

標準物質協議会

会 報

1988・7

第 10 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—

第13回標準物質委員会（ISO/REMCO）に 出席して

通商産業省 工業技術院 計量研究所
熱物性部部長 今井 秀孝

1. はじめに

標準物質に関する国際的な統一を図るために、国際標準化機構（ISO）が招集する標準物質委員会（REMCO: ISO Council Committee on Reference Materials）の第13回会議が昨年の10月7日から9日までISOの中央事務局（ジュネーブ）で開催された。日本からは筆者が日本工業標準調査会の代表として出席する機会を得たので、その概要をここに紹介させていただく。なお、日本貿易振興会（JETRO）のジュネーブ事務所より若木和雄氏がオブザーバーとして参加された。

2. 概 況

最近のREMCOの会議はジュネーブの中央事務局にて10月に開催されることが多く、筆者にとっては昨年に続いて2回目の参加であっ

た。会議のメンバーもほとんど固定化されてきており、今回の23名の参加者中、新しく紹介されたのは、西ドイツとオランダの代表のみ（2日目に中国の代表3人の紹介を追加）という具合に、顔なじみの再会という雰囲気のまま会議が始められて、なごやかに自由な意見を発表できるという状況であった。

今回の会議の課題は、開会の冒頭にISO事務局次長であるFavre氏より、会議の意義と役割について詳細な説明があったように、次のようにまとめることができる。

(1) REMCO とDEVCO（発展途上国対策委員会）の共催によるワークショップ「標準物質とその応用」（1987年5月、ジュネーブ）が盛況のうちに終了し、今後とも両委員会の連携が求められていること。

(2) ここ数年来の課題であるGuide 33「標準物

質の使い方 (The Use of Reference Materials)」の審議の促進を図り、刊行計画を具体化すること。

(3) REMCOの支援のもとにフランスを中心として構築中のデータベースCOMARのいっそうの充実を図ること。

(4) REMCOと、他の国際機関であるIUPAC(国際純粹応用化学連合)、OIML(国際法定計量機関)、ILAC(試験・検査機関の相互認定に関する国際会議)、WHO(世界保健機構)などとの連携を密にして標準物質に関する活動を有意義なものにすること。

なお、さきのISOの理事会において、REMCOの現在の委員長Dr. Marshal(フランス)が引き続き1988年から1990年までの3年間委員長として再任されたことも次長より報告された。

3. ISOガイド33の刊行について

この課題は、当委員会が最近特に熱心に取り組んできたものであり、最も重要な文書に関しては第7次案まで修正されて出されている。内容的には「測定法の確認のための標準物質の使い方」に関するものと、「測定器の校正のための標準物質の使い方」に関するものに大別される。

前者については、委員長自ら起案の「概論」のほかに「測定法の確認のための標準物質の使い方」の文書がすでに十分議論されてきたので、これら二つを採用することを決めた。このほかに、「精密さが既知の試験法の標準物質による確認」、「認証標準物質についての一般的考察」、及び「実用的目盛の基本としての標準物質の使い方」の文書が提案されていたが、文書間に重複が見受けられるので提案者同士で調整することにして、上記の文書はいずれもガイド33の一部に採用されることになった。

後者の測定器の校正に関しては、重みつき最小二乗法による回帰分析の導入を考慮した文書が提出されていたが、内容的に若干難し

い理論を含む部分があり、平易な解説や事例を含めた方がよいという意見が多く、継続審議とすることになった(後述するTG2の今後の主な課題となると思われる)。

以上のことから、ガイド33は前者のみで内容的には十分であるとの結論に達し、刊行作業に入ることを決めた。測定器の校正のための使い方については、このガイドの改訂時に追加を考慮することになった。したがって、ガイド33「標準物質の使い方」に含まれると考えられる内容は現在のところ次のとおりである。

○概論

測定・分析方法の検証

分析機器の校正

目盛定めのための標準物質の使用、ほか

○測定方法の確認のための認証標準物質の使い方

定義(用語等)

統計的考察

測定方法の評価

許容差

認証標準物質の選択

実験の実施(一実験所のみの場合、共同実験による比較の場合)

○実用的な目盛の実現のための標準物質の使い方

IPTS(国際実用温度目盛)

pH目盛

硬さ目盛、ほか

4. 標準物質の普及について

4.1 COMAR データベース

標準物質に関するデータベースの構築は、各国が協力し合って行うことが最善の策であるとの観点から、現在ではフランスが中心となって作成したCOMARを基本として構築作業が進められており、すでに欧州の主要国のものが含まれている。近くアメリカのNBS(国立標準局)のものを入力する予定とのことで

ある。

今回の会議では、パーソナルコンピュータを持ち込んで約1時間にわたるデモンストレーションが実施された。対話形式による検索の方法は応用分野、名称、形状、生産者等の7項目に分けられている。

4.2 開発を計画中の標準物質について

各国がそれぞれ独自に標準物質を開発することは物理的にも経済的にも無駄が生じ、相互の整合性を保つことにも困難さが伴う。そこで、当標準物質委員会では各国の標準物質の開発計画を把握して、運用の効率化を図る目的から、数年前よりそのアンケート調査を行っていた。当初遅れていた回収を促進した結果、この度回収率が50%を超えたので、これをまとめた結果を情報として関連団体に配付することを決めた。(すでに関連団体に送付されてきている)

4.3 標準物質のトレーサビリティ

物理標準に関するトレーサビリティ体系はほぼ整備されているが、トレーサビリティの考え方自体が標準物質の分野に適用可能かどうかの問題が数年前より部分的に議論されてきた。今回の会議では、IUPACの代表から一つの考え方として次のような見解が示された。

「標準物質に対する考え方に、物理的分野と化学的分野の差は原則的にはないはずである。また、トレーサビリティに関しては、基本量に基づいて一貫して定義されるものと、比較測定に基づくシステムによって体系づけられるものに分けられるであろう」

標準物質に対するトレーサビリティの議論を広くとりあげたのは始めてであり、この課題については今回新しく設置されたTG1(後述)において積極的に取り組まれることになろう。

5. 他の国際機関との連携

標準物質に関する活動はREMCOのほかにもIUPAC、WHOなどにおいて進められている。

最近では、OIMLやILACで具体的な文書作りも進められている。特に、OIMLでは「標準物質の国際比較」、「一次標準と参照測定器による標準物質の認証」、「法定計量における標準物質の使い方」などの文書が提案されており、各国の標準研究機関やREMCOにも意見が求められているところである。そこで、本会議においてもOIMLとの対応を検討したが、多くの分野ですでにREMCOが成果を出している、それを有効に活用すれば、類似の作業の重複が避けられるはずであることを主張するとともに、可能なかぎり協力をする旨の意見を送ることにした。他の国際機関との連携についても基本的な思想は同一である。まず、最初に必要なことは、お互いの連絡窓口を設けて情報交換を密にすることである。

6. 今後の課題と活動方法

今回の会議では最大の課題であったガイド33に含まれるべき内容を承認して、具体的な刊行計画を立てることができたので、一つの区切りがついたといえよう。そこで、これからのREMCOの課題を改めて考えることにし、その活動方法について議論を展開した。

その結果、これから取り組むべき具体的な重要課題として、トレーサビリティ体系(作業グループ1: TG1)と計測器の校正方法(TG2)をとりあげ、さらに全体的な運営と企画の方法を検討する部門(TG3)の三つの作業グループを構成することにして、それぞれのグループの主査と委員(それぞれ4~5名)を決めた。

したがって、今後は、これら三つの作業グループ内であらかじめ検討された課題が文書として各国、各機関に送られて審議されたものに本会議での最終的な決議が下されるという段取りがとられることになろう。これは、従来のような提案者からの文書が直接各国に送付され、審議された上で本会議にかけられるという方法に比べて、事前の検討がより厳

密になると同時に時間的な効率化も図られるという意味で歓迎されるであろう。

今回の会議では前回までのいくつかの宿題をまとめあげることができ、次の新しい課題に向けての方向づけが明確になったといえる。

今後のわが国の課題としては、新しく組織された作業グループ(日本はTG 2に所属することになった)を通じて積極的に提案していくことが望ましいと考えている。また、それと同時に、すでに刊行されているISO Guide 30(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)などの普及と啓蒙の具体的方策を検討することが必要である。さらに順調に動きだしているCOMAR Databaseの拡張に関して、わが国の公式の窓口を設定することが早急に求められており、その対応策も考えておく必要がある。これらの課題に対して、当標準物質協議会の積極的な参画と活動をお願いする次第である。

終わりに、今回の会議の出席に際してご尽力、ご協力いただいた工業技術院並びにREMCO国内委員会の各位に深く謝意を表します。

今回の会議の決議事項を参考のために次にまとめて記す。

決議事項

1) DEVC0からREMCOに対して今後とも継続的な協力関係が保たれることを期待する要望があった。一方、REMCOとしてはワークショップの報告書を、REMCOメンバーに配布するように要望した。また、DEVC0の次のプラハでの会合(1988年)あるいはセミナーの機会にCOMAR Databaseのデモンストレーションをする用意があることを伝える。

2) 国際計量基本用語VIMについては英語版のfundamental method of measurement(2.15)とdefinitive method of measurement(2.16)の内容が概念と定義の両面で

あいまいさがある等の意見が出された。結論としてTAG 4(measurement uncertaintiesの表現に関するISO等の合同作業グループ)から、VIMの改定についての提案を予めREMCOに知らせて欲しい旨要望することにした。また、標準物質と認証標準物質の定義をVIMの第6章(Measurement standards)から第4章(Measuring instruments: ここの序論ですでに標準物質が引用されている)に移すことを要望する。

3) ガイド33の審議を終了したのでできる限り早い時期に発行するという思想から、基本的に重要で且つ内容的にも承認された四つの文書(REMCO 121 Rev., REMCO 132 Rev., REMCO 149及びREMCO 155)を編集に回して刊行を急ぐことにした。従って審議未了の二つの文書(REMCO 142及びREMCO 146)については今後も継続して検討することにし、将来ガイド33が改訂される機会に追加する可能性を残すことにした。

4) 共同実験による標準物質の認証の文書(REMCO 157)は、物理的特性や化学的特性の認証に共同実験に基づいた測定の方法を導入する方法を述べた内容であり、その重要性が認められた。そこで、これをガイド35に追加すべき内容として認め、適切な刊行の方法については事務局で検討することとした。

5) 開発を計画中の標準物質について(REMCO 156: 提案者より一部修正あり)は、この文書を公式の文書でなく情報として興味のある団体に配布する。

6) OIMLの活動については類似の作業の重複を避けて情報の交換や合同の文書の発行などに協力することにし、認証標準物質についての文書が出された時点で意見を述べたい旨伝えることにした。また、多くの標準物質は法定計量には関与せず、関与するものはOIMLの独自の課題となろうという見解を示した。

7) さらに、OIMLからのガイド35に新たな方法を加えて拡張したいとの意見に関しては、

文書が提案された時点で喜んで検討したいという考えを示した。

8) 第15回会議に関しては、中国(Beijing)から1989年5月に認証標準物質に関する国際会議と併せて開催したいとの申し入れがあったのでREMCO委員会はこれに謝意を表するとともにこの受け入れについて審議した結果、欧州諸国からの参加は費用と時間の点でいくつかの困難が伴うことが指摘された。そこで、開催を9月に延期できるかどうか中国側の都合とともに今後事務局を含めて可能性を検討していくことになった。

9) 次回の会議までに審議すべき議題を効率よく選定するために、三つの作業グループ(TG)を作って文書による意見交換を行うことにした。設置が決められたTGは次のとおりである。

(メンバー省略)

TG 1 (トレーサビリティ)

TG 2 (校正方法)

TG 3 (企画運営)

10) 各TGの今後の作業のタイムテーブルを決めた。(詳細省略)

11) ILACとの関連については、双方の関心が一致する分野では協力し合う方針として、ISO事務局を通じて標準物質に関するILACの文書を入手することにした。

12) IUPACより、情報提供の希望、物理化学的特性に関連する標準物質の書籍の刊行及び化学関連の標準物質のデータベースに関する分科会設置の紹介があった。これらに対してREMCOは、この分科会のメンバーにREMCOの文書を配布する手続きをとることにし、また分科会側からはCOMARとの連絡役を設けることになろう。

13) ISO/TC69/SC 6 /WG 4からの、ISO Guide30における標準物質の定義の改訂案(標準物質のもつ意味の一つとして“for assisting certain values to materials”にし、certainを付加する案)を検討したがこれを認めず、従来どおりの定義とすることを確認した。

14) 第14回の会議は1988年10月4日から6日まで(4日午後2時開会予定)ジュネーブで開催することにした。

(昭和63年5月受理)

中国標準物質研究中心落成なる

会報第4号で紹介した中国標準物質研究センターが完成し、昭和63年6月1日に落成式が行なわれました。



正面玄関



標準物質様品、目録和証書



全 景

地址：北京市和平里11区7号

電話：4219632, 4213149

電報：北京 1919

電伝：210028 NIM CN

石油学会の標準試料について

社団法人 石油学会
常務理事 羽田登志男

石油学会の標準試料委員会では、重油硫黄分、重油窒素分、重油ニッケル・バナジウム分およびFIA用標準試料の認定を行っているが、これら標準試料を調製するに至った経緯とそれぞれの内容について以下に紹介させていた
だき、ご参考に供したい。

1. 重油硫黄分標準試料

昭和44～45年頃から排煙中の硫黄酸化物規制問題と絡んで、公害防止の観点から燃料油中の硫黄分の迅速・正確な測定が重視されるようになり、JISの測定精度の維持向上、機器分析による測定値の信頼性向上を期するためには硫黄分既知の標準試料が望まれていた。

石油学会ではこの様な状況を踏まえ、昭和46年末、中立機関、石油会社、電力・鉄鋼等の重油大手ユーザに対して標準試料購入意志の有無調査、硫黄分のレベル％と数量、使用機器測定方法に関するアンケート調査を行い、試料設定の参考にするとともに標準試料委員会を発足した。

昭和47年2月には標準試料の作製・頒布を委託する機関の調査を行って、技術レベル、品質管理状況などを総合判定のうえ東京化成工業㈱に依頼することになった。

表1 標準試料の原料油

原料油記号	A	B	C
原料油説明	国産原油常圧 蒸留軽油	同左残油	アラビア原油 常圧常留残油
比重(15/4℃)	0.860	0.957	0.942
粘度(30℃, cSt)	3.48	—	—
〃 (50℃, 〃)	—	194	98.4
流動点(℃)	-65.0	-15.0	-10.0
灰分(%)	0.00	0.02	0.02
硫黄分(%)	0.25	0.74	2.91

表2 原料油の混合割合と混合条件

標準試料の硫黄分レベル (%)	0.5	1.0	2.0
原料油(表1)	A+B	A+C	A+C
混合割合(%)	63+37	70+30	33+67
混合条件	加熱温度50～60℃でかくはん		

表3 びん間のばらつきの検討結果*

標準試料の硫黄分レベル (%)	0.5	1.0	2.0
繰返しの分散(VA)	0.233×10^{-4}	0.407×10^{-4}	0.889×10^{-4}
びん間の分散(VB)	0.492×10^{-4}	0.093×10^{-4}	2.22×10^{-4}
F検定(危険率5%)	有意差なし	有意差なし	有意差なし

* 各硫黄分レベルとも9本ずつ採取。各試料の繰返し測定数は、0.5%と2.0%がそれぞれ2回、1.0%が3回。
測定方法は、0.5%と1.0%がRI硫黄計、2.0%が空気法(いずれも別試験所で測定)。

硫黄分標準試料の第1ロット⁽¹⁾は昭和47年6月、3種類の試料(硫黄分0.5%、1.0%、2.0%)を調製した。原料油は表1に示したように国産無ろろ軽油、同残油及びアラビア原油常圧残油である。調査は標準試料委員会委員立会のもとに東京化成工業において、表2に示した混合および条件で行った。さらに小分けした各びん間の硫黄分のばらつきの有無を確認したが、結果は表3に要約した通り各びん間に有意差はなかった。本標準試料の標準値は、ボンベ法に関して熟練度が高く、過去数回の照合試験でも常に平均値に近い値を出している工業技術院公害資源研究所の測定によることにした。これらの結果を表4に示す。このような経緯の後、次いで0.2%レベルを第3ロット⁽²⁾として追加設定した。さらに機器分析の利用で高低硫黄分レベルのニーズが高まり、3%レベルを第5ロット⁽³⁾に、0%及び4%

表4 標準試料の硫黄分測定結果(公害資源研究所)

標準試料の硫黄分レベル (%)		0.5	1.0	2.0
ボンベ法硫黄分(%) (繰返し10回)	1	0.431	1.062	2.015
	2	0.444	1.058	2.025
	3	0.428	1.069	2.013
	4	0.441	1.052	2.010
	5	0.428	1.055	2.044
	6	0.432	1.053	2.042
	7	0.427	1.027	2.024
	8	0.428	1.045	2.037
	9	0.419	1.040	2.042
	10	0.436	1.052	2.039
平均値		0.431	1.051	2.029
標準偏差		0.007	0.012	0.013
信頼限界(95%)		±0.005	±0.008	±0.009

レベルを第9ロット⁽⁴⁾に設定した。最近では取引上からの問題で0.1%レベルの要望があり、第13ロット⁽⁵⁾として設定し、現在8種類(0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0%)の硫黄分標準試料を設定し認定している。これらの標準値決定の試験法は第4ロット⁽⁶⁾設定時から空気法を、また容器間ばらつき検査には第9ロットより放射線式(励起法)を使用している。

2. 重油窒素分標準試料

昭和48年8月の大気汚染防止法施行令の改正に伴い、昭和50年半ばから使用燃料油の窒素分を定量し、報告しなければならなくなったが、公的試験方法がなく、JIS原案作成の基礎となる試験法を確立するようにとの石油連盟からの依頼を受けて、本会内に窒素分専門委員会が設置された。委員会では鋭意検討を重ね、昭和49年10月、マクロケルダール法、ミクロケルダール法、微量電量滴定法及び自動デュマ法の4試験法を作成してJIS K 2609の制定に貢献した。これら4法のうち、ミクロケルダール法の試験結果は、窒素分0.1%未満の試料の場合、精度と正確さが最良であるマクロケルダール法のそれに比べてやや低くなる。他方、自動デュマ法の試験結果は、窒素分0.1%未満の試料の場合、逆に高くなることが知られた。そこで、これら試験法の成文

化において、窒素分0.1%未満の試料を試験する場合は、窒素分既知の試料を用いて、装置の調整ないし試験結果の補正を行うこととした。この様な経緯から窒素分標準試料の設定について使用者側委員から要望が出され、また石油連盟からも異なる試験法による試験結果の不一致をなくするため、早急に標準試料の作製を望まれていた。

以上の様な経過ののち昭和50年6月に第1ロット⁽⁷⁾として窒素分0.05%、0.1%、0.3%、0.5%レベルの試料を調製し、照合試験を行ったのちそれらの標準値を決定した。それ以降にも補充・調製しているが、その状況はつぎの通りである。

(調製年月) 0.05% 0.1% 0.3% 0.5%

第2ロット	昭和51年11月	○	○		
第3ロット ⁽⁸⁾	昭和56年2月	○	○	○	○
第4ロット ⁽⁹⁾	昭和57年4月	○	○		
第5ロット ⁽¹⁰⁾	昭和59年9月	○	○		

因みに第3ロットの試料調製に用いた原料油の性状は表5のとおりで、Iの原料油にIIの同系原料油を3.7、10、35.8および63.6 Vol%それぞれ配合したものである。容器間の窒素分のばらつきの有無を確認するため、びん詰

表5 標準試料の原料油性状

原料油記号	I	II
原料油の説明	国産常圧蒸留軽油留分	同左残油
比重, 15/4℃	0.856	0.965
窒素分, %	0.022	0.75
水分, vol/vol%	こん跡	こん跡
水でい分, vol/vol%	こん跡	こん跡
引火点, PMC	92	159
粘度, cSt50℃	—	521.6
30℃	4.074	—
残炭炭素, %	0.62(10%)	6.88
灰分, %	0.004	0.015

表6 容器間の窒素分のばらつき検討結果

標準試料の窒素分 レベル, %	0.05	0.1	0.3	0.5
繰返しの分散(V _A)	7.4×10 ⁻⁷	8.5×10 ⁻⁷	2.85×10 ⁻⁶	9.33×10 ⁻⁶
びん間の分散(V _B)	8.0×10 ⁻⁷	1.04×10 ⁻⁶	2.35×10 ⁻⁶	8.79×10 ⁻⁶
F検定(危険率5%)	有意差なし	有意差なし	有意差なし	有意差なし

め過程において最初および最後の試料を含む立方根抜取り本数についてマクロケルダール法にて窒素分の測定を行った。その結果は表6に示すように容器間の窒素分に有意差は認められなかった。標準値の決定に関しては、第1、第2ロットと同様マクロケルダール法

を採用し、その解析結果による標準値を採用した。その測定結果を要約して表7に示す。なお第4ロットの試料調製より容器間の窒素分ばらつき検査は、微量電量滴定法を採用している。

表7 標準試料窒素分共同分析結果

窒素分レ ベル%	0.05			0.1			0.3			0.5		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0.052	0.053	0.053	0.102	0.104	0.104	0.301	0.300	0.307	0.512	0.514	0.510
2	0.050	0.052	0.052	0.102	0.103	0.104	0.306	0.304	0.301	0.506	0.505	0.504
3	0.050	0.052	0.049	0.102	0.103	0.103	0.301	0.307	0.308	0.502	0.502	0.509
4	0.053	0.052	0.054	0.104	0.105	0.105	0.313	0.310	0.311	0.521	0.511	0.519
5	0.050	0.052	0.052	0.102	0.105	0.103	0.306	0.309	0.303	0.500	0.502	0.496
6	0.049	0.048	0.050	0.099	0.099	0.100	0.304	0.308	0.298	0.496	0.505	0.494
7	0.052	0.051	0.054	0.105	0.103	0.106	0.314	0.315	0.316	0.518	0.509	0.527
8	0.050	0.051	0.050	0.103	0.104	0.102	0.304	0.305	0.304	0.504	0.505	0.505
9	0.056	0.049	0.051	0.108	0.106	0.101	0.305	0.303	0.304	0.515	0.530	0.509
10	0.051	0.050	0.049	0.106	0.102	0.101	0.317	0.308	0.314	0.530	0.521	0.520
11	0.050	0.054	0.051	0.098	0.107	0.101	0.314	0.301	0.308	0.520	0.499	0.507
12	0.049	0.052	0.046	0.100	0.103	0.106	0.297	0.285	0.300	0.494	0.492	0.504
平均値	0.0511			0.1034			0.3059			0.5088		
再現性標準偏差	0.0020			0.0021			0.0064			0.0102		
95%信頼限界	±0.001			±0.001			±0.004			±0.006		

注：平均値、再現性標準偏差および95%信頼限界は、石油学会規格(JPI-5S-4-79)に準じて飛び離れた結果を除いて解析した。

3. 重油ニッケル・バナジウム分標準試料

重油中のニッケルおよびバナジウム分は、ガラス、製陶用、ガスタービン燃料など用途によっては極めて重要視されており、独自に基準を設けて管理している需要家が多かった。

このような事情から石油業界内において標準試料設定の強い希望があり、昭和51年9月、本会の製品部会に対して、標準試料の作製のため現行石油学会規格の見直しと標準値の決定を目的とする専門委員会の活動依頼があった。

製品部会ではこれを受けて試験分析分科会の傘下、金属元素分析専門委員会を設置し、研究活動を行った。まず重油中のニッケルおよびバナジウム分試験法について現行石油学会規格の試験精度、操作条件などの見直しについて検討が行われ、良好な結果が得られた。

次いで昭和53年7月標準値決定のための共

同試験を実施した。

わが国で使用されている重油は中東系原油から製造したものが圧倒的に多いことから、また使用上の便利さを考慮に入れ標準試料はニッケル分、バナジウム分について低濃度(Ni 2.6 ppm、V 8.8 ppm) および高濃度(Ni 25

表8 標準試料の一般性状

項目	標準試料	低濃度レベル	高濃度レベル
比重	15/4℃	0.9355	0.9742
引火点	(P.M.)℃	138	168
動粘度	50℃ cSt	66.14	713.4
流動点	℃	20.0	17.5
硫黄分	wt%	2.53	4.22
水でい分	vol%	0.05	こん跡
水分	vol%	0.1	0.1 以下
灰分	wt%	0.01以下	0.02
残留炭素分	wt%	6.01	12.7
鉄分	ppm	5	6
原油構成	vol%	ウムシャイフ 88	カフジ 83
		マーバン 10	アラビアンヘビー10
		フェレドーン 2	アラビアンライト 2
			バスラ 5

ppm、V 79 ppm) の2種類を第1ロット¹⁰⁾として調製した。

この試料原料油の一般性状は表8のとおりである。標準値決定および容器間ばらつき検査のための試験方法はいずれもニッケル分については原子吸光度法、バナジウム分については吸光度法を採用した。表9に容器間ばらつき検討結果を、表10に照合試験結果を示した。これら試験結果から平均値、許容差および平均値の95%信頼限界の各データは十分満足できるものであり、標準値を決定できるものと判断されたので、昭和54年2月に第1ロットの標準値を表11のとおり決定した。

表9 容器間のばらつき検討結果

試料		ニッケル分 (ppm)		バナジウム分 (ppm)		
名称	抜 取 り No.	1 回目	2 回目	1 回目	2 回目	
低濃度レベル	1	2.8	3.0	8.3	8.5	
	73	2.9	2.8	8.7	8.7	
	145	2.8	2.9	8.6	8.7	
	217	2.9	2.8	8.2	8.9	
	289	3.1	3.0	8.1	8.7	
	353	3.1	2.9	8.4	8.7	
	繰返し分散(V _r)		0.010		0.082	
	容器間の分散(V _R)		0.013		0.052	
F検定(危険率5%)		有意差なし		有意差なし		
高濃度レベル	1	24.9	24.8	78.6	79.3	
	73	24.4	25.1	81.0	81.1	
	145	25.1	25.8	80.1	79.8	
	217	25.5	25.8	79.8	81.2	
	289	25.2	25.6	79.6	80.7	
	353	24.1	25.1	79.7	78.9	
	繰返し分散(V _r)		0.16		0.37	
	容器間の分散(V _R)		0.22		0.78	
F検定(危険率5%)		有意差なし		有意差なし		

備考 測定方法：

ニッケル分…JPI-5S-10-79重油中のニッケル分試験方法(原子吸光度法)

バナジウム分…JPI-5S-11-79重油中のバナジウム分試験方法(吸光度法)

繰返し回数：両レベルのいずれの元素も2回

表11 標準試料の標準値

標準試料	低濃度レベル		高濃度レベル	
	ニッケル分	バナジウム分	ニッケル分	バナジウム分
標準値	2.6±0.2ppm	8.8±0.5ppm	25±1 ppm	79±2 ppm

表10 標準試料照合試験結果

試 料 測定所	低濃度レベル				高濃度レベル			
	ニッケル分 (ppm)		バナジウム分 (ppm)		ニッケル分 (ppm)		バナジウム分 (ppm)	
	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目
1	2.9	3.2	9.1	8.5	26.4	26.4	71.4	71.0
2	3.0	2.6	9.3	9.2	23.6	25.4	77.5	78.0
3	2.8	2.8	8.7	8.7	25.8	26.0	81.7	80.9
4	2.8	2.8	8.6	8.4	25.2	26.7	78.7	76.0
5	2.6	2.6	8.9	8.9	23.9	24.2	80.5	80.7
6	2.9	2.9	8.8	8.7	25.8	25.9	80.7	82.0
7	2.9	2.9	8.5	8.6	25.2	25.2	82.6	82.5
8	2.2	2.7	8.6	8.4	28.4	26.9	73.6	72.7
9	2.4	2.3	8.7	8.6	24.5	24.5	79.8	80.6
10	2.6	2.6	8.6	8.6	25.6	24.0	79.2	82.9
11	2.7	2.3	8.1	8.8	25.0	24.0	62.6	66.9
12	2.7	2.7	9.9	9.8	23.4	23.0	71.5	71.2
13	2.8	2.8	9.1	9.0	25.0	24.9	82.4	81.7
14	2.7	2.8	8.7	8.7	25.1	24.9	78.9	79.2
15	2.9	2.7	9.1	9.0	25.0	25.2	84.9	84.8
16	2.8	2.6	8.7	8.2	25.0	25.2	72.7	75.7
17	2.8	3.0	10.5	10.7	26.7	25.5	72.3	73.6
18	2.2	2.0	8.7	8.8	26.2	24.6	78.6	77.6
19	2.1	2.1	9.1	9.2	24.5	23.8	75.7	78.7
20	2.6	2.6	8.2	8.4	25.3	25.6	77.0	76.3
21	2.7	2.6	8.5	8.6	24.7	24.9	80.1	80.0
22	2.6	2.5	8.6	8.7	24.3	25.1	80.3	78.6
23	2.7	2.8	8.7	8.4	23.0	23.3	81.1	79.5
24	2.9	2.5	9.1	9.0	24.9	24.1	82.2	84.0
25	2.6	2.6	8.6	9.0	25.0	25.2	80.0	80.6
26	3.1	2.6	8.9	8.8	26.0	26.3	76.1	82.4
27	2.7	2.8	9.0	9.4	24.2	24.3	81.5	79.7
28	2.6	2.6	8.7	8.8	26.2	25.8	79.3	81.2
29	2.6	2.6	9.1	8.8	24.6	24.0	84.6	82.9
30	2.9	2.9	8.3	8.3	26.0	26.4	81.9	82.7
31	2.6	2.6	—	—	24.6	24.6	—	—
32	2.8	2.8	—	—	25.2	25.2	—	—
33	2.7	2.5	8.3	8.1	23.5	23.0	80.1	80.9
34	2.5	2.6	9.3	9.5	25.6	25.6	81.0	81.3
35	2.4	2.3	5.5	5.8	21.3	22.9	74.3	77.9
36	2.0	2.0	8.8	8.6	19.6	20.0	79.3	78.9
37	2.5	2.8	8.6	8.5	26.1	25.8	78.2	80.0
38	2.6	2.7	8.7	8.9	23.2	23.5	81.0	81.9
39	2.6	2.6	9.5	9.2	26.2	25.7	79.4	79.4
40	2.7	2.8	8.8	8.7	23.1	22.8	76.0	74.8
41	3.2	3.2	8.3	8.5	26.3	24.1	77.5	80.4
42	2.2	2.2	7.9	8.1	26.7	26.4	75.1	78.5
43	2.6	2.7	8.5	8.5	24.1	24.2	82.5	82.6
44	(2.4)	(2.4)	7.9	8.4	(25.7)	(25.8)	78.0	78.6
45	2.2	2.4	—	—	26.0	27.0	—	—
46	2.4	2.5	8.9	8.8	25.1	25.5	79.2	79.3

全平均	2.63	8.78	25.06	79.45
繰返し性	標準偏差	0.08	0.13	0.40
	許容差	0.23	0.37	1.13
再現性	標準偏差	0.26	0.38	1.12
	許容差	0.74	1.08	3.19
棄却	繰返し範囲	2,8,11,24,26	11,16,44	2,10,18,35,41
	再現性範囲		17,35	36
測定所				1,12

注：() 内のデータは解析に含まれていない。

第2ロット^③は、高濃度レベルの在庫品がなくなったので調製したもので、第1ロットより濃度の高い原料油を選定し、ニッケル分37 ppm、バナジウム分107 ppm のものを昭和61年7月に設定した。

4. FIA（けい光指示薬吸着法）用標準試料

自動車ガソリン中の組成成分がガソリンの無鉛化や排気等による問題でクローズアップされ、炭化水素成分の正確な分析・管理が重要視されるようになった。FIA 分析は、吸着クロマトグラフィーの一種で、けい光染料を微量加えたシリカゲルにより、試料を芳香族分、オレフィン分および飽和分の3成分に分離する方法である。

各成分の境界判定は視覚にたよる方法であり、試験者によって境界判定に差が出やすい。

以上のような事情から、石油業界内において標準試料設定の強い希望があり、昭和51年10月に本会製品部会にFIA 分析用標準試料作製のための検討依頼があった。製品部会のガソリン分科会ではこの要請に基づいて組成分析専門委員会を設けて研究活動を行った。

オレフィン分を含むガソリンは貯蔵時性状変化がしばしば問題になるので、基礎的データを収集すべく、2次にわたり延べ4ヶ年貯蔵安定性実験が行われ、貯蔵安定性に優れた標準試料の作製が可能であるとの結論を得た。

標準試料のオレフィン分レベルは、使用者に対しアンケート調査を行い、5容量%および15容量%の2レベルとすることとしたが、芳香族分レベルも20容量%および40容量%で第1ロット^③を調製することとした。原料油は表12に示した直留系基材（蒸留性状から脱ペンタンを行っていない）分解系基材および改質系基材（60℃以下留分を蒸留でカットし、さらに分解系基材は140℃以上留分をカットしたもの）で調製した。調査は東京化成工業㈱において、標準試料委員会および組成分析専門委員会幹事立合いのもとに、表13に示した混合割合で行った。小分けした容器間の炭化

水素成分のばらつき検討結果を表14に示す。

表12 標準試料の原料油の一般性状

原料油		分解系基材	改質系基材	直留系基材
項目	比 重 15/4℃	0.7376	0.8098	0.7313
蒸気圧(37.8℃) (kgf/cm ²)		0.150	0.195	0.150
蒸留性状(℃)	初 留 点	59.0	58.0	79.5
	10容量%留出温度	77.5	87.0	92.0
	50容量% "	94.5	121.0	112.5
	90容量% "	123.0	156.0	153.0
	終 点	159.5	198.0	170.0
FIA 分析(容量%)	芳香族分	12.9	66.2	10.5
	オレフィン分	50.8	0.6	0.0
	飽 和 分	36.3	33.2	89.5

表13 原料油の混合割合

標準試料のオレフィンレベル(容量%)		5	15
原料油混合割合(容量%)	分解系	10.0	51.0
	改質系	16.5	29.5
	直留系	73.5	19.5

表14 容器間の各炭化水素成分のばらつき検討結果

オレフィンレベル、容量%	成 分	繰返し分散(V _A)	容器間の分散(V _B)	F 検 定 (危険率5%)
5	芳香族分	0.0078	0.0138	有意差なし
	オレフィン分	0.0061	0.0193	有意差なし
	飽 和 分	0.0222	0.0475	有意差なし
15	芳香族分	0.0578	0.1725	有意差なし
	オレフィン分	0.0261	0.0385	有意差なし
	飽 和 分	0.0694	0.2189	有意差なし

注) 測定方法：JISK2536 石油製品炭化水素成分試験方法
繰返し測定回数：各レベルとも2回

標準試料の標準値決定には、JIS K 2536-1980 石油製品炭化水素成分試験方法（けい光指示薬吸着法）を用い、21試験機関による共同試験を、次の点を統一して行った。

- (1) 脱ペンタン操作は行わない。
- (2) シリカゲルおよびけい光染料付きシリカゲルは本会から送付した同一ロットのものをを用いる。
- (3) 各レベルごとにアンプル各2本を用いて、それぞれのアンプルにつき2回測定する。

共同試験の結果を表15に示した。

表15 FIA用標準試料共同試験結果

試料	オレフィンレベル 15容量%						オレフィンレベル 5容量%					
	芳香族分		オレフィン分		飽和分		芳香族分		オレフィン分		飽和分	
成分	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
アンブルNo. 測定所No.												
1	41.4 41.1	40.8 40.7	13.3 13.7	13.8 13.8	45.3 45.2	45.4 45.5	20.8 20.5	20.6 20.8	4.1 4.6	4.3 4.2	75.1 74.9	75.1 75.0
2	40.1 40.3	40.3 40.1	13.9 13.8	13.8 13.7	46.0 45.9	45.9 46.2	20.1 20.2	20.3 20.2	4.5 4.5	4.5 4.4	75.4 75.2	75.2 75.4
3	41.0 40.8	41.6 41.5	13.4 13.2	13.3 13.1	45.6 46.0	45.1 45.4	20.5 20.3	20.3 20.4	3.8 3.9	4.0 4.0	75.7 75.8	75.7 75.6
4	39.6 39.9	39.7 39.7	14.6 13.9	14.5 14.5	45.8 46.2	45.8 45.8	19.8 19.7	19.5 19.6	4.5 4.6	4.9 4.7	75.7 75.7	75.6 75.7
5	42.2 42.4	42.2 42.4	12.0 12.2	12.3 12.0	45.8 45.4	45.5 45.6	20.9 20.6	21.0 21.0	3.4 4.0	3.5 3.8	75.7 75.4	75.5 75.2
6	40.8 41.3	41.5 41.0	13.4 13.2	13.3 13.3	45.8 45.5	45.2 45.7	20.7 20.6	20.3 20.3	3.9 4.2	4.2 4.0	75.4 75.2	75.5 75.7
7	40.6 40.6	40.6 40.6	13.7 13.7	13.8 14.0	45.7 45.7	45.6 45.4	20.2 20.5	20.3 20.4	4.7 4.4	4.5 4.5	75.1 75.1	75.2 75.1
8	39.9 40.0	40.2 40.0	14.0 14.1	14.2 14.2	46.1 45.9	45.6 45.8	20.2 20.4	20.3 20.5	4.7 4.7	4.6 4.6	75.1 74.9	75.1 74.9
9	40.9 40.6	40.0 40.4	13.3 13.4	13.4 13.6	45.8 46.0	46.6 46.0	20.8 20.6	21.1 21.0	3.9 3.7	3.6 3.6	75.3 75.7	75.3 75.4
10	41.6 41.3	40.8 41.4	14.3 14.6	14.3 14.4	44.1 44.1	44.9 44.2	20.6 20.7	21.0 20.9	5.2 5.1	4.8 5.0	74.2 74.2	74.2 74.1
11	40.0 39.8	39.5 39.8	14.3 14.4	14.8 14.6	45.7 45.8	45.7 45.6	20.2 19.8	19.9 20.2	4.9 4.9	4.8 4.8	74.9 75.3	75.3 75.0
12	39.6 39.7	39.9 39.7	15.0 14.9	14.9 14.7	45.4 45.4	45.2 45.6	18.8 19.0	19.0 19.2	4.9 4.9	5.0 4.8	76.3 76.1	76.0 76.0
13	39.1 39.2	39.1 39.2	14.6 14.6	14.3 14.3	46.3 46.2	46.6 46.5	19.8 19.6	19.5 19.8	4.9 4.8	4.6 4.6	75.3 75.6	75.9 75.6
14	39.8 40.3	39.1 39.0	13.6 13.4	14.3 14.4	46.6 46.3	46.6 46.6	20.2 19.8	20.4 19.8	4.2 4.4	4.2 4.2	75.6 75.8	75.4 76.0
15	39.8 39.9	39.7 39.8	14.6 14.2	14.6 14.2	45.6 45.9	45.7 46.0	20.0 20.4	20.1 20.2	4.8 4.8	4.6 4.7	75.2 74.8	75.3 75.1
16	40.2 39.8	39.9 40.0	14.4 14.7	14.8 14.3	45.4 45.5	45.3 45.7	19.4 20.2	20.0 20.0	4.9 4.5	4.7 4.9	75.7 75.3	75.3 75.1
17	40.6 40.4	40.3 40.1	14.3 14.4	14.4 14.5	45.1 45.2	45.3 45.4	19.9 20.0	19.9 19.8	4.8 4.6	4.7 4.8	75.3 75.4	75.4 75.4
18	39.8 39.8	40.0 40.0	13.8 13.7	13.9 13.9	46.4 46.5	46.1 46.1	20.0 19.8	20.1 19.7	4.4 4.5	4.4 4.5	75.6 75.7	75.5 75.8
19	40.2 40.8	40.3 40.2	13.4 13.7	14.3 13.9	46.4 45.5	45.4 45.9	20.7 20.6	20.2 20.2	4.2 4.0	4.2 4.2	75.1 75.4	75.6 75.6
20	40.7 40.8	40.5 40.8	13.3 13.5	13.5 13.4	46.0 45.7	46.0 45.8	21.0 20.9	20.7 20.6	4.0 4.0	4.1 4.1	75.0 75.1	75.2 75.3
21	39.6 40.0	39.4 39.9	15.0 14.6	15.3 15.5	45.4 45.4	45.3 44.6	19.6 19.8	19.9 19.3	5.0 4.6	5.1 5.2	75.4 75.6	75.0 75.5
平均値	40.23		14.07		45.68		20.19		4.45		75.40	
許容差	繰返	今回	0.737		0.642		0.687		0.550		0.408	
		規定	1.25		0.70		1.25		0.90		0.50	
	再現	今回	1.886		1.640		1.513		1.496		1.236	
		規定	3.90		2.70		3.90		3.20		2.00	
標準偏差	繰返し性		0.261		0.227		0.243		0.195		0.144	
	再現性		0.647		0.562		0.522		0.513		0.423	
F検定	繰返し性		◎		○		◎		◎		◎	
	再現性		◎		◎		◎		◎		◎	
棄却No.	繰返し性		—		—		—		—		—	
	再現性		5		5		—		—		10	

注(1) ◎ 有意によい ○ 有意差なし

(2) 棄却データは解析に含まれていない。

以上の結果から、各オレフィンレベルともアンブル詰め容器間のばらつきは認められず、また JIS 規格規定精度を満足することから各炭化水素成分の標準値は表15で得られた平均値とし、これに95% 信頼限界の幅を付記して、昭和59年6月に表16のとおり第1ロットを決定した。なお本標準試料は容器10mlの褐色ガラス性アンブルを使用している。

昭和63年3月末現在のこれら各標準試料の累計認定数はつぎのとおりである。

硫黄分標準試料……………26,359本、

ニッケル・バナジウム標準試料 ……508本
窒素分標準試料 ……………3,028本、
F I A用標準試料 ……………227本

表16 標準試料の標準値

標準試料	成分	標準値
オレフィンレベル 5容量%	芳香族分	20.2±0.3容量%
	オレフィン分	4.4±0.2容量%
	飽和分	75.4±0.2容量%
オレフィンレベル 15容量%	芳香族分	40.2±0.3容量%
	オレフィン分	14.1±0.3容量%
	飽和分	45.7±0.3容量%

文 献

(1)	石油学会標準試料委員会	石油誌	16.	(3).	253	(1973)
(2)	石油学会標準試料委員会	石油誌	18.	(3).	229	(1975)
(3)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	2.	(2).	162	(1979)
(4)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	6.	(7).	642	(1983)
(5)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	11.	(7).	633	(1988)
(6)	石油学会標準試料委員会	石油誌	20.	(3).	258	(1977)
(7)	石油学会標準試料委員会	石油誌	18.	(12).	1114	(1975)
(8)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	4.	(3).	277	(1981)
(9)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	5.	(8).	769	(1982)
(10)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	7.	(11).	1052	(1984)
(11)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	2.	(1).	71.	(1979)
(12)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	9.	(9).	853	(1986)
(13)	石油学会標準試料委員会	ペトロテック	7.	(6).	533	(1984)

(昭和63年7月受理)



昭和63年度第1回役員会

- 日時 昭和63年6月10日(金)14時30分～16時30分
- 場所 飯田橋会館羽衣の間
- 議題 1. 昭和62年度事業経過並びに収支決算報告(案)の件
- 2. 昭和63年度事業計画(案)並びに収支予算(案)の件
- 3. その他

昭和63年度通常総会

- 日時 昭和63年6月27日(月)10時30分～11時30分
- 場所 飯田橋会館竹の間
- 議題 1. 昭和62年度事業経過並びに収支決算報告の件
- 2. 昭和63年度事業計画(案)並びに収支予算(案)の件
- 3. その他

昭和63年度の役員が次のように決まりました。

会 長	荒 木 峻	理 事	三 浦 幸一郎(日本酸素(株))
副 会 長	福 地 俊 典	"	奈 島 伴 治(製鉄化学工業(株))
常務理事	栗 原 力(財化学品検査協会)	"	山 田 和 夫(関東化学(株))
理 事	植 山 京 汎(和光純薬工業(株))	監 事	新 垣 和 信(東京化成工業(株))
"	坂 田 衛(株島津製作所)	"	江 上 廣(高千穂化学工業(株))

—編集後記—

ISO/REMCOの国際会議には日本も毎年出席しております。

昨年は計量研究所熱物性部今井部長が出席され、その会議の様子を執筆して下さいました。お忙がしいところありがとうございました。

ISOガイド33「Use of CRMs for the Assessment of a measurement Process」の7次案の審議も終り刊行の運びとなるようです。又今後の活動としては3つの作業グループ(TG)を設置しRMに対する啓蒙・普及を積極的に行っていくとのことです。TG-2には今井部長が参画されることになり、心強いことです。

日本の標準物質の現況報告として「局方の標準品」を初めとして紹介して参りましたが、今回は石油学会羽田常務に重油の標準試料について急拠寄稿していただきました。ありがとうございます。

これからも逐次国内標準物質の整備状況を紹介していきたいと思ひます。

TM記

—編集後記—