～16機関である。

配布されたディスク試料は各所で切削し、十分洗浄した後、指定された7～11元素について、実施しうるいくつかの化学分析方法により、当初作製のNo.5及びNo.52-A1は平行測定($n=2$)、それ以後作製のものは繰り返し測定($n=2$)を行い、所定の有効数字に丸

めた2つずつの測定値を報告した。同時に分析方法、装置、測定条件、その他の特記事項を詳細に明示した。

7. 結果と解析

7.1 棄却検定

各所より報告された元素ごとの測定値($n=2$)を集計し、範囲(R_i)と平均値($\bar{x}_i$)を求めた。 R_i は上方管理限界 $D_4\bar{R}$ を超えるかどうかを調べたが、No.5及びNo.52-A1は平行測定のため $\bar{R}$ が非常に小さく、この判定はあまり意味をもたないと考えられた。したがってこの2つのCRMでは R_i が異常と判定できる測定値も含めて解析することにした。

その他のCRMで $D_4\bar{R}$ を超えるものについては、再度分析を行い、測定値($n=2$)を報告した。その結果、 R_i に異常はなかった。

所定のけた数に丸めた所内平均値(以下、測定値と記す)を小さい順に並べ、他のデータと著しく離れているときは、疑わしい値を統計的に棄却検定した。

検定方法は、JIS²⁾がDixon法、Grubbs法及びPearsonとStephens法を採用している。一方、水中の微量元素の共同分析がIAEA(国際原子力機関)主催で行われ、その結果が報告された³⁾。これについては多田らのぶんせき誌“入門講座”⁴⁾に詳しい。

IAEAでは、Dixon法(D)、Grubbs法(G)、ゆがみ係数法(S)及びとがり係数法(K)の4つの検定方法を危険率5%で用い、1組の測定値のなかで一番かけ離れた測定値1個を検定し、いずれかの方法で捨てられるならそれを捨て、次に残りの測定値のなかで一番離れているものを更に4方法で検定する。この手順を繰り返して、どの方法によっても捨てられる測定値がなくなるまで検定を行い、残りの測定値から平均値を算出するのが最もよいと結論づけている。

当委員会は協議の結果、このIAEAの検定方法を採用することにし、元素ごとに各測

定値を検定した。

4 方法の棄却力はどれが強く、どれが弱いとはいえない。ある場合はD法が強く、S法が弱いようにみえるが、その逆のこともあった。4 方法は互いに補完しているようである。

7.2 各種分析方法の比較

7.1の棄却検定で残った測定値を分析方法ごとにまとめ、方法間の相対的な測定精度及び偏りを調べた。各元素は少なくとも2方法で分析されているが、3以上の分析所で採用された方法による結果についてのみ検討した。

ここで用いられた分析方法は重量法、滴定法、吸光度法、原子吸光法、ICP発光分光法などである。JIS法も含まれるが、将来の改正に役立てるための検討が行われている方法である。JISにない微量成分は、当委員会が長年にわたって共同研究を行い、確立したLIS（軽金属協会規格）法が用いられた。また、ICP発光分光法も、共存元素の影響など十分な検討がなされている。

各分析方法による結果の分散分析を行い、元素ごとに2方法ずつを組み合わせて分散の違い及び平均値間の偏りの検討を行った。おおむね分析結果は各方法間でよく一致していたが、いくつかの元素においてF検定あるいはt検定の結果、危険率5%で有意差があるといえる場合があった。これらは2方法のうち、1方法の測定数が少なく、しかもばらつきが比較的大きい場合であった。しかし、これらも危険率1%では有意差があるとはいえなかった。

これらの結果は、当委員会で十分討議を行い、真の値がわからない以上、どちらの値も捨てることはできないとの結論に達した。いわゆるケミカルジャッジ¹⁾である。

8. 表示値の決定

測定結果の有効数字は、分析方法の精度を標準偏差で表したとき、その3分の1の値のけた数にするのが一般的である⁵⁾。しかしCRM

Mの表示値は、上記の方法で計算した平均値より、さらに1けた厳しくするのが妥当と考えられる。

当委員会はこれについて種々討議の上、次のように決めた。すなわち、標準偏差の2倍(2σ)の最初の数字が5を超えないけたまで有効とするが、その最初の数字が5を超えたときは、そのけたを下つき数字で示すこととする。これはσ/3の最初の数字の1けた前までを有効とするが、最初の数字が1のときはそのけたを下つき数字とし、9のときは前のけたを同じく下つき数字とするのとはほぼ同じになる。

当委員会で決めた方法で計算すると、たとえばNo.5のチタン及びバナジウムは、それぞれ0.0032、0.0068%となるが、チタンの全測定数13のうち11が、またバナジウムの全測定数14のうち13が、同一分析方法を用いており、分析方法固有の偏差が除去されているとはいえない。そこで、表示値はそれぞれ0.003₂及び0.007%とすることにした。

9. CRM作製の費用と国への要望

鋳塊の購入からCRM試料の作製、表示値決定のための化学分析等の全部を有償で行うならば、数種のCRM作製には数百万円を要するだろうと見積もられる。現実には各事業所の好意により、日常業務で忙がしいなかをほとんど無償でこれらを行っているのである。

米国NBSのように、自らもCRMを作製し、他機関が作製しているCRMの管理、援助を果たす国立機関の設立が望まれる。

10. おわりに

原研における原子力関係CRMのように、“真値の追求”が理想であるが、当委員会のCRMではまだまだその点“精度どまり”といわれてもしかたがない。しかし、以上述べたやり方が、現在の当委員会で実行できる最良のものであったと考える。

今後、CRMの作製に際しては、今回までの経験を十分活用し、慎重に対処すべきであると考えている。

文 献

- 1) 橋谷 博：ぶんせき，1984,121.,1986,721.
- 2) J I S Z 8402.

- 3) R.Dybczynski, A. Tugsavul, O.Suschny: Analyst,103,733 (1978).
 - 4) 多田格三，橋谷 博：ぶんせき，1982,138.
 - 5) 藤森利美：“分析技術者のための統計的方法”，P.36，日本環境測定分析協会(1986).
- (1988.11.受理)

アルミニウム分析標準試料リスト

a) 適 用 純アルミニウム分析用

試 料 No.	品 種	形 状	標 準 値 (%)								
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	そ の 他
1-A	JIS 1000系 純アルミニウム	ディスク型60φ×25t	0.10	0.37	0.14	0.03	0.014	0.002	0.012	0.005	—
2		60φ×25t	0.07 ₇	0.25	0.02 ₁	—	—	—	—	—	—
3		60φ×25t	0.05 ₀	0.09 ₁	0.001 ₉	—	—	—	—	—	—
4		60φ×25t	0.01 ₆	0.02 ₂	0.002 ₂	—	—	—	—	—	—
4-A		40φ×30t	0.015	0.036	0.005 ₄	—	—	—	—	—	—
5		50φ×25t	0.063	0.12 ₅	0.003 ₇	0.0015	0.008	0.0010	0.003 ₁	0.003 ₂	V 0.007 Ga0.011

販売価格：20,000円／個(会員 16,000円／個)

b) 適 用 アルミニウム合金分析用

試 料 No.	品 種	形 状	標 準 値 (%)								
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	そ の 他
03-A	JIS 3003	ディスク型45φ×30t	0.19	0.61	0.13	1.33	0.005	0.002	0.015	0.015	—
11	JIS 2011	60φ×25t	0.35	0.45	5.38	—	—	—	0.02	—	Bi0.57 Pb0.51
24	JIS 2024	60φ×25t	0.14	0.37	4.64	0.50	1.29	0.04	0.07	—	—
52-A 1	JIS 5052分析用	50φ×25t	0.11 ₃	0.190	0.025	0.07 ₂	2.3 ₄	0.19 ₇	0.018	0.030	V0.011 Ga0.013 Ni0.05 ₁
52-B	"	50φ×25t	0.036	0.041	0.047	0.021	1.9 ₉	0.16 ₄	0.060 ₀	0.002 ₉	V 0.0014 Ga0.007 ₂
52-C	"	50φ×25t	0.23	0.38	0.108	0.128	2.8 ₀	0.42 ₁	0.13	0.003 ₆	V 0.0034 Ga0.008
83	JIS 5083	60φ×25t	0.093	0.19	0.028	0.63	4.24	0.18	0.023	0.004	—
61-A	JIS 6061	50φ×25t	0.61	0.21	0.28	0.030	0.97	0.056	0.02	0.006	—
60	JIS規格外, 光輝合金	60φ×25t	0.60	0.17	0.002	0.002	0.57	<0.001	0.008	0.002	B 0.034
63-A 1	JIS 6063分析用	45φ×25t	0.44	0.10 ₈	0.0007	0.0012	0.70	0.0004	0.0020	0.0029	Ni 0.004 ₄
63-B	"	45φ×25t	0.21	0.107	0.0012	0.0012	0.46 ₅	0.0004	0.0020	—	—
63-C	"	45φ×25t	0.61	0.108	0.0007	0.0013	0.93	0.0004	0.0018	—	—
Z M-A	JIS 7N01	45φ×30t	0.085	0.18	0.023	0.43	1.38	0.11	0.60	0.013	Zr 0.096

販売価格：20,000円／個(会員 16,000円／個), 52-A1-52-B-52-Cのセット価格：50,000円, 63-A1-63-B-63-Cのセット販売価格：50,000円

c) 適 用 アルミニウムはく分析用

試 料 No.	品 種	形 状	標 準 値 (%)								そ の 他
			Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	
高純度Alはく	JIS 1N90	は く	—	0.010	0.0023	<0.0003	<0.0003	<0.0002	0.0003	—	Ni<0.0003 Bi,Pb<0.0005

販売価格：1,000円／m

問合せ先：(社)軽金属協会(〒103 東京都中央区日本橋2-1-3 日本橋朝日生命館, 電話 03-(273)-3041)

〈役員会開催〉

昭和63年12月27日(火)、15時30分から役員会を開催しました。講習会開催の件、見学会の件報告、会報原稿収集の件について審議検討しました。講演会は、来年度実施することになりました。

〈おわび〉 以上のようなことで、講演会は63年度は開催しません。おわび申し上げます。

〈見学会開催〉

昭和63年12月6日(火)、9時両国駅前出発(バス一台貸切)、つくば市の農林水産省畜産試験場(午前)森林総合研究所(前林業試験所)を見学。参加者は、会長・副会長他24名でした。昼食は、最近筑波大学の近くに完成した和光純業工業K.K.のホールをお借りしました。お世話になりました。来年度の見学先希望がありましたら御連絡下さい。

〈ISO/REMCOの関係〉

- 昨秋に開催される予定であった、第14回ISO/REMCO(標準物質委員会)が、1989年5月19日から21日までの3日間、中国北京市で開催されることになりました。極東地域で開催されるのは初めてです。日本からは計量研究所熱物性部今井部長が代表で出席されます。
- ISOガイド30(標準物質に関する用語と定義)、31(標準物質の認証書の内容)及び35(標準物質の認証一通則と統計的原則)の日本語訳が(財)日本規格協会から近く出版されます。
- 中国に国家標準物質研究中心が設置され、1988年6月1日、その開所式があったことは既報の通りですが、1989年5月15日から18日まで、「認証標準物質に関する国際シンポジウム」が中国北京市で開催されます。

〈標準物質に関する施策〉

- 工業技術院では1990年代のビジョンの一環として、産業技術部会標準政策分科会を設置し、「標準物質・計量行政」についてのワーキンググループを構成し検討を行っています。今後国の施策が期待されます。

—編集後記—

- 「21世紀と分析機器」のテーマで坂田先生から原稿をいただきました。奇しくも、工業技術院でも1990年代ビジョンの一環として「標準物質の整備」をどうするか再検討することになり、今後の方策が期待されます。
- 今回、中国の環境事情、標準物質事情を全浩先生から寄稿していただきました。独学で日本語をマスターされた先生に敬意を表します。
- 国内の標準物質は、今回軽金属についての状況を記載しました。次回は日本アルミニウム連盟にお願いする予定です。
- 昭和63年1月7日(土)、早朝「天皇崩御」の悲報に接し、哀痛の意を表します。昭和から平成へと時代(元号)が変り、これからもより一層の繁栄を期待したいものです。

(C.K記)

—編集後記—