

CERI NEWS

No.52 2006 January

巻頭言

食品分析値の信頼性確保のために



独立行政法人食品総合研究所
分析科学部長 安井明美

食の安全・安心の確保、食品分析の国際標準化のためには、分析値の信頼性確保が必要である。国際食品規格委員会 (Codex Alimentarius Commission : CAC) では、食品の輸出入に係わる試験所の条件として、①ISO/IEC 17025の要求事項を満たしていること、②適切な proficiency testing (技能試験 : PT) に参加していること、③妥当性が確認された方法を用いていること、④内部品質管理 (内部精度管理) を行っていること、をガイドライン (CAC/GL27-1997) として挙げているが、これらの条件は、今後、分析値を対外的に使用する試験所には、共通になってくると考えられる。

分析法の妥当性を確認して、分析値の同等性を確保するには、分析法の室内再現性だけではなく、室間再現性を明らかにしておくことが必要で、特に規制分析や規格検査では、室間共同試験による分析の室間再現性が最も重要である。分析法の妥当性確認や内部品質管理では、真度を評価するために、分析試料と似た主要成分組成で測定対象成分の認証値が決められている認証標準物質 (Certified Reference Material : CRM) が利用される。しかし、国内で作製された食品関係のCRMは国立環境研究所が作製した環境標準物質の一部に限られていて、外国のものを使用することが多い。(独)産業技術総合研究所の計量標準総合センターは、知的基盤整備の一環として、精力的にCRMの開発を行っており、食品関係では、食総研も連携をとって進めている。また、第三者機関によるPTへの参

加では、参加者は任意の方法で分析することができるので、開発した分析法の性能の立証や使用している方法の点検ができる。世界的には、英国のCentral Science Laboratory (CSL) のFAPAS (化学分析)、FEPAS (微生物検査)、GeMMA (DNA 分析) 等、諸機関が実施している。国内では、(財)食品薬品安全センターが、厚生省より適合性の確認を受けて、食品GLPの「食品衛生外部精度管理調査」を実施している。また、(社)日本分析化学会は、食品分析技能試験を実施しており、食総研も、農水省の特別プロジェクトの中で、(財)食品薬品安全センターと共に、小麦中のマイコトキシン分析のPTを実施している。試験所認定は、試験所が、ISO/IEC 17025 (試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項) を満たし、特定の分野の試験を行う能力があることを第三者の認定機関が認定する制度で、日本の食品分野では、かなり遅れていたが、現在約20カ所が食品の残留農薬、貝毒等の分析で取得している。

食品は食習慣など、その国特有の事情もあって、CRM、PTともに、外国に供給を期待できないものがあり、外国にあっても法律の関係で国内に輸入できない場合もある。それらの我が国特有の食品や成分については、我が国自体でCRMの作製やPTの供給を図る必要がある。また、分析法の室間再現性評価のための室間共同試験スキームの一般化、ISO/IEC 17025の要求事項への適合の一般化を進めていくことも必要である。

CERI 財団法人 化学物質評価研究機構

CONTENTS

●巻頭言

「食品分析値の信頼性確保のために」

独立行政法人食品総合研究所 安井明美

●本機構の活動から

- ・第24回機構内研究発表会
- ・日田事業所 医薬品GLP適合確認

●特集Ⅰ (化学標準部門)

- ・国際整合化に向けた化学標準部の取り組み

●海外出張報告

- ・計量標準供給制度により供給される標準液について

●特集Ⅱ (環境技術部門)

- ・ダイオキシン類測定法JIS改正について
- ・再生材料新規JIS制定について
- ・アスベストの分析調査受託のご案内
- ・RoHS指令関連物質の分析における試験所認定取得

●Japan チャレンジプログラム

●編集後記

本機構の活動から

第24回 機構内研究発表会

昨年10月28、29日に、第24回機構内研究発表会を東京事業所において開催しました。この研究発表会は、毎年10月最後の金曜日と土曜日に開催され、毎年7月に行われている公開研究発表会とは別の、本機構内部の関係者を対象とした非公開のものです。今回の参加者は約130名で、会場となった東京事業所の大会議室がほぼ満席の状態でした。

発表は口頭発表とポスター発表が行われ、口頭発表では各部門からの最新の研究成果など業務に関連した内容が19題、ポスター発表では業務に関連した内容が12題、

CNC (Create the New Century in CERI) 活動に関連した内容が6題の計18題発表されました。どの発表でも、その内容や今後の展開などについて盛んな質疑応答が交わされました。

1日目の発表終了後には懇親会が行われ、日ごろ会う機会の少ない他事業所の職員との情報交換が行われるなど和やかに歓談しました。2日目は発表終了後、東京事業所内の見学、理事長の講評があり、閉会しました。次回は、大阪事業所で開催の予定です。

(企画・本橋)



日田事業所 医薬品 GLP 適合確認

独立行政法人医薬品医療機器総合機構による医薬品 GLP 適合性調査が平成17年8月8日から12日の5日間にわ

たって行われ、平成17年12月12日付けでGLP 適合確認書 (評価結果A) が発行されました。

(日田・水口)

特集 I (化学標準部門)

国際整合化に向けた化学標準部の取り組み

我が国における標準物質の開発と供給は、各産業や技術分野ごとにそれぞれのニーズに応じて個別に発展してきました。本機構においても計量行政審議会の答申を受け、昭和50年2月に標準ガス、昭和62年2月に金属標準液及びpH標準液の検査制度をそれぞれ開始し、計量標準供給の一翼を担うことになりました。その後、平成5年11月に新計量法が施行され、本機構は、標準物質(濃度)に係る指定校正機関として通商産業大臣(現経済産業大臣)から指

定を受け、計量法トレーサビリティ制度(JCSS制度)に基づく標準物質の供給を行ってきました。

しかし、近年、JCSS制度が国内法である計量法に基づき運営されているものの国際的な整合を求められるようになってきました。そこで本機構では、国際的整合性を確保する観点から様々な施策を講じてきました。

第一に従来、本機構では、特定二次標準物質の濃度値を校正(値付け)するというに基づきISO/IEC 17025

(試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項)で事業を運営していましたが、国際的な流れは、標準物質の生産者に対してISO/IEC 17025に加え、ISO Guide 34(標準物質生産者の能力に関する一般要求事項)の認定取得を促すものとなっています。本機構では、特定標準物質を製造(生産)していることを踏まえ、独立行政法人製品評価技術基盤機構(NITE)が運営し、ISO/IEC 17025及びISO Guide 34に基づき審査を行うASNITE-NMI(国家計量標準研究所認定サブプログラム: Accreditation System of NITE -National Metrology Institute)の認定を標準ガス、標準液の分野で取得しました。

第二には、1999年に各国の国家計量標準研究所間で署名(本機構も署名機関のひとつ)された「国家計量標準及び国家計量標準機関の発行する校正証明書の相互承認取り決め」(国際度量衡委員会/相互承認取り決め: CIPM/MRA)において、独立行政法人産業技術総合研究所(計量標準総合センター: NMIJ)は、国家計量標準機関としてNMIJを補完する機関に本機構を指名しました。

これによって、従来、NMIJと共に参加してきた国際度量衡委員会/物質質量諮問委員会(CIPM/CCQM)の基幹比較(Key Comparison)にある範囲(JCSS制度で供給されている標準ガス)の標準物質に関しては本機構が単独で参加する機会が与えられました。これは、JCSS制度で供給されている標準ガスの国際化につながるものと期待するところです。

第三には、昨年、アジア太平洋地域の計量標準の水準向上及び国際計量標準の同等性確保を目的として1980年に設立されたアジア太平洋計量計画(APMP: Asia Pacific Metrology Programme)に加盟し、総会及び物質質量技術委員会(TCQM)に出席しました。

このように本機構は、JCSS制度の国際整合化に向け数々の施策を講じてきました。今後ともNMIJ、NITE及び登録事業者と協力し、国際的に評価されるシステム運営の中で高品質なJCSS標準物質の供給に努力してまいります。

(標準・松本)

海外出張報告

【韓国編】

化学標準部では、アジア地域の計量標準機関であるAPMPへ加盟申請し、加盟国の同意を得て本年5月に加盟が認められました。日本からはNMIJ、独立行政法人情報通信研究機構(NICT)が既に加盟しています。

今回の出張では、平成17年9月6日から8日に開催された物質質量技術委員会(TCQM)会議、シンポジウム及び総会に出席しました。本機構から化学標準部の松本保輔、丸山正暁及び西野朋恵が、NMIJなどから約30名が参加しました。

TCQM会議は、7つのワーキンググループを統括する全体会議となっています。ワーキンググループは、有機分析、無機分析、ガス分析、電気化学分析、バイオ分析、基幹比較、表面分析の7つあり、それぞれ専門の分野での技術的問題解決のため検討を行いました。

シンポジウムでは、主催機関KRISSの設立30周年を記念し、「標準物質の向上と生活の向上」というテーマで講演が行われました。

総会は、加盟国それぞれ2名ずつ円卓に着席し進められました。日本からは、3つの機関(NMIJ, CERI, NICT)の代表者が参加しました。内容は、議長や事務局からの連絡や報告のほかに、

各委員会の報告や重要案件について各国の意見を聞き調整する場でした。

所感

以前、NMIJ(つくば)でAPMP会議が開催された際はオブザーバーとしての参加でしたが、今回、初めて正式(APMP加盟後初めて)にメンバーとして会議に出席しました。参加国により技術レベルの差が顕著で議論が進まないことが多く、まだまだこれからという印象を受けました。

(標準・丸山)



総会参加者の集合写真

【メキシコ編】

2005年10月26日から28日にかけてメキシコ国立計量研究所（CENAM）でCIPM/CCQMガス分析ワーキンググループ（GAWG）会議及びワークショップが開催されました。本機構から丸山正暁及び上原伸二、また、NMIJから加藤健次氏が参加しました。

GAWG会議

会議の主な議題は、各国際比較（基幹比較及びPilot study）の結果及び経過報告でした。日本が幹事機関になり実施された国際比較CCQM-K22、P71（VOCs in nitrogen）の報告書には軽微な指摘があり、それを修正し、次回最終報告書を提出することになりました。承認後には、国際度量衡局のデータベースに登録されます。



ワーキンググループ会議風景

ガスワークショップ

Dr. R Kaals（CCQM President）やDr. de Leer（GAWG Chairman）のプレゼンテーションでは、国際比較の意義や、国際相互承認の目的について説明がありました。国際相互承認協定の目的は、“One stop testing”であり、取得されたデータはどこ国においても許容されなければならないということです。そのために国際比較は、各国の国家標準の同等性を検証するために実施され、結果として国際相互承認実現のための技術的サポートをしています。

所感

私は2001年4月以来の出席になりましたが、その間にも多くの国際比較が行われており、各国とも技術レベルが向上し、全体的に成績が良くなってきていると感じました。もちろん日本も好成績を収めています。現実としては、基幹比較で良好な成績を収め、国際相互承認に調印していても、なかなか“One stop testing”の理想には至っていません。しかし、本機構としてはNMIJと協力しながら、継続的に国際比較や会議に参加し、関係各国との信頼関係を築いていくことが必要であり、標準物質関係者及びユーザーの利益につながると改めて認識しました。

余談ですが、CENAMの標準ガス関連施設を見学して、天秤室の気圧計の値には驚きました。「808hPa」さすが標高約1800mの高地です。

（標準・上原）

【ベルギー編】

2005年9月22日から23日にかけてCIPM/CCQM有機分析ワーキンググループ（OAWG）会議が、ベルギーGeel近郊にあるInstitute for Reference Materials and Measurements（IRMM）で開催されました。本機構から化学標準部の四角目和広、上野博子が、また、NMIJから千葉光一氏、鎗田孝氏が参加しました。IRMMは、首都ブリュッセルから車で1時間半程度の距離にあります。

会議には17か国（筆者の記録による）から35名程度の参加があり、国際相互承認の実効性に向けての各国標準研究所の標準物質を含めた技術能力の確認のため、どのような国際比較試験を行い、その結果をどのように評価するかが議論の中心でした。OAWGは、CCQMの下各ワーキンググループの一つで、有機に関するワーキングということになります。日本からは、NMIJが日本を代表する機関として参加していますが、本機構もNMIJの協力者及び計量法標準供給制度において計量法上の国家標準を維持管理しているということから、一部の国際比較に参加しています。

所感

会議開催に先立ちIRMMの試験室等の見学が行われました。IRMMは標準物質の開発はもとより頒布も行っており、ISO/IEC 17025及びISO Guide34に基づく品質システムで運用されているようです。本機構でもISO/IEC 17025及びISO Guide34により標準物質に関する業務を行っており、担当者との意見交換や製造及び保管の現状を見学できたことは大変有意義でした。

（標準・四角目）



会議参加者：IRMM敷地内にて

計量標準供給制度により供給される標準液について

最近、化学分析における重要な課題の1つとして分析値の信頼性の確保が挙げられます。標準物質はその信頼性確保に欠かせないもので、その重要性がますます大きくなってきました。そこで、計量標準供給制度により供給されている標準液の紹介として、社団法人日本工業用水協会機関紙『工業用水』に投稿しました原稿をそのまま掲載します。なお、本稿は社団法人日本工業用水協会より転載の許可を得ています。

(標準・上野)

計量標準供給制度により供給される標準液

上野 博子

1. はじめに

近年、経済のグローバル化に伴い、商取引、地球環境、各種規制等の問題について、国内外で活発な議論が行われている。その議論の場において評価の基本となるものは科学的なデータである。このデータの信頼性は、測定に用いられた標準の信頼性に大きく影響されるため、様々な分野において国家標準にトレサブルな標準が求められている。

また、最近の化学分析においては、測定対象物質の種類増大、対象濃度の低濃度化や正確さへの要求から、機器分析は通常の計測に欠かせないものとなっている。しかし、機器分析において得られる出力値は電流値や電圧値であり、濃度等の結果に換算するためには測定対象物の濃度と出力値との関係を明らかにしなければならない。その濃度と出力値の関係は、分析ごと、対象物質ごとに標準物質を用いた校正という形で求めることになる。

さらに、分析機器の発展は測定の自動化につながり、前処理等の操作を除きこれまでの手分析のように測定者の技能に左右されることは少なくなり、誰でもほぼ同じ結果を得ることができるようになった。そのため、機器の校正に用いた標準物質の質がそのまま測定結果に大きく影響することとなる。

以上のことから標準物質は、測定結果の信頼性確保に欠かせない重要なものであると考えられる。

そこで、ここでは計量標準供給制度における標準物質の供給体系とそこで供給される標準液について紹介する。

2. 計量法における標準供給

2.1 概要

平成5年11月に施行された計量法では、抜本的な改正が行われ、その改正のひとつに計量標準供給制度（JCSS：Japan Calibration Service System）の導入が挙げられる。それにより計量器の校正に用いられる計量標準が計量法上で明確に位置付けられ、また国家標準とのつながりによってその信頼性を確保する体制ができた。この制度は次の3つの柱から成り立っている。

- (1) 国家計量標準（一次標準）を経済産業大臣が特定標準器等又は特定標準物質として指定する。
- (2) 国、日本電気計器検定所及び経済産業大臣が指定した指定校正機関は、一次標準の供給実施機関として計量標準を供給する。
- (3) 産業界等への計量標準の供給機関として、認定事業者（平成17年7月より登録事業者、以下同様）を独立行政法人製品評価技術基盤機構が認定（登録）し、認定事業者は、広く一般ユーザーに対して計量器の校正又は標準物質の値付けを行うとともに、本制度のロゴマーク（標章）としてJCSSのマークを付した校正等の証明書を発行することができる。

平成5年には、国家計量標準として『長さ』、『質量』、『温度』、『電気』、『標準物質』等の分野でいくつかの種類、量が指定されている。『標準物質』の分野では熱量標準、標準ガス、pH標準液、pH標準液以外の標準液があり、平成5年11月には標準ガス、pH標準液、pH標準液以外の標準液の分野で財団法人化学品検査協会（平成11年に財団法人化学物質評価研究機構に名称変更）が指定校正機関（一次標準の供給機関）として経済産業大臣から指定された。

2.2 標準物質の供給体系

計量法上の『標準物質』とは『政令で定める物質の状態の量の特定の値が付された物質であって、当該物象の状態の量の計量をするための計量器の測定に用いるもの。』と定められている。標準物質の供給体系（図-1）は以下のとおりである。

- (1) 指定校正機関は、自らが保管する標準液製造装置を用いて特定標準液を調製し、維持・管理を行う。
- (2) 認定事業者は、特定二次標準液を自ら調製し、指定校正機関で濃度の校正を受ける。この際、指定校正機関はjcscの標章付き証明書を発行する。
- (3) 認定事業者は、自ら調製した標準液の濃度を特定二次標準液の濃度をもとに校正（値付け）する。
- (4) 指定校正機関は認定事業者が校正（値付け）した標準液について濃度信頼性試験を実施し、別に定める式により求めた値が判定基準以内にあれば「適合」とし、認定事業者に通知し、返却する。

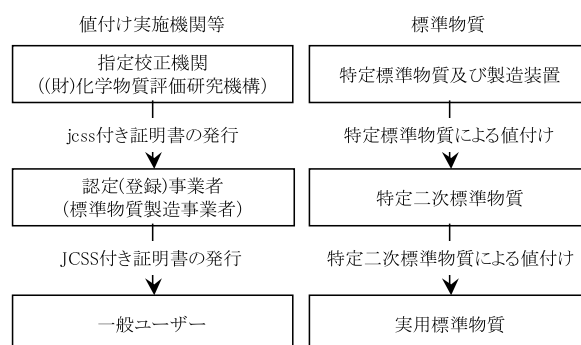


図-1 標準物質の供給システム

(5) 認定事業者は、濃度信頼性試験に「適合」した標準液を販売する。この際、認定事業者はJCSSの標章付き証明書を1製品につき1枚発行することができる。

現在、計量法上で指定されている標準物質は標準ガス31種、pH標準液6種、無機標準液35種、有機標準液41種の計113種である。pH標準液以外の標準液について表-1にまとめる。金属、陰イオン等の無機標準液のうち24物質については、計量法改正と同時（平成5年）に、水銀標準液は平成11年に供給が開始された。また、平成10年頃から標準物質の加速開発計画が行われ、平成16年度までにシアン化物イオン、リチウム等の無機標準液10種と揮発性有機化合物等の有機標準液41種が特定標準物質として追加して指定された。このうちリチウム標準液等の無機標準液9種は現在、計量法校正事業登録制度における校正事業者としての登録手続きが進行中であり今年度中に供給を開始する予定である。

しかし、シアン化物イオン標準液と有機標準液については特定標準物質として指定されているものの、認定（登録）申請が出されておらず、JCSSとしての供給には至っていない。

このような中で、平成15年に標準物質の適切な供給体制を検討するために知的基盤整備特別委員会に設置された『標準物質の供給体制のあり方に関するワーキンググループ』では新しい標準物質の供給体系についても審議され、認定事業者がいらない標準物質については指定校正機関からユーザーへ直接供給するルートが認められるようになった¹⁾（図-2）。そこで現在、認定事業者のいないシアン化物イオン標準液や有機標準液も一般ユーザーからの要望があれば供給できるように準備を進めている。

3. 特定標準液の製造・維持・管理と値付け

3.1 特定標準液の製造

特定標準液は質量比混合法により製造される。計量標準供給制度の施行時より供給されている標準液（金属標準液及び陰イオン標準液）の原料物質は独立行政法人産業技術総合研究所（当時は工業技術院物質工学工業技術研究所）と同等の高純度物質を指定校正機関が購入し使用している。その原料物質を用いて製造した特定標準液は等価性確認試験を通して評価され、特定標準液は国家標準として機能してきた。その後指定された特定標準液の原料物質については、独立行政法人産業技術総合研究所（産総研）により純度が確定され、不確かさが付与されたものを用いている。また、今後はすべての原料物質について産総研が値付けしたものを使用することになる。

3.2 値付け方法

計量法による標準液の供給体系では濃度の値付けは指定校正機関や認定事業者がそれぞれの独自の方法で行っている。銅、亜鉛等の金属標準液では滴定法（キレート滴定等）

表-1 pH標準液以外の標準液

アルミニウム標準液	トリクロロエチレン標準液
ヒ素標準液	テトラクロロエチレン標準液
ビスマス標準液	1,2-ジクロロエタン標準液
カルシウム標準液	トルエン標準液
カドミウム標準液	ベンゼン標準液
コバルト標準液	o-キシレン標準液
クロム標準液	m-キシレン標準液
銅標準液	p-キシレン標準液
鉄標準液	1,1-ジクロロエチレン標準液
カリウム標準液	cis-1,3-ジクロロプロペン標準液
マグネシウム標準液	cis-1,2-ジクロロエチレン標準液
マンガン標準液	1,1,1-トリクロロエタン標準液
ナトリウム標準液	1,1,2-トリクロロエタン標準液
ニッケル標準液	trans-1,3-ジクロロプロペン標準液
鉛標準液	フタル酸ジエチル標準液
アンチモン標準液	フタル酸ジ-n-ブチル標準液
亜鉛標準液	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル標準液
塩化物イオン標準液	フタル酸ブチルベンジル標準液
ふっ化物イオン標準液	4-tert-オクチルフェノール標準液
亜硝酸イオン標準液	4-tert-ブチルフェノール標準液
硝酸イオン標準液	4-n-ヘプチルフェノール標準液
りん酸イオン標準液	トリプロモメタン標準液
硫酸イオン標準液	プロモジクロロメタン標準液
アンモニウムイオン標準液	ジプロモクロロメタン標準液
水銀標準液	trans-1,2-ジクロロエチレン標準液
リチウム標準液	1,2-ジクロロプロパン標準液
バリウム標準液	1,4-ジクロロベンゼン標準液
モリブデン標準液	ビスフェノールA標準液
セレン標準液	4-n-ノニルフェノール標準液
すず標準液	2,4-ジクロロフェノール標準液
ストロンチウム標準液	VOC23種混合標準液
タリウム標準液	アルキルフェノール類6種混合標準液
シアン化物イオン標準液	アルキルフェノール類5種混合標準液
臭化物イオン標準液	フタル酸エステル類8種混合標準液
ルビジウム標準液	フタル酸ジ-n-ヘキシル標準液
ジクロロメタン標準液	フタル酸ジシクロヘキシル標準液
クロロホルム標準液	フタル酸ジ-n-ペンチル標準液
四塩化炭素標準液	フタル酸ジ-n-プロピル標準液

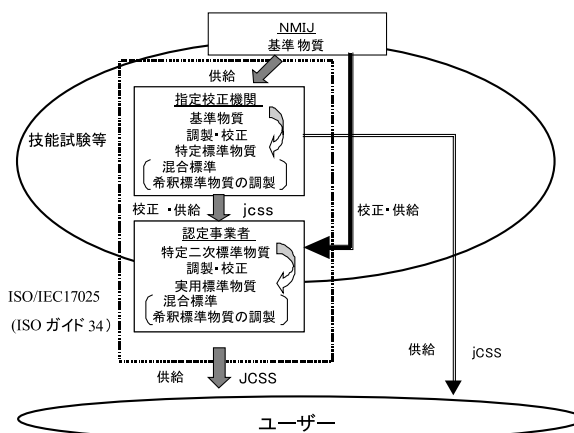


図-2 JCSS標準物質供給スキーム案

スキーム案：今後の標準物質の供給体制について
～新たな体制の構築に向けて～（中間取りまとめ）参考
NMIJ：（独）産業技術総合研究所計量標準総合センター

を、硝酸イオン標準液、ナトリウム標準液等はイオンクロマトグラフ法を、有機標準液のうちベンゼン、フェノール類等は高速液体クロマトグラフ法を、四塩化炭素、クロロホルム等はガスクロマトグラフ法を用いている。値付け方法決定の際には、いくつかの方法について正確さや繰返し性のよさを比較検討している。

3.3 保存安定性試験

使用される標準液の濃度は、一般に値付け濃度が用いられ、購入時から使用時までの濃度の経時変化を補正して用いることはない。そのため、安定で信頼性のある標準物質の供給には標準液の保存安定性は重要な要素となる。そこで、指定校正機関では標準液供給の前に特定標準液の保存安定性試験を行っている。その方法とは、標準液の保存安定性に影響する因子として、標準液の濃度、溶媒や液性の種類、保存容器の材質や形状、保存温度等を取りあげ、統計的な手法を用いて実験により検討することである。

ここで、財団法人化学物質評価研究機構で行ったシアン化物イオンの保存安定性試験²⁾を例に挙げ解説する。シアン化物イオン標準液の場合は、標準液の濃度、水酸化ナトリウムの濃度、保存容器の種類、保存温度を因子として挙げた。これらの因子を2～3水準ずつ設定し、直交配列表へ割り付け、それぞれの条件で調製したシアン化物イオン標準液の6か月にわたる経時変化（図-3）を測定した。

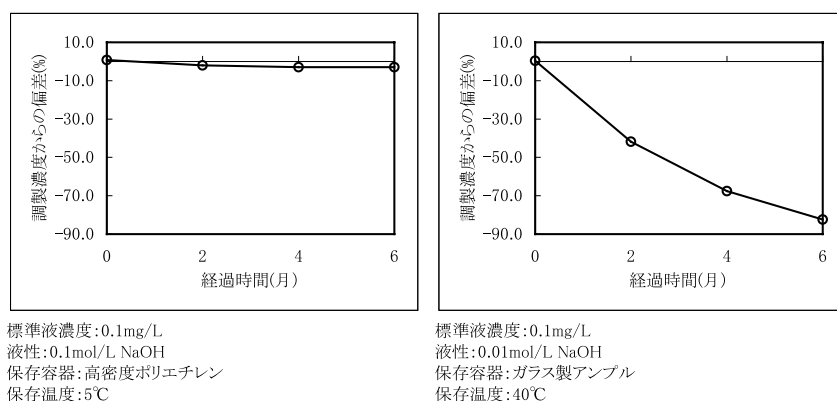


図-3 シアン化物イオンの経時濃度変化

その結果を統計的に解析し、各因子や水準の安定性への影響を定量的に評価した後、最適な保存条件を求め、その条件における保存安定性を計算した。その結果、6か月間の濃度変化は5℃で保存した場合は-5%以内であるが、40℃で保存した場合は約-80%となり、保存温度が高くなるに従い濃度変化を起こしやすいことがわかった。また、20℃以上で2か月以上保存するとほうけい酸ガラス製容器、ポリエチレン製容器とも、それぞれ物質は異なるが、容器自体からの溶出とみられる物質が確認された。ガラス製容器からは、ほうけい酸ガラスと類似の物質が検出されたため、水酸化ナトリウムにより容器の内壁が侵され、析出したものと推定した。また、ポリエチレン製容器内の異物からは銅、亜鉛及びステアリン酸に類似の物質が検出された。脂肪酸の金属塩は、ポリエチレン等の成型時の滑剤として用いられているため、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸の金属塩が水酸化ナトリウムにより溶出し、析出したものと推定した。以上のことから、シアン化物イオン標準液は低温で保管することが必要である。

このように、濃度変化を起こしやすい標準液の場合は特

にその取り扱いに注意が必要である。国家標準にトレーサブルな標準液を購入しても、一般ユーザーの取り扱い方法によりその信頼性が損なわれる可能性があり、ユーザーは容器等に記載されている標準液の取り扱い注意事項に留意しなければならない。

4. 不確かさ

トレーサビリティの確立のためには不確かさの表記が重要である。そこで、指定校正機関では特定二次標準液へ値付けを行う際の不確かさを評価している。特定標準液の不確かさの要因としては、原料物質純度の不確かさ、調製の不確かさ、保存安定性の不確かさ等を挙げている。また、特定標準液により値付けされた特定二次標準液の不確かさは、特定標準液の不確かさと、特定二次標準液への値付け（測定）の不確かさを合成したものとしている。

5. おわりに

最近、ISO/IEC 17025に基づく試験所認定制度など試験機関の認定制度が普及してきている。その中では国家標準にトレーサブルな標準物質による試験機器等への校正が求められている。また、試験所がその能力を示すために技能試験や試験所間比較に参加する必要があるが、技能試験を実施する上でも、トレーサビリティのとれた標準物質の使用は欠かせない。

さらにここ数年、国際的にも標準の整合化に向けた動きが見られ、標準物質に関する今後の動向を確認していく必要がある。標準物質関連の情報は、現在、独立行政法人製品評価技術基盤機構が維持管理している以下の2つのシステムから得ることができる。

標準物質総合情報システム (RMinfo)

URL: <http://www.rminfo.nite.go.jp/>

国際標準物質データベース (COMAR)

URL: <http://www.comar.bam.de/>

参考資料

- 産業構造審議会産業技術分科会・日本工業標準調査会 合同会議知的基盤整備特別委員会標準物質の供給体制のあり方に関するワーキンググループ：“今後の標準物質の供給体制について～新たな体制の構築に向けて～（中間取りまとめ）”（平成16年10月）
- 財団法人化学品検査協会：“微量シアン計測に必要な低濃度シアン化物標準液の開発研究に関する報告書”（平成9年3月）

特集Ⅱ（環境技術部門）

ダイオキシン類測定法 JIS 改正について

1. 改正の経緯

ダイオキシン類測定法のJISは1999年9月に制定され、「ダイオキシン類対策特別措置法」において公定法として引用され、重要な役目を担ってきました。JISは5年ごとに見直しを行うことになっており、制定後、用語の定義の違いや新たにサンプリング方法や前処理方法が開発されたことなどにより、2005年6月20日に改正JISが公示されました。

2. 改正の内容

(1) 試料採取：排ガス

試料の採取では、採取装置に要求される条件を示し、その条件を満足することが確認された装置が使用できるようになりました。旧規格に例示されている装置が基本であることは同じですが、それ以外の装置であっても条件を満足することが確認できるデータが得られれば、ある限定された範囲ですが、使用できるようになりました。新規格では、旧規格に例示されている装置（JISⅠ型）とそれ以外にダイオキシンフィルタを用いた装置（JISⅡ型）及びヨーロッパ規格（EN1948 Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs）に規定されている冷却プローブ法の装置（JISⅢ型）を、各装置の適用範囲内であれば、特に確認データを取らなくても使用できるようになりました。

またサンプリングスパイクについて、常にサンプリングスパイクを添加することとなりました。

(2) 試料採取：排水

水質試料の採取では、大容量捕集装置について、地下水などの採取に際して使用できるようになりました。

また、残留塩素がある場合の処置として、チオ硫酸ナトリウムの添加が規定されました。

(3) 内標準物質の添加

クリーンアップスパイク用内標準物質の添加については、すべて抽出前に添加し、抽出後の添加は認められなくなりました。どの化合物を内標準物質にするのかについて

は、塩素化合物ごとに最低1種類を用いるという要求事項は旧規格と同じですが、毒性等価係数のある化合物すべてを使用することが推奨されています。

(4) 抽出方法

排ガス試料の場合、液体試料は液－液抽出、固体試料はソックスレー抽出又はそれと同等の方法となりました。同等かどうかの判定条件が明記され、その条件を満足していると確認できれば、ソックスレー抽出以外の方法でも使用できるようになりました。

水質試料の場合、ろ過後、ろ液は液－液抽出又は固相抽出で、ろ過残渣はソックスレー抽出又はそれと同等の方法となり、排ガスと同様に確認データがあれば、ソックスレー抽出以外の方法も使用できるようになりました。また、液－液抽出については、トルエン又はジクロロメタンのいずれかを用い機械による振とうで3回行うことになりました。固相抽出についても、回収率などの確認データがあれば、ディスク型以外のものも使用できるようになりました。

(5) クリーンアップ

クリーンアップは、硫酸処理－シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行った後、アルミナカラムクロマトグラフ操作、HPLC操作、活性炭カラムクロマトグラフ操作、ジメチルスルホキシド分配処理操作のいずれかを組み合わせて行うようになりました。ジメチルスルホキシド分配処理操作が新たに加えられましたが、この操作は、鉍物油などの混入が多い場合などに脂肪族炭化水素などの低極性物質の除去に用いられ、ダイオキシン類の分離はできないので注意する必要があります。これらの操作の概要を表1に示します。これ以外のクリーンアップ操作についても、下記の条件を満たすことが確認できれば、使用できるようになりました。

①ダイオキシン類の回収率が90%以上

②精製効果が表1の操作と同等（低分解能GC/MSのスクリーン測定で確認）

③ロックマスの変動がない

表1 クリーンアップ操作の概要

操作名	主な効果
硫酸処理－シリカゲルカラムクロマトグラフ操作	大部分のマトリックスの分解除去 着色物質、多環芳香族炭化水素、強極性物質の除去
多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作	フェノール類、酸性物質、脂質、タンパク質、含硫黄化合物、脂肪族炭化水素類、強極性物質、着色物質、多環芳香族炭化水素の除去
アルミナカラムクロマトグラフ操作	低極性物質、有機塩素化合物の除去
高速液体クロマトグラフ操作	PCDDs及びPCDFs、ダイオキシン様PCBの分離精製
活性炭カラムクロマトグラフ操作	PCDDs及びPCDFs、ダイオキシン様PCBの分離精製
ジメチルスルホキシド（DMSO）分配処理操作	脂肪族炭化水素などの低極性物質の除去

(6) GC/MS測定

GC/MS測定においては、ほとんど変更なく、二重収束形の高分解能GC/MSを用います。分析条件については、毒性等価係数のある化合物を可能な限り単離でき、異性体の溶出順位が判明しているカラムを使用するようになりました。すべての毒性等価係数のある化合物を完全に単離できるカラムは現状ではありませんので、2種類以上のカラムを併用することが推奨され、どうしても単離できない化合物がある場合には、重なっている異性体を確認し、その影響に注意することとなりました。

(7) 検量線の作成、感度変動

検量線の作成は、従来どおり標準液15点の測定データから得られる相対感度係数の平均値を求めるのですが、その際の15点のデータの変動係数は、5%を目標に可能な限り小さくし、少なくとも10%は超えないようにすることとなりました。

また、感度変動は1日1回以上行い、RRFcsは $\pm 10\%$ 以内、RRFrs及びRRFssは $\pm 20\%$ 以内であれば、検量線の作成で得られた相対感度係数を用いて定量し、範囲外であれば検量線を再作成するようになりました。

(8) 試料測定時の検出下限の確認

試料測定時において、毒性等価係数のある化合物で不検出となったものについて、その測定時の検出下限が設定した試料における検出下限を超えていないことを確認することとなりました。

(9) 結果の報告

結果の報告において、分析条件により単離できなかった

化合物については、重なっている異性体も結果表の中に表示することとなりました。

また、数値の取扱いについて、TEQの算出は原則として表示された濃度から算出することが明記されました。

(10) その他

ダイオキシン類の定義において、法律に合わせ、テトラ～オクタクロロジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs)、テトラ～オクタクロロジベンゾフラン(PCDFs)及びコプラナーPCBをダイオキシン類と呼ぶこととなりました。また、「コプラナーPCB」は、ISOの規格案の検討段階でDioxin-like PCBsという呼び名にしていますので、「ダイオキシン様PCB(DL-PCB)」というようになりました。

標準物質については、「国家計量標準にトレーサブル又は国家計量標準機関が認めた標準物質」となりました。ダイオキシン類については、現時点では、国家計量標準にトレーサブルな標準物質はありませんが、今後国家計量標準にトレーサブルなもの又は国家計量標準機関が認めたものが出される予定であるため、このような表現となりました。空試験において、操作ブランク試験は、一定の周期で定期的に行って十分管理しなければならないようになりました。

3. 本機構での対応

東京事業所環境技術部では、これらの改正JISによる特定計量証明事業者認定制度(MLAP)の認定を受け、特定計量証明事業者として測定値の信頼性を確保するため、十分な品質管理を行っています。また、新たな測定技術方法についても検討しています。

(環境・工藤)

再生材料新規 JIS 制定について

循環型社会形成推進基本法の施行に伴い、従来、埋め立てや焼却されていた廃棄物の再利用の検討が様々な分野で行われています。しかし、環境への影響を考えた場合、溶融スラグなどの再生材料及びそれらを用いた製品中の化学物質試験方法の確立は重要な課題です。

本機構は、平成14年度から平成16年度にかけて、再生材料、特に廃棄物溶融スラグ、鉄鋼スラグ及び非鉄スラグ類などに適用できる化学物質試験方法の標準化に関する調査研究を行い、このたび、スラグ類の化学物質試験方法が平成17年3月20日にJIS化されました。

スラグ類の化学物質試験方法は、廃棄物溶融スラグ、鉄鋼スラグなどのスラグの有効利用に際して、人及び環境への安全性の確認のために適用できる統一的な試験方法です。

この試験の対象物質は、鉛、カドミウム、ふっ素、ほう素などの無機物質で、試験の概略は以下のとおりです。

1. 溶出量試験方法

1.1 利用有姿による試験

利用有姿のままの試料にその10倍量の溶媒(pH5.8～6.3の水)を加え、毎分約200回転で6時間かくはんして検液を調製します。この検液中の化学物質を分析して溶出量を求めます。

1.2 粗砕試料による試験

粗砕分級して得られた2mm以下の試料にその10倍量の溶媒(pH5.8～6.3の水)を加え、毎分約200回で6時間振とうして検液を調製します。この検液中の化学物質を分析して溶出量を求めます。

2. 含有量試験

2.1 六価クロム及びシアン化合物以外の物質

利用有姿の状態で採取した試料を2mm以下に粗砕し、

溶媒に対する試料の質量比が3%になるように1mol/L塩酸を加え、毎分約200回で2時間振とうして検液を調製します。この検液中の化学物質を分析して含有量を求めます。

2.2 六価クロム化合物

1mol/L塩酸の代わりに炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム溶液を用いて検液を調製します。この検液中の六価クロム化合物を分析します。

2.3 シアン化合物

蒸留装置を用いて試料中のシアン化合物をシアン化水素として留出させ、留出したシアン化水素を分析します。（環境・三木）



かくはん装置



振とう機

アスベストの分析調査受託のご案内

現在、アスベストによる健康被害が社会的に大きな問題となっています。

アスベストとは、「石綿」とも呼ばれる天然鉱物で、とても細かい繊維の集まりです。表1に主な種類を挙げました。アスベストは柔らかく、また燃えたりしないという性質があるため、1950年以降、建物の壁材や天井材、水道管、車両のブレーキなどに重用されていました。

しかし、一度砕かれ、それを吸引すると、細かい繊維が肺の奥まで入り込み、肺ガンや「中皮腫」と呼ばれるガンを引き起こすことがあります。特に中皮腫は、発症してから1～2年で死亡するケースが多いようです。ただし、アスベストを吸い込んでからガンなどを発症するまでには20～50年という長い年月がかかると言われており、「静かな時限爆弾」との異名をもっています。

日本では、青石綿と茶石綿の使用が1995年に全面禁止され、さらに2004年には白石綿の使用も原則禁止となっ

ています。

これまでもアスベストが健康被害を引き起こすということは言われていましたが、代替材料が見つからず、しかもその時点ではまだ実際にガンなどを発症した例が少なかったこともあり、全面的な使用禁止にまでは至りませんでした。

また、実際にアスベストを取り扱う工場で働く作業者のみならず、以前に壁材などに使用されていた建築物などが老朽化し、それらを取り壊す際のアスベスト飛散により、被害が拡大することが懸念されています。

本機構では、現在、アスベストが使用されていると考えられる施設や製品につきまして、含有量や飛散量の調査依頼を受託しています。通常の順序としては、次のような2段階の調査となります。

① 吹き付け材、建材、成形材などにアスベストが含有しているかを確認します。（平成17年6月22日付け厚生労働

表1 アスベストの主な種類

石綿 Asbestos	蛇紋石族 Serpentine Group	クリソタイル Chrysotile	白石綿	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
	角閃石族 Amphibole Group	アモサイト Amosite	茶石綿	$(\text{Fe}, \text{Mg})_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
		クロシドライト Crocidolite	青石綿	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{II})_3\text{Fe}(\text{III})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
		アンソフィライト Anthophyllite	直閃石	$\text{Na}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
		トレモライト Tremolite	透閃石	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
		アクチノライト Actinolite	陽起石	$\text{Ca}_2[\text{Mg}, \text{Fe}]_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$

省労働基準局安全衛生部化学物質対策課長通達第0622001号に定められた「建材中の石綿含有率の分析方法」による) 調査方法

- ・ X線回折法 (パナリティカル製 X線回折装置 X'Pert PRO MPD)

この装置は、粉末の結晶性試料の物質特定ができる構成になっています。特長は、高感度検出器を装備していることであり、これにより、従来の比例計数管を使用した装置と比べ、約1/100の時間で同等のデータを得ることができるため、短納期で、高品質なデータを提供できます。

- ・ 分散染色法 (分散位相差顕微鏡)

② ①において検出が確認された場合、あるいは、すでにアスベストを取り扱っていることが明白な場合、建築物室

内、作業環境中、及び敷地境界などにおける、空気中のアスベストの濃度の調査を承ります。

なお、労働安全衛生法による作業環境中での管理濃度は0.15f/cm³、大気汚染防止法による敷地境界での基準値は10f/Lとなっています。

調査方法：位相差顕微鏡による計数法

なお、調査のお問い合わせ及びご依頼は、①につきましては高分子技術部、②につきましては環境技術部で対応させていただきます。

(環境・中村、高峰)

お問い合わせ先：0480-37-2601 東京事業所 (①、②共に)

RoHS 指令関連物質の分析における試験所認定取得

近年、国際社会における環境問題への取り組みは活発になっています。

欧州連合 (EU) ではRoHS指令 (電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令) とWEEE指令 (廃電気電子機器に関する指令) が2003年1月27日に採択され、有害物質の規制が開始されます。

RoHS指令では、重金属であるカドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、水銀 (Hg)、六価クロム (Cr⁶⁺) 及び臭素系難燃剤であるポリ臭素化ビフェニル (PBB)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) の計6種が規制対象物質となっています。

これらの試験は従来から実施していましたが、当事業所の試験結果が海外でも認められるように、国際規格であるISO/IEC 17025 (JIS Q 17025) 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」の試験所認定を取得しました。

このISO/IEC 17025では、組織、品質システム、文書管理、記録の管理、要員、施設・環境条件、試験方法の妥当性確認、設備、測定の特異性などが要求されています。当事業所はこれらの要求事項を満たし、試験結果の信頼性が確保されていることが試験所の認定機関から認められたことになります。

・ 認定の内容

適用規格：JAB RL 100-2000 (JIS Q 17025：2000)

認定番号：RTL01720

認定登録書発効日：2005年5月18日

認定範囲

1. 分野

分類コード	分野	クラス
M26.7.1	化学試験	樹脂、ゴム
M26.7.2		紙
M26.7.4		セラミックス

2. 試験対象及び定量範囲

試験対象：樹脂 (フッ素系樹脂を除く)、ゴム
紙

ガラス (ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、ほうけい酸ガラス)

定量範囲：5mg/kg ≤ Cd ≤ 3000mg/kg

5mg/kg ≤ Pb ≤ 3000mg/kg

5mg/kg ≤ Cr ≤ 3000mg/kg

1mg/kg ≤ Hg ≤ 3000mg/kg

なお、規制6物質のうち、六価クロムは、一定の条件で水に溶出した量から求める方法であるため、正確な含有量を測定することが困難であるという理由から全クロムで認定を取得しました。臭素系難燃剤は、トレーサビリティが確保された標準物質と試験の妥当性確認方法の一つである技能試験に参加した実績がないため認定を申請していません。しかし、六価クロム及び臭素系難燃剤につきましても、同様な品質システムで試験業務を実施していますので、是非ご依頼ください。

また、ポリ塩化ビフェニル (PCB)、トリブチルスズ類などの有機スズ化合物、アスベスト、アゾ染料・顔料などのグリーン調達調査共通化協議会で定めた化学物質含有調査の対象物質についても一部試験が可能です。詳細につきましては、お問合せください。

(環境・秋葉)



Japan チャレンジプログラム

チャレンジプログラムのための試験、トータルサポート

Japanチャレンジプログラムとは

Japan Challenge Programとは、産業界と国との連携により既存化学物質の安全性情報を収集して、広く国民に情報発信を行う枠組みであり、2008年までに、国内で年間製造・輸入量が1,000トン以上の化学物質に対して、企業が自主的に安全性データを集めることが求められています。また、このプログラムにおいて、既存データは積極的に活用されることが求められており、そのための一次的な既存データの調査は国によって実施されています。

本機構では、以下に示しますように、このプログラムに対するトータルのサポートを行います。

文献調査・信頼性評価、データギャップ解析

安全性データの文献調査を行うと共に、収集した文献データ及び企業保有データの信頼性を評価します。これらの結果を基に、データギャップの解析を行います。

信頼性評価窓口との交渉

信頼性評価済の安全性データを基に、当局の信頼性評価窓口との交渉・相談の支援を行います。これにより、データギャップが確定することになります。

試験実施計画書の作成、当局への提出

試験実施計画書の作成と、当局への提出を代行致します。これにより、プログラムの全体スケジュールが確定します。

安全性試験の実施

本機構ではこのプログラムに必要な全ての試験(物理化学性状試験、環境運命試験、毒性試験、生態毒性試験)を実施可能です。

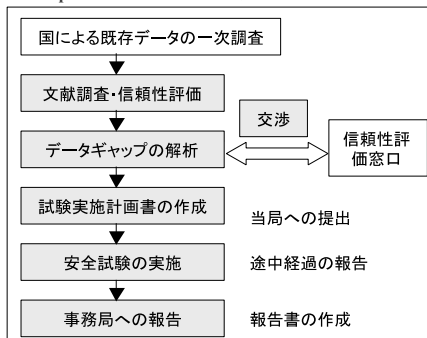
報告書様式の作成、事務局への報告

当局が指示している様式(エクセル形式)に従った報告書の作成、及び当局事務局への最終結果の報告を代行します。

豊富な経験と実績、幅広い活動

本機構では、化審法制定以来、4,000物質以上の化学物質について安全性試験を実施しており、国内最大規模のGLP適合試験施設として認定されています。この経験を基に、安全性試験の実施の他、化学物質安全管理に必要な試験設計から試験の実施、安全性の総合評価、GHS分類、REACH申請コンサルティングを実施しております。OECDのHPVプログラムにも積極的に参加してきました。

Japanチャレンジプログラムのフロースキーム

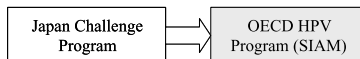


カテゴリーアプローチへのサポート

対象物質のカテゴリーマトリックスを作成すると同時に、必要に応じてQSAR等の計算を行います。これにより、カテゴリー評価のサポートを行います。

OECD HPV Programへのサポート

本機構ではJapanチャレンジプログラムの結果を基に、OECD HPV Programに必要な書類(SIAR等)の作成の他、SIAM会議への同行・発表代行までサポート致します。



お問合せ先：化学物質安全センター 管理部

〒112-0004 東京都文京区後楽 1-4-25 日教販ビル 7F
Tel:03 (5804) 6134 mail to:cbc@ceri.jp

編集後記

謹んで新春のお慶びを申し上げます。

第52号新春号をお届けいたします。巻頭言は、「食品分析値の信頼性確保のために」について、独立行政法人食品総合研究所 分析科学部長 安井明美様から頂戴いたしました。誠にありがとうございました。

今回の特集は、化学標準部門及び環境技術部門につ

いて掲載させていただきました。今後も、本機構の業務内容及び活動を掲載させていただく予定です。

本年もご厚情賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。

(企画・渡邊)

化学物質評価研究機構
ホームページ

<http://www.cerij.or.jp>

CERI NEWS 第52号 新春号 発行日 平成18年1月

編集発行 財団法人 化学物質評価研究機構 企画部

〒112-0004 東京都文京区後楽 1-4-25 日教販ビル 7F

Tel:03-5804-6132 Fax:03-5804-6139 mail to:cerinews@ceri.jp

古紙配合率100%再生紙を使用しています 