

# 産業材料の各種分析に使用される JCSS 標準物質の開発

発表者：上野 博子 (化学標準部門)

## 1. はじめに

1993 年 11 月に施行された新計量法のもと、国家計量標準を経済産業大臣が特定標準器又は特定標準物質として指定し、国家計量標準にトレーサブルな計量標準を供給する計量法トレーサビリティ制度 (JCSS) が始められた。この制度の導入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。

本機構は、1993 年の制度施行当初から JCSS に基づく指定校正機関として経済産業大臣により指定され、JCSS 標準物質の安定的な供給維持に努めてきた。JCSS 標準物質供給においては、指定校正機関が国家標準に相当する特定標準物質を製造・維持管理し、登録事業者から持ち込まれる特定二次標準物質への校正 (値付け) を行い、jcss ロゴマークが付与された校正証明書を発行している。さらに、登録事業者は特定二次標準物質を用いて実用標準物質を校正 (値付け) し、JCSS のロゴマークが付与された校正証明書とともに市販している。特定標準物質は国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ/AIST) が供給する基準物質 (NMIJ CRM) を介して国際単位系 (SI) へのトレーサビリティが確保されており、JCSS 標準物質の信頼性の根拠の一つとなっている。

一方、本機構は、指定校正機関として国の標準物質整備計画にのっとり新規標準物質の開発を行い、JCSS 標準物質の種類拡大に努めてきた。第 1 期では標準物質の数を欧米並みに整備することを目標にベンゼン、トルエン等の有機標準液を中心に、第 2 期では法規制に関わる標準物質 (例えば水道水質基準の検査に使用されるものなど) を優先的に開発してきた。現在は第 3 期となるが、第 2 期の方針を踏まえつつ、これまで以上

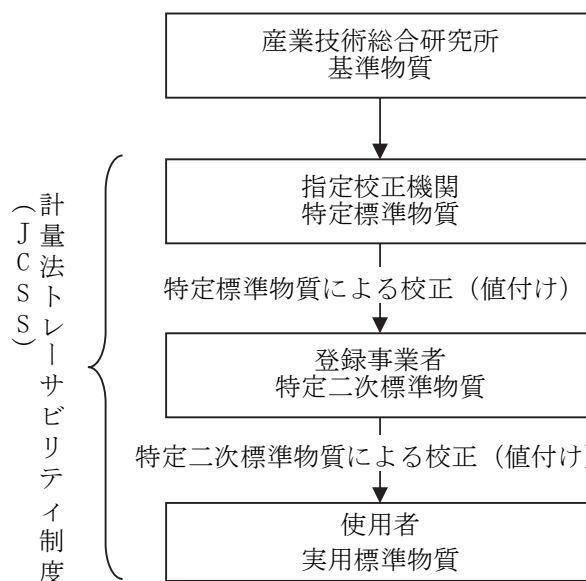


図 1 JCSS 標準物質の供給体系

に産業・社会ニーズへの迅速かつ適切な対応を目標に開発を進めている<sup>1)2)</sup>。その成果として JCSS 発足当初に指定された JCSS 標準物質は 40 種類程度であったが、順次新たに開発された標準物質が加えられ、現在では 140 種類に増えている。

今回はこの中から 2021 年に新たに JCSS 標準物質として指定されたベリリウム標準液、けい素標準液、ジルコニウム標準液について報告する。

## 2. JCSS 標準物質の開発

JCSS においては、前述のとおり、本機構は特定標準物質を製造し、これを用いて特定二次標準物質への校正（値付け）を行っている。そのため、JCSS 標準物質の開発においては、特定標準物質の開発と特定二次標準物質への校正方法の確立が必要である。以下に開発の必須要件を示す。

- ① 基準物質の確立
- ② 特定標準物質の原料物質の選定及び製造方法の確立
- ③ 特定標準物質の特性値決定方法の確立
- ④ 特定標準物質の保存安定性の評価
- ⑤ 特定二次標準物質の濃度測定方法の確立
- ⑥ 特定二次標準物質の校正（値付け）の不確かさの評価

なお、『① 基準物質の確立』については NMIJ/AIST が実施した。

### 2.1 特定標準物質の原料物質の選定及び製造方法の確立

原料物質の選定においては、不純物の評価された高純度物質であることが重要であるが、これとともに、安定して入手が可能であることや、取り扱いのしやすさなども考慮して決定した。また、原料候補について溶媒、溶解方法等の検討を行い、製造方法を決定した。さらに、希釈に用いる溶媒については、不純物による影響について評価した。

### 2.2 特定標準物質の特性値決定方法の確立

前述のとおり、特定標準物質は NMIJ/AIST が供給する基準物質を介して SI へのトレーサビリティが確保されている。基準物質は対象元素により、純度を評価された高純度物質や標準液で供給され、それによって特定標準物質の特性値決定方法が変わる。今回の開発した標準液についてはいずれも標準液の状態で供給されており、基準物質による値付けによって特定標準物質の特性値を決定する。基準物質と特定標準物質のそれぞれの原料物質や液性に合わせ、測定方法を決定した。

### 2.3 特定標準物質の保存安定性の評価

標準物質は調製濃度や値付け濃度などの初期に付与された濃度を補正せずに常に測定に用いるため、濃度が経時的に変化しない保存条件の設定とその際の特定標準物質の保存安定性を評価する必要がある。保存条件を設定するには希釈溶媒の液性、保存容器や保存温度等について比較検討している。今回の標準液については、質量比混合法で調製し保存容器に小分けしたものを試料としてそれぞれの保存温度で保管し、約 3 か月

ごとに保管試料について濃度を測定し、経時変化を評価した。特定標準物質の更新周期 (12 か月) における保存安定性を評価した結果、今回開発した 3 種類の標準物質の 12 か月間は濃度の保存安定性が確保され、その間は精確な濃度の値付けに使用可能であることが明らかとなった。一例として、ベリリウム標準液の測定結果を表 1 に示した。

表 1 ベリリウム標準液の経時濃度変化の測定結果

条 件	ボトル No.	繰返し	経 過 時 間														
			0か月目			3か月目			6か月目			9か月目			12か月目		
			測定濃度 (mg/L)	平均値 からの偏差 (%)	調製濃度 からの偏差 (%)	測定濃度 (mg/L)	平均値 からの偏差 (%)	調製濃度 からの偏差 (%)	測定濃度 (mg/L)	平均値 からの偏差 (%)	調製濃度 からの偏差 (%)	測定濃度 (mg/L)	平均値 からの偏差 (%)	調製濃度 からの偏差 (%)	測定濃度 (mg/L)	平均値 からの偏差 (%)	調製濃度 からの偏差 (%)
ベリリウム 1000 調製濃度 (mg/L) 987.0	n=1	R1	989.8	-0.05	0.28	990.3	-0.02	0.33	989.3	-0.07	0.23	990.6	0.04	0.37	991.3	0.01	0.44
		R2	991.0	0.08	0.41	991.6	0.12	0.47	990.5	0.06	0.36	987.2	-0.31	0.02	990.8	-0.04	0.39
		R3	990.4	0.02	0.35	990.1	-0.03	0.32	987.1	-0.29	0.01	991.0	0.07	0.40	991.2	0.00	0.42
		R4	990.0	-0.03	0.30	990.7	0.03	0.38	992.5	0.26	0.56	990.8	0.06	0.38	991.8	0.07	0.49
		R5	990.1	-0.02	0.31	989.5	-0.10	0.25	990.4	0.04	0.35	991.6	0.14	0.47	990.7	-0.05	0.38
	ボトル 1 本の平均値		990.3		0.33	990.4		0.35	990.0		0.30	990.2		0.33	991.2		0.42
	n=2	R1	991.3	-0.09	0.44	990.7	0.00	0.38	989.8	0.02	0.28	992.7	0.12	0.57	990.7	0.00	0.37
		R2	992.2	0.00	0.53	992.2	0.15	0.53	988.7	-0.09	0.17	991.1	-0.04	0.42	991.1	0.04	0.41
		R3	989.8	-0.24	0.28	988.9	-0.18	0.20	990.5	0.10	0.36	990.0	-0.15	0.30	990.6	-0.01	0.36
		R4	993.9	0.17	0.70	992.8	0.21	0.58	990.2	0.07	0.32	993.2	0.18	0.63	990.6	-0.01	0.36
		R5	993.8	0.16	0.69	988.9	-0.18	0.20	988.5	-0.11	0.15	990.5	-0.10	0.35	990.4	-0.02	0.35
	ボトル 1 本の平均値		992.2		0.53	990.7		0.38	989.5		0.26	991.5		0.46	990.7		0.37
ポリエチレン 製容器 20℃	n=3	R1	990.4	-0.04	0.35	988.7	-0.06	0.17	991.0	-0.03	0.41	990.5	0.00	0.36	994.6	0.31	0.77
		R2	988.5	-0.24	0.15	991.9	0.27	0.50	990.8	-0.06	0.38	988.9	-0.16	0.20	992.3	0.07	0.54
		R3	989.5	-0.13	0.26	990.9	0.17	0.40	992.6	0.12	0.56	988.7	-0.18	0.17	989.8	-0.18	0.29
		R4	993.4	0.26	0.65	985.9	-0.34	-0.11	989.6	-0.18	0.26	993.0	0.26	0.61	991.7	0.01	0.47
		R5	992.3	0.15	0.54	988.9	-0.04	0.19	992.9	0.15	0.60	991.2	0.07	0.43	989.5	-0.21	0.25
	ボトル 1 本の平均値		990.8		0.39	989.3		0.23	991.4		0.44	990.5		0.35	991.6		0.46
	ボトル 3 本の平均値		991.1		0.42	990.1		0.32	990.3		0.33	990.7		0.38	991.1		0.42

2.4 特定二次標準物質の濃度測定方法の確立

特定二次標準物質の校正においては繰り返し性の良好な精確な測定方法の確立が必要である。ベリリウム標準液はイオンクロマトグラフ法、けい素標準液はイオンクロマトグラフ法及び誘導結合プラズマ発光分光分析法、ジルコニウム標準液は滴定法及び誘導結合プラズマ発光分光分析法を検討し、それぞれ要求される不確かさを満たす繰り返し性の良い測定方法を確立した。特に、誘導結合プラズマ発光分光分析装置の装置仕様は変動係数で 1 %程度であるため、標準物質の校正に用いる装置としては要求を満たしていない。そこで、装置の測定パラメータを含む試料導入量や試料調製法等の測定条件の詳細について比較・検討し、標準物質の校正に適した測定方法を確立した。

2.5 特定二次標準物質の校正 (値付け) の不確かさの評価

特定二次標準物質を校正した際の不確かさを評価した。不確かさは信頼性の指標として標準物質の濃度などの特性値には必要不可欠なものである。不確かさとして、基準物質、特定標準物質への値付け、特定標準物質の保存安定性、特定二次標準物質の濃度測定に起因する要因を挙げ、それぞれの標準不確かさを評価した。基準物質の不確かさは NMIJ CRM の認証書に記載されているものを用いることとした。特定標準物質の値付けの不確かさはそれぞれの標準液に対し 20 回の繰り返し測定を行い、その測定濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する不確かさとして求めた。特定標準物質の保存安定性の不確かさは 2.3 で行った保存安定性の評価結果をもとに回帰分析を行った結果、回帰と残差の分析比が F 境界値より小さい値を示し、5 %の有意水準で有意差

なしという結果となった。そこで、JIS Q 0035 (標準物質—値付け並びに均質性及び安定性の評価に関する手引)に基づき単回帰係数の標準誤差( $s[b]$ )から次式により 12 か月間の保存安定性の不確かさ  $u_s$  を求めた。

$$u_s = s[b] \times 12$$

特定二次標準物質の濃度測定の不確かさはそれぞれの測定方法ごとに 20 回の繰り返し測定を行い、その測定濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する不確かさとして求めた。各標準不確かさを合成し、約 95 %の信頼の水準に相当する包含係数 ( $k=2$ ) を乗じて拡張不確かさとして求め、表 2 に示した。

表 2 特定二次標準物質への値付けの不確かさ

標準物質の種類	基準物質の標準不確かさ (%)	特定標準物質への値付けの標準不確かさ (%)	特定標準物質の保存安定性の標準不確かさ (%)	特定二次標準物質の濃度測定の標準不確かさ (%)	合成標準不確かさ (%)	拡張不確かさ ( $k=2$ ) (%)
ベリリウム標準液*	0.09	0.0467	0.0527	0.1451	0.1847	0.4
けい素標準液*	0.14	0.1054	0.1211	0.1054	0.2377	0.5
けい素標準液**	0.14	0.1054	0.1211	0.0940	0.2328	0.5
ジルコニウム標準液**	0.05	0.0622	0.0135	0.0811	0.1146	0.3
ジルコニウム標準液***	0.05	0.0622	0.0135	0.0622	0.1021	0.3

特定二次標準物質の濃度測定方法 \* : イオンクロマトグラフ法 \*\* : 誘導結合プラズマ発光分光分析法 \*\*\* : 滴定法

### 3. おわりに

開発した 3 種類の標準液は計量行政審議会計量標準部会において審議され、2021 年 8 月に JCSS 標準物質として指定された<sup>1)</sup>。本機構は指定校正機関として国の標準物質整備計画にのっとり JCSS 標準物質の開発を続けている。現在は、陰イオン界面活性剤混合標準液、イットリウム標準液などの希土類元素標準液の開発を行っている。このように、更に JCSS 標準物質の開発を重ね、標準物質の供給を通じて、我が国の測定データの信頼性確保に貢献していく予定である。

### 4. 参考資料

- 1) [https://www.meti.go.jp/policy/economy/hyojun/techno\\_infra/k-portal-index.html](https://www.meti.go.jp/policy/economy/hyojun/techno_infra/k-portal-index.html)
- 2) [https://unit.aist.go.jp/nmi\\_j/info/planning/](https://unit.aist.go.jp/nmi_j/info/planning/)