

JCSS標準物質とCERIの取り組み

JCSS reference material and activity of CERI for JCSS

一般財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所 化学標準部技術第二課長 **上野 博子**

Hiroko Ueno (Section chief)

Section2, Solution Standards area, Chemical Standards Department, CERI Tokyo, Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan (CERI)

一般財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所 理事 化学標準部長 **四角目 和広**

Kazuhiro Shikakume (Director, Manager)

Chemical Standards Department, CERI Tokyo, Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan (CERI)



キーワード

JCSS、標準物質、トレーサビリティ

01 | はじめに

近年、社会や経済のグローバル化に伴い、地球環境問題、製品の質や安全に関する問題、各種化学物質の安全性の問題などが一つの国だけでは解決できないほど大きな問題として注目を集め、これらに対する対策が非常に重要となっている。このため産業界のみならず環境をはじめとする様々な分野で、認証、マネジメントシステム、トレーサビリティなどをキーワードとして様々な活動が行われている。

このような中で化学分析は、これらの問題に対する現状把握や解決のためには欠かせない手法となっている。近年の社会基盤としての技術の発達、化学分析における対象物質の低濃度化や多種多様な化学物質測定に対する要望が強まったことで、最近の化学分析とは何らかの測定機器による分析、いわゆる機器分析法を指すと言っても過言ではないほど機器分析法が多く用いられている。ところがこれらの機器分析の結果として得られる値は電流値や電圧値であるため、測定対象物の濃度などの定量値として換算するためには電流値や電圧値と測定対象物の濃度との関係が明らかとならなければならない。このために必要となるのが標準物質である。一般的な機器分析では前処理操作等を除けば、分析者の技能に左右される部分は少なく、機器分析法には必要不可欠な標準物質の質がそのまま分析値の質につながっている。このような意味から標準物質の信頼性がそのまま機器分析法による測定結果の信頼性を反映することとなる。標準物質の重要性はこの点にある。特にトレーサビリティを形成する手順によってその特性値が決定された認証標準物質は、国際社会の中でその重要性が一層増大してきている。

ここでは、主に標準液を中心に計量法トレーサビリティ制度(JCSS: Japan Calibration Service System)の標準物質について、その概要及び関連する内容を紹介する。

02 | 標準物質とは

標準物質(RM:Reference Material)の正確な定義としては、国際標準化機構の標準物質委員会(ISO/REMCO)がISO Guide 35(標準物質の認証-一般的及び統計学的原則:2006)¹⁾の中で次のように定めている。それによると、「一つ以上の規定特性について、十分均質、かつ、安定であり、測定プロセスでの使用目的に適するように作製された物質。」と定義されている。

また、標準物質の中でも信頼性の高い認証標準物質(CRM:Certified Reference Material)は、「一つ以上の規定特性について、計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びその不確かさ、並びに計量計測トレーサビリティを記載した認証書が付いている標準物質。」としている。

つまりトレーサビリティが確立されたものが、認証標準物質であり、その重要性がますます大きくなっている。この認証標準物質には、その信頼の程度を数値で示した不確かさが付与されており、後述する計量法トレーサビリティ制度(JCSS)によって供給される標準ガスや標準液、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)から供給されるNMIJ CRM、一般社団法人日本鉄鋼連盟の日本鉄鋼認証標準物質などがCRMに相当する。

標準物質と認証標準物質には信頼性の観点から大きな違いがあり、特に何にトレーサブルであるかが重要となる。前述のNMIJ CRMは、国際単位系SI²⁾へのトレーサビリティを確保している。また、JCSSによって供給される標準ガスや標準液はNMIJ CRMをトレーサビリティの根拠としていることから、これらJCSSにおける標準物質もSIにトレーサブルということになる。

一方、標準物質の分類は様々であり、化学分析に用いる場合

の一つの分類方法として、純物質系標準物質と組成標準物質に大きく分けることができる。各々は使用方法や使用目的が異なり、純物質系標準物質は、標準液や標準ガスなどのように主に機器の校正、つまり化学分析における検量線の作成に用いられる。一方、組成標準物質は、機器の校正より試験操作の信頼性確認(バリデーション)に用いられる場合が多い。一般的に純物質系標準物質は、高純度の原料物質を水(純水)や酸などの溶液に溶解して調製するため、その濃度は、溶質と溶液の量から計算で求めることができる。一方、組成標準物質は、土壌などのマトリックス中の微量成分や組成が明らかなものである。このため、微量成分などの濃度は、何らかの化学的な手法によって決定することになり、そのためには標準液や標準ガスなどの純物質系標準物質が必要となる。ある意味、純物質系標準物質がなければ組成標準物質の微量成分の濃度決定はできないことになる。このことは、純物質系標準物質と組成標準物質の大きな違いの一つと言える。しかし、最近の測定値の信頼性に対する要求の高まりから純物質系標準物質、組成標準物質のいずれもトレーサビリティの確立が求められている。現在、組成標準物質と呼ばれるものの中には、メーカーが独自に供給しているもの、後述する計量法トレーサビリティ制度のように国家標準へのトレーサビリティが明確なもの、更には認証標準物質として供給されているものがある。

03 | 計量法トレーサビリティ制度と標準物質

1993年(平成5年)11月施行の計量法のもと、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トレーサビリティ制度(JCSS)が始められた。JCSSの開始とともに、標準物質については標準ガス(11種類)、pH標準液及びpH標準液以外の標準液(金属標準液、陰イオン標準液等30種類)が特定標準物質として指定されたが、その後、標準ガス、標準液ごとに特定標準物質が順次追加指定されている。2016年4月現在の特定標準液の種類及び実用標準液の供給の現状を表に示した。

計量法上「標準物質」とは「政令で定める物象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誤差の測定に用いるもの。」と定められている。

JCSSにおいて、標準物質は計量器の校正に用いる他の計量標準(例えば、質量)と同じシステムで運用されることとなるが、標準物質は計量器の標準(例えば質量における分銅)と異なり、①品質が経時変化を起こしやすい、②消耗品であり、使用すると無くなってしまふ、③標準物質の値付けの結果を再確認できない等の特性があり、他の計量標準と同じ体制で運用することは、国家計量標準供給の信頼性等の観点から問題が生ずる恐れがある。このため、登録事業者から供給される濃度に係る標準物質については指定校正機関による濃度信頼性試験^{注(2)}を実施

表 特定標準液の種類

標準液の種類	実用標準液の供給の状態
pH標準液	登録事業者が実用標準液供給
無機標準液	登録事業者が実用標準液供給
金属15種混合標準液	2016年10月現在登録事業者なし
揮発性有機化合物23種混合標準液 ホルムアルデヒド標準液、揮発性有機化合物25種混合標準液	登録事業者が実用標準液供給
ジクロロメタン標準液、クロロホルム標準液、1,2-ジクロロエタン標準液、四塩化炭素標準液、トリクロロエチレン標準液、テトラクロロエチレン標準液、トルエン標準液、ベンゼン標準液、o-キシレン標準液、m-キシレン標準液、p-キシレン標準液、1,1-ジクロロエチレン標準液、cis-1,3-ジクロロプロペン標準液、cis-1,2-ジクロロエチレン標準液、1,1,1-トリクロロエタン標準液、1,1,2-トリクロロエタン標準液、trans-1,3-ジクロロプロペン標準液、トリプロメタン標準液、プロモジクロロメタン標準液、ジプロモクロロメタン標準液、trans-1,2-ジクロロエチレン標準液、1,2-ジクロロプロパン標準液、1,4-ジクロロベンゼン標準液、フタル酸ジエチル標準液、フタル酸ジ-n-ブチル標準液、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル標準液、フタル酸ブチルベンジル標準液、4-t-オクチルフェノール標準液、4-t-ブチルフェノール標準液、4-n-ヘプチルフェノール標準液、ビスフェノールA標準液、4-n-ニルフェノール標準液、2,4-ジクロロフェノール標準液、フタル酸ジ-n-ヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸エステル8種混合標準液、アルキルフェノール6種混合標準液、アルキルフェノール5種混合標準液	2016年10月現在登録事業者なし

下線付きの標準液:2015年11月に特定標準液として追加指定された標準液で、2016年6月以降に登録事業者から実用標準液を供給予定

施している。これは、認定後の校正能力維持の確認方法として、申請書に添付する「計量器の校正等の実施の方法を定めた書面」の中の「計量器の校正等の事業を適確かつ円滑に行う技術的能力を有していることを定期的に確認する方法に関する事項」として「国の機関又は指定校正機関が行う標準物質ごとの濃度信頼性試験」を受けることを一つの方法とするということに基づいて始められたものである。

標準物質の供給体系(図1参照)は、次のとおりである。

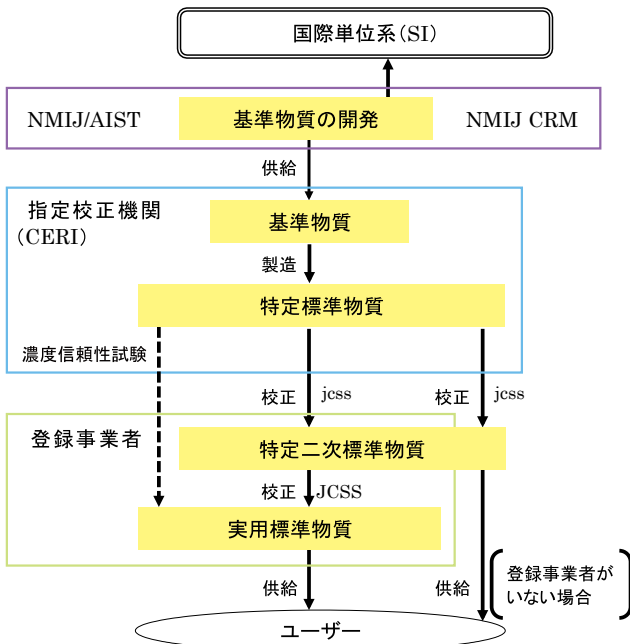


図1 標準物質の供給体系

- NMIJ/AIST** 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 CRM NMIJが供給する認証標準物質
CERI 一般財団法人化学物質評価研究機構
jcss 特定標準物質を用いて校正を行った場合に証明書に付すロゴマーク
JCSS 特定標準物質で校正された標準物質(特定二次標準)を用いて校正を行った場合に証明書に付すロゴマーク

- 1) 経済産業大臣の指定を受けた指定校正機関(「標準物質」については一般財団法人化学物質評価研究機構(CERI))は、自らが保管する標準物質製造装置を用いて特定標準物質を製造し、維持・管理を行う。
- 2) 指定校正機関は、特定標準物質をもとに特定二次標準物質の濃度の校正(値付け)を行う。この際、指定校正機関はjcssの標章付き証明書を発行する。
- 3) 独立行政法人製品評価技術基盤機構の認定を受けた登録事業者は、特定二次標準物質をもとに実用標準物質の濃度を校正(値付け)する。
- 4) 指定校正機関は、登録事業者が校正(値付け)した標準物質について濃度信頼性試験を実施し、定められた規格値(判定基準)以内であれば「適合」とし、登録事業者に通知する。
- 5) 登録事業者は、濃度信頼性試験に「適合」した標準物質を市販する。この際、登録事業者は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。

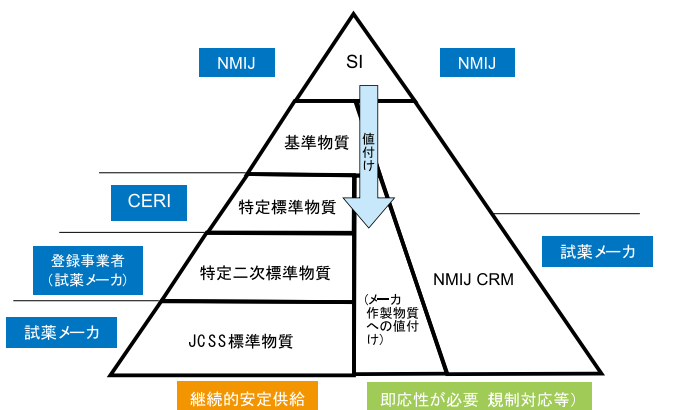
なお、指定校正機関は、経済産業大臣より校正を行う機関として指定されることになるが、計量法第135条第1項による指

定の審査、同法第142条の準用による更新(3年ごと)の審査を受け、計量法で要求される内容を満足しながら校正の業務を行っている。

04 | 標準物質の開発

「計量標準の整備及び利用促進に関する検討会」²⁾が開催(平成24年12月から平成25年4月までに計5回開催)され、「計量標準に関する新たな整備計画及び利用促進方策」³⁾が取りまとめられた。これは、第4期科学技術基本計画(平成23年8月19日閣議決定)を背景とする“新たな知的基盤整備計画の策定”を踏まえ、知的基盤整備特別委員会(平成24年4月から8月開催)の中間報告で示された方針・方策に沿って、具体的な整備計画と利用促進方策について検討されたものである。

この「新たな整備計画」とは、平成13年頃から開始した第1期整備計画(平成22年度までに標準物質250種類程度整備)に続く、第2期整備計画(平成34年度までに標準物質260種類程度整備)である。この中で整備する標準物質について緊急性、重要性、継続性などのニーズを勘案して優先順位づけをすることとなっている。その内容としては、RoHS指令等の緊急対応が必要なもの、周期表の基本的な元素や種々の分析に利用される有機物質などの基本的物質、法令による規制物質、公定法に規定される物質、準規制物質、組成標準物質が挙げられている。その中での供給形態としては、図2に示すとおり、1) JCSSによる供給、2) NMIJ CRMとしての供給及び3) NMIJの依頼試験による供給を大きな流れとしている。特に、法令による規制物質や公定法に規定される物質のうち、ユーザーのニーズが高く供給量が比較的多いとされるものについて、JCSSとして供給する方針となった。



	大規模マーケット (適当規模のマーケットの存在)	小ロット (技術力のあるメーカーの存在)	多品種・小ロット (特性値の高い信頼性やNMIJによる認証が必要な場合)
最適な市場	大規模マーケット (適当規模のマーケットの存在)	小ロット (技術力のあるメーカーの存在)	多品種・小ロット (特性値の高い信頼性やNMIJによる認証が必要な場合)
主たる用途	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 分析・計測機器の校正 ✓ 物質・材料への値付け 	—	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 分析・計測方法の妥当性評価 ✓ 分析・試験機関あるいは分析者・測定者の技術確認

図2 今後の日本の標準物質供給方針
(計量標準の整備及び利用促進に関する検討会資料を基に作成)

また、前述の「計量標準の整備及び利用促進に関する検討会」の中で「計量標準の利用促進に向けた環境整備」として、「規制・規格への国家計量標準に基づく校正の反映」として、JCSS

を日本工業規格(JIS)などの規格や公定法への採用を推進することとした。そのため、JCSSをJISに収載する動きがある。さらに、水道法水質基準では、測定結果の信頼性確保の観点から測定で用いる標準液のトレーサビリティを確保する必要があるとし、計量法に基づく証明書が添付された標準液(JCSS標準液)を測定に用いることが可能となった⁴⁾。そこで、水道法水質基準の測定項目であるがJCSSでの供給がない標準液を優先的に開発することとなった。このような状況の中、平成27年度には、臭素酸イオン標準液などがJCSSで供給できる体制となった。さらに、平成28年度には、有機体炭素標準液、これ以降には、陰イオン界面活性剤、ハロ酢酸、フェノール類、非イオン界面活性剤などの水道法関連標準液の整備を目標にし、優先的に開発を行うこととしている。また、その後には、銀、けい素などの無機標準液の開発も計画されている。なお、この整備計画は、緊急性を考慮しながら毎年の見直しを行い、開発を行うものであり、現時点の計画は次のURLで確認できる。

http://www.meti.go.jp/committee/summary/0003843/pdf/007_03_03.pdf

平成5年のJCSS制度開始時には、わずか標準ガス11種類、標準液30種類が特定標準物質として指定されていたが、2016年4月時点で、標準ガス34種類、標準液94種類の合計128種類となり、当初の3倍超となっている。今後も継続して必要な開発を行い、信頼性の高い標準物質を供給していく予定である。

05 | トレーサビリティと国際的な対応

JCSS制度は、前述のとおり、国家計量標準にトレーサブルな計量標準の供給を目的とした計量器等(計量器、標準物質)の校正に関する制度で、「計量標準供給制度」と「校正事業者登録制度」から成っている。

この登録制度は、国際標準化機構及び国際電気標準会議が定めた校正機関に関する基準(ISO/IEC 17025)の要求事項に適合しているかどうかの審査を行い、校正事業者を登録する制度となっている⁵⁾。登録に当たっては、ISO/IEC17025によるマネジメントシステム、校正方法、不確かさの見積もり、設備など、校正が適切に実施されるかどうかについて、組織的、技術的な観点から審査される。登録された事業者は、そのトレーサビリティとマネジメントシステムを証明するものとして、JCSSのロゴマーク入りの証明書を発行することができる。JCSSロゴマーク付き証明書は、そのロゴにより国家計量標準へのトレーサビリティと校正事業者の技術能力を証明するとともに、事業者から供給される標準物質の信頼性が高いものであることを示すものとなる。

一方、JCSS制度は、計量法による計量標準供給制度とも表現され、上位の標準で下位の標準を校正することによる標準供給システムである。また、計量法第3条から計量法は国際単位系(SI)へのトレーサビリティを要求している。このため、JCSS標準物質は、国際単位系(SI)へのトレーサビリティを確保するため、NMIJ CRMを用いている。具体的には、計量法上の国家標準である特定標準物質を製造するための基準物質はNMIJ/AISTから提供される。さらにNMIJ/AISTでは、国家計量機

関として、国際度量衡委員会(CIPM)下の物質諮問委員会(CCQM)が行う国際比較試験(基幹比較:Key Comparison)へ参加し、標準物質の国際的な同等性を確認し、結果的にJCSS標準物質の信頼性を担保している。

具体的にはCCQM内に無機分析、ガス分析、有機分析、電気化学分析などのワーキンググループ(WG)が設けられ、その各WG内で各国の計量標準の同等性や技術能力を比較する“基幹比較”が実施されている。CCQMに直接参加しない場合、各地域や経済圏ごとの地域計量機関内での同様の国際比較に参加することとなる。我が国はCCQMでの活動を行うとともにアジア太平洋計量計画(APMP)でも活動しており、CCQMやAPMP内での国際比較試験に参加している。

なお、JCSS標準ガスについては、CERILは、国際度量衡委員会国際相互承認協定(CIPM/MRA)においてNMIJ/AISTから指名計量標準機関として指名され、NMIJ/AISTに代わって国家標準に責任をもつこととなっている。

国家計量機関や指名計量標準機関は、その校正・測定能力(CMC:Calibration Measurement Capability)を国際度量衡局(BIPM)ホームページに公開して標準物質をはじめとする計量標準の信頼性の根拠とすることとなるが、その登録はAPMPなどの地域計量機関を通して実施する必要がある。そのため、CERILは指名計量標準機関として2005年にAPMPに加盟した。前述のとおり、JCSS標準ガス以外のJCSS標準物質はNMIJ/AISTが国家標準に責任を持っており、JCSS標準液は、NMIJ CRMにトレーサブルであることから、NMIJ/AISTのCMC登録をとおして、JCSS標準液の信頼性を確保していることとなる。

さらに、このCIPM/MRAでは、ISO/IEC 17025(又はそれと同等の品質システム)を基準とする技術及び管理上の要求事項を満足する必要があり、技術的には海外の専門家による定期的な審査(peer review)を受けることとなる。

06 | おわりに

計量法における化学標準物質(主に標準液)の供給の現状と指定校正機関としてのCERILの活動について紹介してきた。

計量法は国内法であるが、JCSS標準物質に対しても、国際的な観点での対応が必要となってきた。標準物質は、ある特定の範囲内で通用すればよいという時代から、国際的に認知された方法に基づいて製造、値付けされ、その素性が明確なものでなければ、世界には通用しない時代へと変化している。このためにも使用者、供給者、関係機関の国際的観点での対応が今後一層重要となる。

また、最近のトピック的な動きとして、国際単位系(SI)の7つの基本単位のうち、4つについてその定義の変更が検討されている。標準物質にとって非常に重要な基本単位である、質量及びモル、更には電流、温度の定義の変更が行われる予定との情報がある。定義の変更は、2018年に開催予定の国際度量衡総会での決議を経て実施される。変更による影響がどの程度になるかは分野ごとに異なると思われるが、JCSS標準物質への実質的な影響は少ないのではと予想している。

さらに、標準物質にとって重要な国際文書として、ISO Guide30シリーズの中にISO Guide34があり、標準物質生産

者認定では重要な文書となっているが、このISO Guide34をガイドからISO 規格へ格上げする動きがある。ガイドからISO 規格への変更は、ある意味重要な変更となり、今後の動きに注目したい。

注(1): SIは、「国際単位系」という意味のフランス語 (Le Système international d'unités) の頭文字。

注(2): 現在、計量法による標準物質の供給体系で供給されている標準ガス・液については、濃度信頼性試験が行われ、規格値(判定基準)に適合した実用標準ガス・液のみが市場に供給されている。このうち、標準液の濃度信頼性試験については、登録事業者が特定二次標準液で濃度の校正(値付け)を行った実用標準液について、一定割合で実用標準液を抜き取り、指定校正機関が特定標準液を用いてその濃度を確認するものである。

注(3): 国際MRA対応事業者については、ISO Guide34(標準物質生産者の能力に関する一般要求事項)の要求事項も適用される。国際MRA対応事業者とは、APLAC(アジア太平洋試験所認定協力機構)の相互承認協定、ILAC(国際試験所認定協力機構)の相互承認協定の要求事項に対応できている事業者のことである。国際MRA対応事業者は、指定された認定マークを用いることができる。なお、MRA(Mutual Recognition Arrangement)とは多国間の相互承認のことであり、JCSS(NITE)は1999年にILAC/APLACの相互承認に署名している。

参考文献

- 1) ISO Guide35, "Reference materials-General and statistical principles for certification", (2006); JIS Q 0035, "標準物質 - 認証のための一般的及び統計的な原則", (2008)
- 2) 計量標準の整備及び利用促進に関する検討会(平成24年12月~平成25年4月)
- 3) 計量標準に関する新たな整備計画及び利用促進策(平成25年8月)
- 4) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成15年厚生労働省告示第261号)