

標準物質協議会

会 報

1990・9

第 15 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。

ISO/REMCO特別会議出席報告

化学技術研究所
化学標準部

久保田 正 明

1. はじめに

国際標準化機構 標準物質委員会 (ISO/REMCO) の特別会議が、1990年5月17、18日にフランスの国立試験研究所 (Laboratoire National D'Essais, パリ) で開催された。

今回の会議は、1991年5月6～8日に予定されている第15回ISO/REMCO会議に向けて、各 Task Group の活動に関する討議を行うために開かれたものである。第12～14回の会議には日本から今井秀孝氏 (計量研究所) が出席され、本会報にも報告を書いておられる。今回の特別会議には筆者が参加する機会を得たので、その内容を簡単に紹介させていただく。

2. 活動報告と今後の活動

仏、英、ベルギー、日、米、ソ連、ポーランド、中国より計13名が参加し、REMCO委員長 A. Marschal (LNE) の司会により3つの Task Group 合同で討議が行われた。

2.1 TG1

Task Group 1はHierarchyについての検討を担当しており、A. J. Head (英) がISOガイド30の見直しについて報告した。

このガイドには、標準物質に関する用語及び定義が記されているが、その中のいくつかに関しては、従来より国際計量用語 (VIM) や他のISOガイドとの整合性が問題になっていた。

今回は、認証標準物質(CRM)、認証されていない値 (uncertified value)、不確かさ(uncertainty)、正確さ (accuracy) などの定義について改訂案が示された。中でも CRM の定義の改訂は重視すべき点と考えられるので、以下に改訂案を記載しておく。

"A reference material which is accompanied by a certificate (issued by a certifying body) in which the values of more properties (together with their corresponding uncertainty intervals) are reported. The certified values must be based on the results of technically valid procedures and be traceable to the most reliable realisation of the unit in which the values are expressed"

現在のガイド30における定義と異なる主な点は、「認証書に遡及することができるもの」という項が削除されていることである。即ち、CRMとその認証書は分離できないものと考えべきであり、片方だけでは使いものにならないという考え方に基づいている。この定義でよいのか否か、我が国としても意見をまとめおく必要がある。

CRMの定義が混乱しているのはCRMの範囲が昔より広がってきていることにも原因がある。その他の用語に関しても、現在のガイド30の定義は必ずしも一般性を持ったものではないため、今後も改訂作業を続けてゆく必要性が確認された。

2.2 TG 2

Task Group 2 は、Calibration についての検討グループであり、ここでは先に仏語で出されていた校正方法に関する文書の英訳が J. P. Caliste (LNE) より配布され、内容の説

明が行われた。この文書は、標準物質を用いて機器を校正する場合の統計的手法について述べたもので、線型回帰の函数式と回帰定数、測定に關与する信頼区間の決定などが記載されている。これに対しては、校正の基本概念を述べたものとして概ね認める考え方と、システムノイズ、認証値の不確かさ、マトリックス効果など実際の問題を考慮すべきとの意見が対立した。後者も支持する意見が多数出されたため、統計的手法で何ができるかさらに追求するとともに、実際の分析に關連性を持たせるため、検量線の実例を含めるなどの方策を検討してゆくことになった。

2.3 TG3

Task Group 3では、Promotionに關する検討を進めてきており、米国 NISTのS. D. Raspberry より最近の活動と近く予定している活動が報告された。これまでも国際機関誌、學術雑誌へのRM關連記事の掲載やワークショップの開催を行ってきたが、今後、ISO/TCとの情報交換、将来ニーズの調査、数育と啓蒙などを推進するとともに、發展途上国対策委員会 (DEVCO) でのワークショップ開催及び IUPAC (1991年8月) での展示などの活動計画が示された。

3. その他

その他の事項として、国際法定計量機關の提案幹事国会議の1つである OIML/SP 27との協力關係について、国際法定計量局 (BIML) の B. Athane より説明があった。SP27は計量器の検定を目的とした標準物質の使い方的一般原則について検討を行う會議であり、従来より REMCO の活動との重複がしばしば

問題になっていた。この件に関し、OIMLとしては、REMCOの活動が始まった頃の考え方に立ち戻り、SP27がREMCOの作業に参加すること、並びにREMCO文書をSP27で採用することもあり得ることを再確認し、この分野でのOIML独自の活動のある期間停止することが報告された。

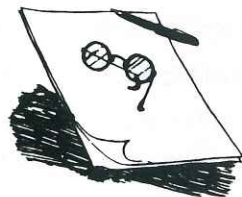
なお、今回の会議に先立ち、標準物質の国際データベースである COMAR (Database for Certified Reference Materials) の 準備委員会会合と調印式が15～16日に同じ会場で開催されたため、その概要報告も行われた。

COMARは、世界的規模での標準物質の効率的利用、供給体制整備などに資するため、LNEが ISO/REMCO に提案し、承認されていたものであり、すでに1988年にその中央事務局が LNE に設置されている。これまでに、仏、西独、英、米、ソ連の5ヶ国がこれに協力しており、今回さらに日本と中国とが参加するのを機会に、運用規約である COMAR MEMORANDUM (案) の検討とこれについての調印式が行われた。日本からは通商産業検査所がナショナルコーディングセンターとして、国内データ収集とコーディング、中央事務局へのデータ送付、国際ファイルの国内提供などにあたることになっており、調印式には同所の岡本恵司氏が代表として出席された。

4. おわりに

会議は informal meeting として終始自由討論で進められた。それぞれの Task Group の今後の活動計画策定という方向で議論は行われたものの、必ずしも明確な結論が得られたわけではない。むしろ、各グループの活動

の現状をお互いに認識し合うという点でそれなりの意義があったというべきであろう。会議の合間には各委員の間で標準物質活動一般についての情報交換も盛んに行われた。筆者も英国、ソ連の代表から日本の標準物質についての情報を提供して欲しいとの要望があった。情報提供機関についての質問も受けたが、我が国に標準物質活動に係る一元的な機関あるいは窓口の存在しないもどかしさを改めて感じさせられた。国際的活動の重要性が年々高まる中で、1日も早く国内の体制整備が進むことを心から期待したい。



化学標準物質（標準ガス）

(財)化学品検査協会
化学標準部 野村 杉 哉

1. はじめに

計量行政審議会は昭和48年8月「公害計測用化学標準物質の標準のあり方」について通商産業大臣宛建議した。この建議に基づき通商産業省は、公害計測に用いる化学標準物質の信頼性を確保し、計測の適正化及び計測値の信頼性の向上を図るため、国家標準につながるトレーサビリティ体系を早急に整備するとともに、検査制度を導入した。この検査制度に基づき標準ガスの検査が実施された。

2. 計量行政審議会の建議の内容

建議の概要は次のとおりである。「公害計測用濃度計の目盛定め及び目盛校正に用いる化学標準の国家標準体系を考えると、高純度物質の純度確定、組成標準物質の濃度組成の確立、化学標準物質の検査体制及び供給体制の確立などを一元的に決定することが重要である。」とし、更にこれらの事項について以下のように 化学標準物質の国家標準を確定することとした。

- 1) 高純度標準物質の一次標準は、特定の国立研究機関によって純度が確定されたものとする。
- 2) 二次標準は、国立研究機関の監督指導の下にある公的検査機関によって、一次標準をもとに純度が確定されたものとする。
- 3) 組成標準物質は、二次標準を用いて、国立研究機関の監督指導の下にある公的検査機関によって、濃度組成が確定

されたものとする。

- 4) 市販される標準物質は、二次標準又は組成標準物質をもとに、純度又は濃度組成が確定されたものとし、品質確保を図るために公的検査機関による検査体制の確立及び計量法第76条の規定による品質表示商品への指定等について検討するものとする。
- 5) 計量行政審議会の下部組織として化学標準専門部会（仮称）を設置し、市販される実用標準物質の検査体制等必要事項について審議することとする。なお、検討にあたっては、日本工業規格（以下 JIS という）等についても十分配慮する。

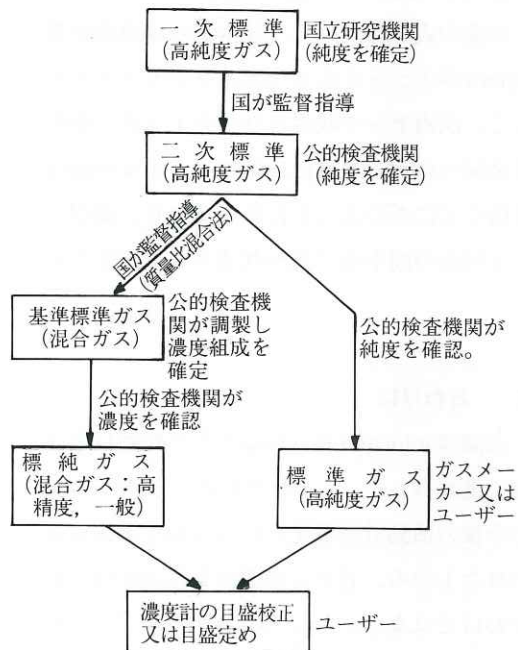


図1 標準ガスのトレーサビリティに基づく供給体系
国立研究機関：工技院化学技術研究所
公的検査機関：(財)化学品検査協会

3. 標準ガス

3.1 標準ガスの供給体系

容器詰め標準ガスは、トレーサビリティに基づく供給体系にしたがって標準ガス検査制度が実施され、品質が確認された標準ガスの供給が行われている。その供給体系を図1に示す。前述の建議文中の高純度標準物質を一次標準（高純度ガス）、組成標準物質を基準標準ガス（混合ガス）に読みかえると標準ガス確立に対する国の体制が理解できる。

すなわち、一次標準は工技院化学技術研究所（以下化技研という）が確定する。二次標準は（財）化学品検査協会が化技研の指導のもとに確定する。この二次標準を使って工技院計量研究所の指導のもとに混合ガスの基準標準ガスを作製する。この基準標準ガスで市販標準ガス（メーカー作製）の値を確認検査し、定められた基準に適合していれば合格ラベルが貼付され市販される。

3.2 標準ガスの種類

容器詰め標準ガスの種類は、表1及び表2に示されるものであり、通常、内容積3.4ℓ、10ℓ又は47ℓの高圧ガス容器の中に100～150 kg f/cm²の圧力で充てんされ供給されているが、低圧容器（スプレー缶）詰めとして供給される場合もある。

ゼロガスを除く容器詰め標準ガスは、原則として表1に示すように、高精度、一般1級及び一般2級の3つの等級に区分され、かつ、ガスの種類及び濃度域によって偏差・有効期限が異なる。ゼロガスは、表2に示すように不純物含有量の違いによって、発生源用ゼロガスと環境用ゼロガスとに区分される。

表1 検査対象標準ガスの種類と検査規格
(ゼロガスを除く)及び有効期間

種 類 (成分ガス 一希釈ガス)	濃 度 範 囲	偏差(%) *1		有効期間
		高精度 1 級	2 級	
NO-N ₂	0.4ppm以上 0.5ppm以下	—	±10	6ヶ月
	0.5ppmを超え 1ppm以下	—	±5.0	6ヶ月
	1ppmを超え 5ppm以下	±3.0	±5.0	6ヶ月
	5ppmを超え 30ppm以下	±1.5	±2.5	6ヶ月
	30ppmを超え 250ppm未満	±1.0	±2.0	6ヶ月
	250ppm以上 5%以下	±1.0	±2.0	1 年
SO ₂ -N ₂	0.4ppm以上 0.5ppm以下	—	±10	6ヶ月
	0.5ppmを超え 1ppm以下	—	±5.0	6ヶ月
	1ppmを超え 5ppm以下	±3.0	±5.0	6ヶ月
	5ppmを超え 50ppm以下	±1.5	±2.5	6ヶ月
	50ppmを超え 250ppm未満	±1.0	±2.0	6ヶ月
	250ppm以上 1%以下	±1.0	±2.0	1 年
CO ₂ -N ₂	270ppm以上 16%以下	±1.0	±2.0	1 年
CH ₄ -Air	0.8ppm以上 10ppm以下	±1.5	±2.5	6ヶ月
	10ppmを超え 30ppm未満	±1.0	±2.0	6ヶ月
	30ppm以上 50ppm以下	±1.0	±2.0	1 年
CO-N ₂	2.4ppm以上 50ppm以下	±1.5	±2.5	6ヶ月
	50ppmを超え 100ppm未満	±1.0	±2.0	6ヶ月
	100ppm以上 15%以下	±1.0	±2.0	1 年
C ₃ H ₈ -Air	180ppm以上 1.5%以下	±1.0	±2.0	1 年
C ₃ H ₈ -N ₂	2ppm以上 20ppm未満	±1.0	±2.0	6ヶ月
	20ppm以上 500ppm以下	±1.0	±2.0	1 年
O ₂ -N ₂	0.9%以上 25%以下	±1.0	±2.0	1 年
NO ₂ -Air	4ppm以上 50ppm以下	±7.0 *2	—	6ヶ月
(CO+C ₃ H ₈)- N ₂ *3	CO : 2.4ppm以上 15%以下 C ₃ H ₈ : 180ppm以上 1.5%以下	CO : ±1.3 C ₃ H ₈ : ±1.0		

* 1 偏差(%) = $\frac{\text{表示値} - \text{測定値}}{\text{測定値}} \times 100$

* 2 1 級のみ

* 3 低圧容器(スプレー缶)詰めのみ、等級なし

表2 検査の品質区分とその方法

品質区分		検査方法
高精度標準ガス		全数検査であって、原理的に異った2つの分析方法で測定し、表示値との偏差が、いずれも規格値以内であり、かつ干渉成分が規格値以下であること。
一般標準ガス	1級	全数検査であって、表示値との偏差が規格値以内であること。
	2級	抜取検査であって、表示値との偏差が規格値以内であること。
缶入標準ガス (低圧容器詰め)		抜取検査であって、一酸化炭素は表示値との偏差 $\pm 1.3\%$ 、プロパンは表示値との偏差 $\pm 1.0\%$
発生源用ゼロガス (窒素・空気)		抜取検査であって、共存成分として CO 1.0ppm以下、NO 0.1ppm以下 CO ₂ 1.0ppm以下、SO ₂ 0.1ppm CH ₄ 0.5ppm以下、
環境用ゼロガス (空気) [窒素酸化物・ 硫黄酸化物測定用]		抜取検査であって、共存成分として NO+NO ₂ : 0.005ppm以下 SO ₂ : 0.005ppm以下

3.3 標準ガスの国際比較

標準ガスは、トレーサビリティに基づく供給体系に従って、国内的に標準値が統一されている。この標準値の国際的な整合性については、過去2回実施された国際比較によって立証されている。第1回目は、1975年～1976年にアメリカのNBS(現在NIST:National Institute of Standards and Technology)、EPA(Environmental Protection Agency)及びARB(Air Resources Board of California)の3機関とで行われ、第2回目は、1980～1983年にNBS、EPA、イギリスのBOC(British Oxygen Co. Ltd.)、オランダのVSL(Van Swinderen Laboratorium)及びフランスのALL(Air Liquide)の5機関とで行われた。第1回目の結果からは、測定所間によって多少の違いはあったが、質量比混合法濃度と測定値との差を偏差で表すと、ほぼ $\pm 2\%$ で一致した。

第2回目の結果を、各機関の測定値と質量比混合法濃度との偏差で表わし、表3に示す。表3から各成分ごとに解析すると、

(1)CO/N₂ 偏差が1%を越えた測定値は、5ppmのNBS(-2.77%)及びEPA(-5.40%)、25ppmのVSL(-1.83%)の3つがあっ

た。この3つの値を除いて解析すると、CO/N₂の偏差率の平均は0.33%以内で一致していた。

(2)CO₂/N₂ 質量比混合法濃度と各機関の測定値は、濃度が1～2%という比較的高濃度であることなどからCO₂/N₂の偏差率の平均は0.1%以内であり、各機関の測定値はよく一致していた。

(3)NO/N₂ 持ち廻りの前と後(2年4ヵ月間)において測定された化学品検査協会(CITD)の測定値から明らかなように、各機関の測定値が系統的(経時的)に減少する傾向が見られた。特に5,20ppmについては、その傾向が大きく経時的に濃度が減少したことが認められた。VSLの5ppmの偏差率が1.31%という正の値を示したことは特異な点である。

50～1000ppmの偏差率の平均は0.099%～0.474%の範囲にあり、持ち廻りに要した期間が長いこと、活性の強いガスであるにもかかわらず、よい一致を示した。5,20ppmについては、経時特性を単回帰分析により解析した結果、回帰直線に有意性が認められた。

表3 標準ガスの国際比較 (1980~1983)

成 分	質量比混合法 濃度 mol ppm	各機関の測定値* ¹ と質量比混合法濃度との偏差* ² (%)						
		CITI	NBS	EPA	BOC	VSL	AL	CITI
CO/N ₂	967.0	+0.02	±0	-0.12	+0.63	-0.22	±0	-0.10
	467.2	-0.02	-0.04	-0.16	+0.17	-0.32	+0.04	-0.36
	95.74	-0.24	-0.15	-0.24	+0.90	-0.08	+0.27	-0.61
	24.06	+0.37	-0.25	-0.41	-0.71	-1.83	-0.67	-0.33
	4.947	—	-2.77	-5.40	-0.26	-0.34	+0.06	-0.12
CO ₂ /N ₂	19150	+0.05	-0.21	+0.14	+0.31	+0.10	±0	±0
	14490	+0.21	-0.14	+0.01	-0.28	-0.13	+0.07	-0.14
	10110	-0.20	-0.10	-0.11	+0.20	-0.11	-0.10	-0.20
NO/N ₂	939.2	+0.11	+0.51	+0.13	+0.30	-0.04	-0.13	-0.19
	464.4	+0.28	+0.34	+0.37	+0.22	-0.04	+0.34	-0.13
	252.8	±0	-0.44	+0.61	+0.71	±0.	+0.08	-0.32
	94.47	-0.14	-0.39	-0.03	+0.91	-0.13	-0.29	-0.37
	46.66	-0.28	-0.56	-0.23	+0.58	-0.60	-0.77	-1.46
	18.14	-0.22	-1.32	-0.79	-1.65	-1.49	-2.43	-3.58
	4.744	-0.51	-1.14	-0.76	-0.51	+1.31	-3.04	-4.83
SO ₂ /N ₂	968.3	-0.22	-0.24	/	+0.49	-0.68	+0.18	-0.49
	448.4	-0.09	-0.43		+2.36	+0.16	+1.47	-0.13
	253.9	-0.16	-0.87		+0.43	+0.08	+0.83	-0.28
	91.47	-0.27	-1.83		+3.09	+0.47	+0.69	-0.13
	47.09	-0.15	-3.38		+0.23	+0.87	-0.19	+0.53
C ₃ H ₈ /N ₂	2908	+0.03	+0.07	+0.05	+0.86	-0.17	+0.07	+0.14
	1201	±0	+2.41	+0.05	-0.08	±0.	±0	+0.08
	592.0	+0.05	+0.17	+0.30	+0.68	+0.15	+0.14	+0.29
	297.5	+0.07	+0.30	+0.16	+0.17	±0.	±0	+0.03
	148.1	-0.07	+0.34	+0.24	-0.07	+0.27	+0.07	-0.27
C ₃ H ₈ /Air	94.95	+0.05	-0.16	+0.67	-0.19	+0.26	+0.05	+0.10
	48.80	+0.14	-0.61	+0.11	+0.14	+0.14	±0	+0.12
	18.84	+0.27	±0	+0.34	-0.21	+0.16	+0.32	+0.32
	9.467	+0.40	-0.07	+0.27	-0.40	+0.28	+0.03	+0.40
	3.431	-0.18	+0.26	+0.55	-0.44	+0.64	-0.03	±0

* 1 (1) CITI : Nov. 1980

(5) VSL : Jan. ~ Apr. 1982

(2) NBS : Jan. ~ Feb. 1981

(6) AL : Jun. ~ Oct. 1982

(3) EPA : Mar. 1981

(7) CITI : Feb. ~ Mar. 1982

(4) BOC : Sep. 1981

* 2 偏差 (%) = $\frac{(\text{測定値}) - (\text{質量比混合法濃度})}{(\text{質量比混合法濃度})} \times 100$

以上の結果から、VSLの5ppmを除き、経時変化を考慮すれば、NO/N₂全濃度について偏差率の平均は0.65%以内で一致していた。

(4)SO₂/N₂ 偏差が1%を超えた測定値は50ppmのNBS(−3.38%),100ppmのNBS(−1.83%)及びBOC(+3.09%),500ppmのBOC(+2.36%)及びAL(+1.47%)の5つがあった。この5つの値を除いて解析すると、SO₂/N₂の偏差率の平均は0.26%以内で一致していた。なお、SO₂/N₂の比較はEPAでは行われなかった。

(5)C₃H₈/N₂及びC₃H₈/Air, C₃H₈/N₂の偏差が1%を超えた測定値は、1200ppmのNBS(+2.41%)のみで、このNBSの値を除いて解析すると、偏差率の平均は0.25%以内で一致していた。

C₃H₈/Airについては、偏差率の平均は0.17%以内で一致していた。

この結果、国際比較が2年4ヵ月という長期間に渡って行われたことを考慮すると、各機関の標準ガスの濃度がよく一致しており、濃度の違いはほとんどのものが1%以内であることが確かめられた。

4. おわりに

標準ガスに関しては、明確なトレーサビリティ体系が確立しており、信頼性の高い化学標準物質が供給されている。しかし、その種類が一部の公害計測用に限定されている。環境測定用化学標準物質として必要な物は非常に多く、今後これらについての検討が必要であろう。

文 献

栗原力 他：標準ガス供給の現状と将来、大気汚染学会誌 第20巻第4号(1985年)

工業技術院計量研究所、(財)化学品検査協会編：質量比混合法標準ガスの国際ラウンドロビン テストに関する報告書(未発表)

お知らせ

平成2年度通常総会

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| ●日時 平成2年6月21日(木)11時～11時50分 | 2. 平成2年度事業計画(案)並びに収支予算(案)の件 |
| ●場所 飯田橋会館松の間 | 3. 規約の一部改正(案)の件 |
| ●議題 1. 平成元年度事業経過並びに収支決算報告の件 | 4. その他 |

編集あとがき

◎平成2年5月、REMCOのTask Groupの活動ということで特別会議がパリーで開催され、その時の状況を執筆していただきました。用語の定義で認証RM(CRM)の定義の改訂案が提出されたとのこと。フランスが行っているCOMARへの登録(運用規約について調印が行われた。)の関係から、日本もこの際CRMの問題について真剣に考えて欲しいと思います。

◎会報の第3号から国内標準物質についての紹介をしてきましたが、今回は標準ガスについて紹介していただきました。次号は原子力関係を予定しております。

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