

標準物質協議会

会 報

1987・6

第 6 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。

—REMCOの定義—

国立公害研究所の環境標準試料

国立公害研究所
計測技術部 岡本 研作

国立公害研究所は、今から13年前に筑波研究学園都市に新設された環境庁の研究所である。計測技術部は環境汚染物質の微量分析法の開発を中心とする研究を行ってきたが、標準試料に関する研究も計測技術部の発足当初から一つの柱として入っていた。不破敬一郎計測技術部長（現 副所長）はかねてよりNB S（米国標準局）の事情にくわしく、丁度NBSのOrchard Leaves（果樹葉）やBovine Liver（子牛肝臓）が国内で利用できるようになり、環境分析の信頼性を保つためにこうした環境試料の標準が不可欠な事を痛感されていた。筆者は不破部長と共に、1976年にハワイで開かれた日米科学協力事業「標準試料中の微量元素の分析法」に関する会議（代表者 斎藤信房東大教授、Dr. LaFluer NB S）に出席して我が国でも独自の標準試料が

必要なことを痛感し、国立公害研究所において環境試料の標準試料を作製することとした。

以来、試行錯誤を繰り返しながら標準試料の調製を行ってきた10年が過ぎた。年1種類を目標としてきたので10種類の標準試料ができたことになる。写真に示すように、国立公害研究所の標準試料の大部分が生物標準試料であり、その他に底質試料、大気粉塵試料が含まれている。いずれも、元素含有量に関して保証値（certified value）が定められている。標準試料は均質な（homogeneous）ものでなければならないが、環境試料は本来均質性に乏しい（heterogeneous）ので、均質化のために試料の粉碎、ふるい分け、混合などの様々な操作が行われる。しかも、長期間供給できるだけ的大量の試料調製を必要とするた



(左から)リョウブ、池底質、クロレラ、頭髮、ムラサキイガイ、茶葉、自動車排出粒子、
ホンダワラ、玄米粉末 (後列)人血清

め、多大の労力と費用を必要とする。特に、出来上がった標準試料が環境試料を代表できるように、外部からの汚染を極力防ぐことが肝要であり、粉碎容器の選定、実験室の清浄化などが重要である。また、生物試料の場合には安定性が悪いので、カビ等の微生物による変性を防ぐため、乾燥して水分含量を減少させたり、必要に応じてガンマ線照射による殺菌を行っている。標準試料の調製法の詳細はレポートを参照していただきたいが、とにかく環境試料の場合には、原料の採取、調製、分析、保存のどこを取っても細心の注意を要する。次に国立公害研究所の標準試料について紹介させていただく。

1. リョウブ (Pepperbush)¹

リョウブは我が国の山地に自生する小喬木であり、葉にCo, Zn, Mn, Ni, Cdなどを蓄積することが知られている。栃木県足尾町から採取したリョウブ葉を用い、乾燥後、アルミナボールミルで粉碎し、ナイロンふるいを通して80メッシュ以下の部分を集め、二分器で混合後、1100本のガラス瓶に14g ずつ充填した。16元素について保証値、5元素について参考値が定められているが、リョウブ標準試料の特徴は、他の植物標準試料に比べて、Mn, Zn, Co, Ni, Cd, Ba, Rbなどの含有量が高いことである。

2. 池底質 (Pond Sediment)²

本標準試料は、東京大学三四郎池から採取した底質から調製した。試料は風乾後、アルミナボールミル中で粉碎し、200メッシュを通

過した部分を二分器で混合後、2000本のガラス瓶に20g ずつ充填し、コバルト60照射による殺菌を行った。池底質標準試料の元素組成は重金属含有量がやや高く、皇居堀の底質などと似ており、都市域における代表的な底質試料と考えられる。

3. クロレラ (Chlorella)³

クロレラは、藻類の代表的なものであり、水界の環境汚染を研究する上で重要な試料となりうる。培養された市販の調剤用クロレラを用い、混合後、36g ずつ褐色瓶に充填した。クロレラ中の重金属含有量は低く、リンの濃度が高いことから、分析が難しい試料といえる。

4. 人血清 (Freeze-dried Human Serum)

人血清を均質化した後、凍結乾燥したものであり、5 mlの蒸留水を加えて再構成する。本試料中の微量元素の分析は極めてむずかしく、まだ保証値を定めるに至っていない。

5. 頭髮 (Human Hair)⁴

本標準試料は、日本人男子の頭髮を洗浄後、メノウボールミルで粉碎後、均質化して2g ずつ充填したものである。元素組成は日本人男子の頭髮を代表しうると考えられるが、メノウ起源の混入がいくつかの元素についてみられる。

6. ムラサキイガイ (Mussel)⁵

ムラサキイガイは沿岸海水の汚染をモニターするための指標生物として重要であり、世界的なMussel Watchも行われている。ムラサキイガイ可食部を冷凍粉碎後、凍結乾燥し、均

質化して10g ずつ充填し、ガンマ線殺菌を行った。ムラサキイガイ標準試料の元素組成はバックグラウンド値に近いものであり、環境分析に大変有用である。

7. 茶葉 (Tea Leaves)⁶

茶葉はリョウブに続く植物標準試料として作製したものであり、重金属含有量は、一部の元素を除いて、低い。煎茶をアルミナボールで粉末化し、80メッシュ以下の部分を混合後、22g ずつ充填した。

8. 自動車排出粒子

(Vehicle Exhaust Particulates)⁷

本年度に配布を開始した標準試料である。高速道路の排気装置の静電集塵器から採取した試料を用い、エタノールと混合してペースト化、乾燥後、顆粒として混合後、7g ずつ充填した。大気浮遊粒子状物質関連の貴重な標準試料であり、その元素組成は自動車排出粒子を代表しうると考えられる。

9. ホンダワラ (Sargasso)

ホンダワラは日本近海に分布する代表的な海藻であり、海洋汚染をモニターする立場から、ムラサキイガイに引き続いて海産生物の標準試料として調製した。現在、共同分析が進行中であり、近く保証値を定める予定である。

10. 玄米粉末 (Rice Flour-Unpolished)

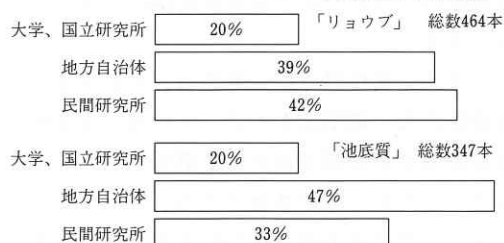
米は日本人の主食として健康に密接に関係しており、環境汚染の判定基準に玄米中の濃度が使われている例もある。玄米粉末標準試料はカドミウムの濃度が異なる3種類の玄米

粉末(低、中、高レベル)で1セットとなっており、カドミウム以外の元素濃度は良く似ている。

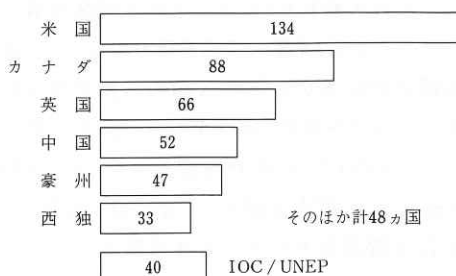
国立公害研究所では、分析値の正確さを保つために、「原理が異なる3種類以上の分析法が用いられ、分析値が許容範囲内で一致する」元素についてののみ保証値を定めている。一つの研究所で用いる分析方法には限界があるので、全国の様々な研究機関の協力をあおいでおり、今までの標準試料の保証値を決定することができたのも、こうした暖かい支援のおかげと感謝している。

さて、国立公害研究所の標準試料はどのように利用されているだろうか。国内については、(財)環境調査センター(03-212-2747)を通して頒布されているが、リョウブと池底質標準試料の配布先は地方自治体および民間の研究所がそれぞれ4割程度を占め、標準試料が特に環境分析の現場で必要とされることを示している。外国に対しては、国立公害研究所から直接配布しているが、現在、48か国へ試料を送付している。1985—1986年度の実績を図に示すが、米国、カナダ、英国、中国、西独などの先進国を中心として数多くの標準試料を送付しており、またIOC/UNEP(国際海洋委員会/国連環境計画)などの国際機関の活動にも協力している。このように、標準試料はinternationalなものであり、同じ試料をとおして分析値のcompatibilityが語りあえるものである。

国立公害研究所標準試料「リョウブ」「池底質」の国内配布先
(昭和61年9月現在)



国立公害研究所標準試料の国外配布数(1985—1986)



文献

1. 岡本研作、不破敬一郎；季刊環境研究，30, 97-109(1980)、
岡本研作；国立公害研究所研究報告書 No.18(1980)
2. 岡本研作、不破敬一郎；季刊環境研究，34, 125-138(1981)、
岡本研作；国立公害研究所研究報告書 No.38(1982)
3. 岡本研作、不破敬一郎；季刊環境研究，42, 114-122(1983)
4. 岡本研作、森田昌敏、全浩、植弘崇嗣、不破敬一郎；季刊環境研究，55, 109-117(1985)、
5. 岡本研作、不破敬一郎；季刊環境研究，50, 108-117(1984)、
K. Okamoto, K. Fuwa; Analyst, 110, 785-789(1985)
6. 岡本研作、不破敬一郎；季刊環境研究，62, 167-172(1986)、
K. Okamoto, K. Fuwa; Fresenius Z. Anal. Chem. 326, 622-626(1987)
7. K. Okamoto; Anal. Sci. 3, 191-192(1987)

分析機器と標準物質

株式会社 島津製作所東京研究所
所長 坂田 衛

1. 分析機器の方言

分析機器は、一般に試料をある場におくことにより、その化学性なり物性に基く現象を発生させ、さらに多くの場合、その現象を客観量とするため、何らかの方法で検出・観測して電気出力に変換する。

さて、その現象なり出力の化学的・物理的情報への再変換において、その信号がそのまま意味をもつ場合と、物性、化学性既知の物質をごく近い時間帯に同じ場において得られた信号との比較により具体的情報に変換する場合とがある。

前者は試料をガスフレーム中に注入し、そのフレームフォトメトリーにおける波長走査プロファイルから、元素の存否を確かめるとか、蛍光X線分析において特性X線の波長走査を行い、そのスペクトルから定性を行う場合がそれに当る。このような、元素の輝線スペクトルとか特性X線という、宇宙普遍の、不連続量を対象とする場合は機器出力がそのまま情報となる。もち

ろん、そのとき情報に変換するには、波長目盛なり、波長の知識が存在しているわけで、それを得るためにやはり何らかの物質が存在しているのではあるが、しかし分析行為の段階ではそれを使用したり、意識したりはしない。そしてこれは、「定性」の段階の話である。

しかしこのような分光スペクトルを用いる場合以外の分析においては、そしてまた分光スペクトルを用いる場合でもそれが「定量」ということになってくると、信号は連続量であり、しかも物質質量と必ずしも直線的関係にあるとは限らないため、比較を行わないと具体的情報にならない。そして分析機器の使用実態からいうとこのケースが圧倒的に多いはずである。

つまり分析機器というものは、生のままで意味のない電気出力を出しているにすぎず、既知物質との比較ではじめて意味をもつに至るというのが一般の状況である。

さて、その出力の意味づけであるが、現在

それは育ての親に依存している。つまり、使用目的によって適当な既知物質が使用者が選定し、スケールを設定している。したがって分析機器の語る言葉は、それぞれの育ての親の方言をそのまま反映している。これは考えてみると驚くべきことで、これだけ分析機器が普及し、使用されているということは、それだけの方言が発生していることになる。よくこれで物事が丸くおさまっている、と思う。あるいは、ひょっとしたら丸くおさまっていないし、それを我々が知らないのかもしれない。そしてそのようなことを考えた人もいないのかもしれない。

使用者は使用者なりの空間で一つの宇宙を立てて暮らし、外界との接触が必要な場合は、その共有空間でのみすり合わせを行い、必要な部分の翻訳はすませているが、それ以上には拡大しない。

より大きい空間へ、共同参加の必要が生ずると、沢山の宇宙のクロスチェック作業が必要となる。そして、その結果、宇宙ごとの差の大きさに気づき、その整合にさらに大きいエネルギーを費すわけである。もし、ここに全宇宙に共通な尺度を与えるようなもの、標準物質が存在しておれば、上のようなエネルギーロスは相当に軽減されるであろう。

日本の産業の生み出す製品が、この40年間で、安かろう悪かろうのイメージから、高品質の代名詞へ変化したのは、その生産技術の向上によるものであり、その多くを品質管理技術、標準化に負っている、との認識から機械製品の標準化の流れは強い。

分析機器は生産加工機械と異り、研究開発のような、不断の技術向上、改良、改造、性能アップ、という場と密着しているだけに、ハードウエアや性能の標準化、ということは機器の固定化につながる、と解釈する雰囲気強く、分析機器の標準化に反発する空気があった（メーカ、ユーザとも）。しかし、最近それは一つの教条主義であるとの反省から、

性能表示、試験法など、ユーザ、メーカとも必要と認める部分からの標準化作業は始まっている。

しかし、この間の論議を通して最も有力であったのは、かりに、分析機器そのものの機構が標準化されとしても、それはそれだけのことである。機器にとっての最終目標である性能というものの標準化は一体どうなのか。本来、ユーザから要求されているものは機構というブラックボックスよりも性能であろうが、それを全く置き去りにした標準化は本末転倒ではないか、というものであった。そして、性能の標準化のためには、先に述べた、信号の情報化のための比較用物質、つまり標準物質が必要であることはいうまでもない。

つまり分析機器の真の標準化のためには、標準物質の確立が必須なのである。何か、責任を他へ転嫁するようであるが、標準化を実施する側からみると当然のことである。そしてこれは、単に製造技術の上の問題ではなく先述のように、無数の方言による使用、という状況から考えても重要なことであり、むしろ、この方が問題として大きいであろう。

医薬品の分野ではこの測定標準に対する認識は強い。これは薬効や力価の表現に方言は無効であるという事情によるのであろうが、昭和29年に厚生省は国立衛生試験所で標準品を製造配布するよう定めている。現在は77品目を供給している。工業分野ではこのような動きが見られないことは全く不思議としかいようがなく、必要の場合は外国、主として米国標準局（NBS）のものを購入している。売っているのなら買えばよい、日本で作らねばならぬ理由はない、と貿易摩擦の大きい今日、そういう声が聞えてくる。しかし、これは貿易の問題ではない。標準物質は科学技術の基礎であり、基礎研究の積重ねの上に信頼性の高いものが存在し得る。この事実及び認識が重要であり、これがない状態では、日本の科学技術は依然後追いであって基礎技術を

他国にオンブ、という状態を脱していない。

2. 分析機器にどのような標準物質が使われるか

話は少し古いが、先述のような認識から、昭和57年、(社)日本分析機器工業会では、分析機器製品の品質、性能判定に必要な物質を調査した。昭和60年に不足部分を一部追加したが、その数は89項目、百数十品目に上った。個々に述べるのは煩瑣であるので大要を紹介してみよう。

(1) 分光光度計用

可視紫外吸光分析においては吸光度は重要な尺度であり、この標準は最重要品目である。基本的には $K_2Cr_2O_7$ 溶液が標準とされているものの調製方法、温度等の影響が非常に大きく、実用的にはガラスフィルターに依存している。

波長校正用には放電ランプが用いられ、スペクトル波形用のガラスフィルターもある。

反射率校正値つきの標準ミラーや白色標準粉末、分光放射エネルギー特性値既知の光源ランプ。迷光測定用NaI、 $NaNO_3$ 及びUVフィルター。

臨床検査用としてはセル温度校正用の低融点金属やコントロール血清、ニトロフェノールなどの標準試料などがさらに必要。

(2) 赤外分光光度計

波数精度検定用には膜厚を制御されたポリエチレンフィルムなどプラスチックフィルム、インデンなどの試料、反射率の保証されたKBr粉末など、GC-IRがFT-IRの普及で盛んになってくるとその感度や分解能を決定するためのもの、たとえばフマル酸ジメチル・o-メトキシフェノール・o-ニトロトルエン CH_2Cl_2 溶液など。

(3) 蛍光光度計

感度検定用の硫酸キニーネやウラシルの低濃度溶液、蛍光波長検定用の固体試料など、その他、先に挙げた分光光度計用標準の中に

は、光学系評価用に共通なものが少ない。

(4) ラマン分光光度計

波数校正用のインデン、分解能評価用の四塩化炭素、迷光評価用のL-シスチンなど。

(5) 旋光計・円二色性計

円二色性(CD)の校正用には、d-10-カンファースルホン酸アンモニウム、D-(-)-パントラクトン、D-トリスエチレンジアミンCo錯塩など。旋光度標準は(+)にはサッカロース、(-)用にはL-(-)-プロリンが用いられている。これらはいずれも光学活性物質でありその光学純度に対する信頼性が肝要である。

(6) 示差屈折計

液体クロマトグラフ用検出器として用いられるこのものには、しょ糖(シュクロース)の標準溶液が広く用いられている。

(7) ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフ分離そのものには、原理性格上、普遍的標準は成立し難く、ユーザーの事情による「実用標準」によらざるを得ないが、低級炭化水素やパラフィンワックスなどは比較的共通性の高いものである。

一方、各種の検出器の感度評価にはそれぞれの特徴に応じた物質が用いられる。なおこの場合、カラムも指定されるのが特徴であるが省略する。

熱伝導度検出器：メタン

水素炎イオン化検出器：ステアリン酸メチル

電子捕獲検出器：γ-BHC, PCBs

炎光光度検出器：チオフエン(S用)
ダイアジノン(P用)

アルカリ熱イオン化検出器：

ダイアジノン(P用)、ピリジン(N用)

(8) 高速液体クロマトグラフ

排除クロマトグラフィーを除き、分離に関する標準は普遍化できないのはガスクロマトグラフと同様である。

検出器は、示差屈折、可視紫外吸光、蛍光などが一般的であり、これら光学的機器につ

いてはすでに紹介したものが適用される。

排除クロマトグラフィーは分子量分布を測定する手法であり、そのため、分子量決定用の標準物質が必要である。

プラスチックなどのための非水系溶媒で展開する場合（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、GPC）にはポリスチレン、生体高分子などのための水系溶媒の場合（ゲルフィルトレーションクロマトグラフィー、GFC）には、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、デキストランなどの、各種重合度のものが用いられている。

(9) GC-MS

質量数決定用の物質が基本である。 $-\text{CF}_2-$ を有する物質である一つのメーカーの供給するものが標準のようにされている。

ふっ素化ケロシン 高沸点、低沸点

ふっ素化ブチルフラン、ふっ素化トリブチルアミン

トリス（ふっ素化アルキル）-S-トリアジンなど。

(10) 熱分析

分析というより物性試験であり、次の物性標準が用いられている。

温度：Ga, In, Zn, Sbなど

発熱量：安息香酸

比熱：サファイア粉末

線膨張：ガラス、銅、タングステン等

(11) X線回折

高純度Si粉末、 α - SiO_2 粉末の粒径 $25\mu\text{m}$ 以下で内部歪を除いたもの。

(12) 金属成分標準

発光分光、蛍光X線、原子吸光、吸光分光による金属元素定量の際、検量線作成用の組成標準。

JISに準拠した高純度な単一成分の各種濃度溶液が基本となるが、機器分析は原理により共存元素の影響をそれぞれに受けるので、複数の組成標準が实际的である。後者については、

鉄鋼：炭素鋼、ステンレス鋼、特殊鋼等

銅合金：磷青銅、白銅、黄銅、純銅等

アルミニウム合金：ジュラルミン等

以上はバルクとしての成分が保証されているものとして内外の機関から供給可能、とされているものである。（実際には、必ずしも、いつでも入手できるとは限らない）

この他、表面分析用、マイクロビーム分析用となると、均一性、ビーム照射による安定性などの注文がつく。

以上主なもの、また、要求性能のまとまったものを挙げた。この他、非金属元素についての鉄、非鉄合金、ガラス組成物、セメント、油、鉱石（成分及び結晶系）、粒度、粘度等、標準を要望しているところは枚挙にいとまはない。

一部標準物質に関するJISはできたものの上記より見れば大海に一滴の観。またJISは物質を供給するものではない。

科学技術「先進国」日本のこの状況は奇観であるといえよう。



講演会点描



〈昭和61年度講演会〉

- 日時 昭和62年2月27日(金) 13時30分～17時
- 場所 機械振興会館 研修1号室
- 講演 1. 標準微粒子とその信頼性
通商産業省 工業技術院
電子技術総合研究所 電子技術部
2. 標準粒子の発生と機器の校正
東海大学 工学部 横地 明 氏
3. クリーンルームの評価と計測
東京工業大学 工学部 藤井 修二氏
中江 茂 氏
- 協賛 日本電子機械工業会, 日本化学会, 大気汚染研究協会, 応用物理学会, 計量管理協会,
環境技術研究協会, 日本環境測定分析協会
- 参加者 145名
講演会資料を1部4,000円で頒布しますので事務局まで申し出て下さい。

〈昭和62年度第1回役員会〉

- 日時 昭和62年4月8日(水) 14時～17時
- 場所 飯田橋会館 菊の間
- 議題 昭和61年度事業経過及び決算報告の件
昭和62年度事業計画及び収支計画の件
JIS公害ハンドブックの付録の件
会報に関する件
その他

昭和62年度通常総会及び25周年記念行事の開催について

- 日時 昭和62年6月17日(水) 14時～17時
- 場所 飯田橋会館
東京都千代田区富士見2-10-36
- 行事 昭和62年度通常総会
協議会発足25年記念式典
記念講演
通商産業省 工業技術院
院長 飯塚 幸三 氏

—編集後記—

2月に開催した微粒子に関する講演会は、受講申込みが多く、会場が満席になる盛況で関心の強さを知らされました。

講演会終了後、会長、副会長を囲んで雑談をしている時、来年度は協議会が発足して20年になるので、何か記念になる行事をしたらどうだろうとの発言があり、早速準備に取掛った訳ですが、標準物質協議会の前身である標準炭化水素協議会が設立されてから24年になることがわかったため、急遽25周年記念に変更して、記念式典を開催することにしました。

当日は、益子前会長、雨宮元会長に感謝状と記念品を贈呈して、先人の労に感謝の意を表する計画であります。

本号には、国立公害研究所の岡本氏と、島津製作所東京研究所長の坂田氏に執筆をお願いしました。これらを見ても、社会が必要とする標準物質が如何に広い範囲にまたがっているかを思い知らされます。

(M.K.記)

—編集後記—