

© 1991 ISIJ

解 説

分 析 用 標 準 試 料

稲 本 勇*

Certified Reference Materials for Analysis

Isamu INAMOTO

1. ま え が き

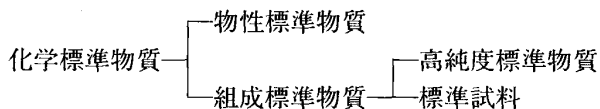
「標準試料[†]の作製と頒布」は「分析方法の標準化」とともに、「いつ、どこで、誰が」繰り返し分布しても同じ値で、かつ真値が得られるという分析結果の理想に近づくためには欠かすことができないことである。

本解説では、標準物質の定義と標準物質における国際機関との関連に触れ、以下、主に鉄鋼業の製造・研究開発に関連する分析に必要な国内外の標準試料について述べる。なお紙面の都合上概略に止めるので、詳細は標準物質に関する成書^{1)~4)}を参照されたい。

2. 標準物質の定義

2.1 日本工業規格での定義

日本工業規格では JIS K 0501⁵⁾ に、標準物質を次のように区別している。



そして化学標準物質を「物性標準データ測定用、測定器検定用、測定値校正用、化学分析標準用、その他に用いられるもので、当該標準物質に関する日本工業規格に規定された方法によって特性（物性または組成）が確定された物質」と定義し、組成標準物質は「組成値が、定められた精度（精密度及び正確度）で確定した物質」と定義し、標準試料は「目的とする構成各成分の含有率が確定したもの」と定義している。

[†] 日本では標準試料 (Standard sample) という語が普及し、日本工業規格 (JIS) では化学標準物質の一部として区分される。国際的には標準試料の名称はなく、認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) である。本稿では標準試料を用いているが、標準値は用いずに認証値としている。なお、米国 NIST の SRM (Standard Reference Material) は、CRM と同義である。

2.2 国際的な定義

1975 年に発足した国際標準化機構 (International Organization for Standardization: ISO) の諮問委員会の一つである標準物質委員会 (Committee on Reference Materials: REMCO) では、

- (1) ガイド 30 標準物質に関する用語及び定義
- (2) ガイド 31 標準物質に関する認証書の内容
- (3) ガイド 33 標準物質の使用法
- (4) ガイド 35 標準物質の認証 - 一般と統計

を発行し、標準物質に関する国際的な普及につとめている [日本では (財) 日本規格協会内の REMCO の国際規格回答原案作成委員会で翻訳作業を進めている]。

国際的合意が得られた標準物質の定義は、ガイド 30 によれば、「標準物質 (Reference Material: RM) とは測定器の校正、測定方法の評価、あるいは物質の値づけの標準として十分に確定されている物質または材料をいう」。また「認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) とは、技術的に妥当な手順によって一つまたはそれ以上の特性値が認証された標準物質で、認証機関が発行する認証書、またはその他の文書が添付されているか、または認証書にトレーサブルなものをいう」となっている。

2.3 標準物質に関する日本での課題と政策

日本での標準試料の歴史は古く、1929 年に官営八幡製鉄所が製造に着手し、1933 年に 11 品種、1940 年に 22 品種の鉄鋼標準試料を、日本鉄鋼協会から頒布した。また試薬では、1931 年に農商務省の大阪工業試験所から頒布された。その後、工業の発展と化学技術計測の進展に伴って、主に学協会が中心となって、JIS の分析方法を中心に特性値を求めたそれぞれの分野での多くの標準試料を製造・頒布してきた。しかし国の研究・試験機関が関与した供給体系、トレーサビリティ体系の点では諸外国よりむしろ遅れており、長さ・質量をはじめとする

平成 3 年 2 月 28 日受付 (Received Feb. 28, 1991) (依頼解説)

* 新日本製鉄 (株) 先端技術研究所主任研究員 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

Key words: certified reference materials for analysis; the definition of reference material; feature of Japanese iron and steel certified reference materials; iron and steel CRM; nonferrous metals CRM; coke and coal CRM; CRM for surface analysis; petroleum and LP gas CRM; CRM for measurement of chemical property; ceramics CRM; environment CRM; data base of reference materials.

物理量の標準が、古くから国家標準に対するトレーサビリティ体系を確立していたのとは全く異なっている。

最近では 3・5 で後述するように、認証標準物質という用語はまだ用いてはいないが、実質的に CRM に相当するいくつかの標準物質が頒布されてきている。今後、種々の分野において国際的進出が目覚ましいなか、標準物質の認証と供給を国際的レベルで統一することが必要となってきた。このため標準物質を認証する認証機関、標準物質のトレーサビリティ体系の整備を多くの組織で検討中であるが、現在最も強力に活動しているのが、日本学術会議での標準研究連絡会議標準物質小委員会(1989 年より開始)で、日本における標準物質の研究・供給・認証のあり方や、標準物質供給センター構想などを提唱している。

3. 標準試料各論

国内で供給される標準物質の一覧を表 1 に示す。これらのうち、特に鉄鋼業の製造・研究開発に関連する分析に使用する標準試料について以下に概説するが、特徴的な海外の標準試料についても触れる。

3・1 鉄鋼分析用標準試料

3・1・1 日本鉄鋼標準試料

鉄鋼製造の工程管理・品質管理は古くから厳格であり、鉄鋼分析用標準試料の頒布は、その種類と量の大きさでは他の標準試料を凌駕している。日本では日本鉄鋼協会[東京都千代田区大手町 1-9-4 経団連会館内]から日本鉄鋼認証標準物質(Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials: JSS)の名称(H 3.9 から改称)で、現在 370 品種が登録され、年間 4 000 前後を頒布している。JSS を諸外国の標準試料と比較した場合、

表 1 国内で供給されている標準物質

標準物質	関係機関
鉄鋼分析用標準試料	(社)日本鉄鋼協会
アルミニウム分析用標準試料	(社)軽金属協会
伸銅品分析用標準試料	(社)日本伸銅協会
チタン分析用標準試料	(社)チタニウム協会
原子力関係標準試料	日本原子力研究所
コークス標準試料	(社)燃料協会
容量分析用標準試薬	通商産業検査所
pH 標準液	(財)化学品検査協会
金属標準液	(財)化学品検査協会
標準ガス	(財)化学品検査協会
セラミックス標準試料	(社)日本セラミックス協会
セメント標準試料	(社)セメント協会
岩石標準試料	工業技術院地質調査所
環境標準試料	環境庁国立公害研究所
肥料分析用標準試料	東京肥料品質保全協議会
有機元素分析用標準試料	日本分析化学会有機微量分析研究懇談会
プラスチック標準試料	(財)高分子素材センター
石油標準試料	(社)石油学会
ガラス製光学標準試料	(財)機械電子検査検定協会
粘度計校正用標準液	工業技術院計量研究所
硬さ標準	(財)日本軸受検査協会
放射能標準液・線源	(社)日本アイソトープ協会
熱量測定用安息香酸	工業技術院公害資源研究所
融点測定用標準試料	工業技術院大阪工業技術試験所
オクタン価等測定用標準燃料	工業技術院公害資源研究所

次の品種に特徴がある。

(1)高純度鉄シリーズ;化学分析用では最高級純度を有する。また純酸化鉄がある。

(2)専用鋼シリーズ;使用頻度が高い、あるいは定量上問題が起こりやすい成分 C, Si, P, S, Al, B 及び N をそれぞれ単独で認証したシリーズ。

(3)鉄鉱石シリーズ;銘柄が 13 種類と豊富である。

(4)高炉スラグシリーズ;蛍光 X 線分析が可能のように成分濃度範囲を広くもった 5 種類と、認証値決定成分が多い。

(5)耐熱超合金シリーズ;微量の S を認証している。

(6)高速度鋼シリーズ;成分濃度範囲を広くもった機器分析用の 6 個組 1 セット。

(7)鋼中ガス分析用管理試料;微量酸素 (3.4 ± 0.6 ppm)の球状試料。

(8)蛍光 X 線分析用シリーズ;多数の 2 元系, 3 元系ディスク試料, リース制。

(9)介在物抽出用;炭化物系と硫化物系があり世界に類をみない。

これらを一括して(蛍光 X 線分析用, 介在物抽出用は除く)認証値を表 2 に示す。なお、現在頒布の標準試料については日本鉄鋼協会発行の「日本鉄鋼認証標準物質一覧」最新版を参考にさせていただきたい。

3・1・2 外国の鉄鋼分析用標準試料

世界の先進国もそれぞれ自国の鉄鋼分析用標準試料の整備に尽力してきている。主なものは次のとおりである(私企業は省略)。

アメリカ: NIST (旧 NBS), National Institute of Standards and Technology; U. S. Department of commerce.

イギリス: BAS, Bureau of Analysed Samples Ltd.

ドイツ: BAM, Bundesanstalt für Materialprüfung.

フランス: IRSID, Institut de Recherches de la Sidérurgie, CTIF, Centre Technique des Industries de la Fonderie.

スウェーデン: JK, Jernkontorets Analysnormaler; Institutet för Metallforskning.

中国: CMSI, China Metallurgical Standardization Research Institute; 中国冶金標準化研究所

ヨーロッパ^{†2}: EURONORM, European Certified Reference Materials; European Committee for Iron and Steel Standardization (ECISS).

炭素鋼, 低合金鋼, ステンレス鋼などの標準試料の成分濃度は、いずれの国も JSS と大きな違いはないが、JSS にない特徴的な標準試料については表 3 に示す。特に機器分析用の銑鉄標準試料を作製する技術は、JSS では最も遅れている点であるので、NIST の銑鉄 14 種や、CTIF (フランス鑄物技術センター)の

^{†2} EC 諸国による標準試料。素材は BAS, BAM, IRSID, CTIF で提供。

表 2 特徴的な JSS の品種と認証値

単位 wt%

品 種	JSS No.	用 途	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	W	V	Co	Ti	Al	B	N	Mg			
高純度鉄	002-3* 003-3	化学分析 化学分析	0.0009 0.0011	0.0009 0.0041	0.0015 0.0048	0.00073 (0.00016)	0.0003 (0.00019)	(0.00006) 0.0008	0.0002 0.0002	<(0.0002) <(0.0002)	(0.0002) 0.0014	<(0.0002) <(0.0002)	<(0.0002) <(0.0002)	(0.00003) 0.0010	<(0.0001) <(0.0001)	(0.0006) (0.0003)	0.00014 (0.00003)	0.0005 0.0014	<(0.0005) <(0.0002)			
純鉄化鉄	009-1	化学分析		0.0004			0.0029	0.0005	0.0011		(0.0001)		<(0.0002)	<(0.0001)	<(0.0002)	0.0020			(0.0001)			
C専用鋼	200-11 201-11 208-1	化学分析 化学分析 化学分析	0.0056 0.049 1.03																			
P専用鋼	230-5 231-4 232-4 233-1	化学分析 化学分析 化学分析 化学分析			0.0113 0.0216 0.0389 0.0069																	
S専用鋼	240-11 241-8 242-9 243-3 244-4* 245-2	化学分析 化学分析 化学分析 化学分析 化学分析 化学分析					0.0060 0.0196 0.030 0.304 0.0015 0.060															
Si専用鋼	280-1	化学分析		0.023																		
Al専用鋼	330-2 331-3 332-3	化学分析 化学分析 化学分析														0.0044 0.032 0.049						
B専用鋼	361-1 362-1 363-1 364-1	化学分析 化学分析 化学分析 化学分析															0.0009 0.0018 0.0027 0.0045					
N専用鋼	366-7* 366-7 368-8	化学分析 化学分析 化学分析																0.0006 0.0029 0.0144				
耐熱超合金	680-3 683-2	化学分析 化学分析	0.051 0.049	0.44 0.39	0.95 0.32	(0.0009) (0.0008)	0.0018 0.0013	32.80 73.43	20.96 15.82		0.20 0.051			0.40 (0.011)	0.42 0.013	0.51 0.12			0.013			
高速度鋼	606-8 607-8 608-8 609-8 610-8 611-8	機器分析 機器分析 機器分析 機器分析 機器分析 機器分析	0.76 0.78 0.80 0.89 1.23 0.86	0.28 0.30 0.36 0.32 0.28 0.37	0.31 0.35 0.33 0.31 0.31 0.30	0.016 0.026 0.025 0.027 0.026 0.025	0.0008 0.0031 0.0028 0.0007 0.0015 0.0013	0.065 0.052 0.044 0.12 0.18 0.13	4.00 3.98 4.00 3.99 3.96 3.97	0.58 0.54 0.41 4.85 3.96 4.88	0.027 0.025 0.017 0.053 0.066 0.046	17.16 17.48 17.03 6.10 8.94 6.27	0.83 0.84 0.99 1.87 3.25 1.88	0.12 4.59 8.09 4.63 9.60 0.40				0.0290 0.0270 0.0320 0.0465 0.0348 0.0548				
○専用鋼	GS -6a	ガス分析	○（推奨値） 0.00034±0.00006 【球状 5mmφ×230mm, 1.04g】																			
品 種	JSS No.	用 途	CW	T.Fe	FeO	SiO ₂	Mn	P	S	Cu	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	As	Ni	Cr	V	Pb	Zn	Na ₂ O	K ₂ O
鉄 鋳 石																						
イノト	801-4	化学分析	1.49	66.18	(0.43)	1.52	0.074	0.066	(0.004)	(0.002)	0.084	1.84	0.133	0.019		(0.003)	0.004	(0.005)				
ハズル	803-5	化学分析	2.78	62.70	(0.15)	4.17	0.059	0.077	0.015	0.003	0.103	2.75	0.046	0.051		(0.004)	0.003			(0.002)	0.010	0.010
イロキ	804-1	化学分析	0.34	66.26	0.26	3.42	0.018	0.034	0.008		0.044	1.04	0.039	0.018	(0.002)	0.003	0.004	0.004				
MBR	805-1	化学分析	0.72	68.04		0.49	0.25	0.044	(0.003)	(0.001)	0.029	1.02	0.028	0.033		(0.005)				(0.002)	(0.004)	(0.006)
茂山	812-3	化学分析	0.26	59.95	24.23	14.47	0.032	0.043	0.021	0.001	0.061	0.42	0.54	0.46		(0.002)	(0.004)	0.003				
フルグ味	813-3	化学分析	1.40	60.59	9.26	6.89	0.055	0.283	0.057	0.014	0.22	1.32	1.30	1.16		0.008	0.002	0.16				
ベター	814-1	化学分析	0.53	65.70		3.88	0.025	0.036	0.045	0.036	0.060	0.47	0.78	1.43		0.007		0.045		0.032	0.117	0.103
ローザン	820-2	化学分析	8.14	57.00		5.75	0.077	0.036	0.033	(0.001)	0.25	2.78	0.12	0.084		(0.003)	(0.002)	(0.005)	(0.001)	0.009	0.019	(0.009)
フィリッソ	830-3	化学分析	0.36	60.57	22.67	2.26	0.61	0.124	0.005	0.011	6.33	2.75	0.68	2.15		(0.006)	0.018	0.30		0.075		
カウ	831-1	化学分析	(0.14)	57.03	28.35	3.73	0.50	0.168	0.006	0.007	7.77	3.69	1.33	3.28		0.007	0.024	0.30		0.076	0.114	0.078
カウバレット	850-4	化学分析	(0.07)	65.67	(0.30)	4.12	0.019	0.013	0.006	0.008	0.056	0.40	0.41	0.79		(0.006)	(0.003)	0.025		(0.007)	0.129	0.075
焼結鉄	851-3	化学分析	(0.06)	55.13	5.27	5.72	0.47	0.066	0.027	(0.004)	0.36	1.79	11.16	1.68		0.011	0.016	0.036		0.014		
カウバレット	852-2	化学分析	(0.04)	66.83		1.70	0.077	0.014	(0.002)	0.006	0.48	0.38	0.13	1.15		0.045	(0.004)	0.46		(0.005)	0.030	0.007
品 種	JSS No.	用 途	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	T.Fe	P	S	Na	K	Ni	Cr	Cl						
高炉スラグ	900-1 901-1 902-1 903-1 904-1	化学分析 化学分析 化学分析 化学分析 化学分析	32.9 35.8 34.7 33.1 33.8	13.1 14.2 14.2 14.6 13.4	43.6 39.5 45.0 42.1 (41.0)	6.2 5.1 2.8 7.7 7.5	1.81 0.52 0.66 1.11 0.84	0.19 0.47 0.07 0.21 0.91	0.24 0.31 0.13 0.14 0.38	(0.003) (0.004) (0.002)	1.14 0.71 1.09 0.84 0.73	0.18 0.25 0.19 0.17 0.23	0.26 0.52 0.56 0.27 0.27	(0.002) (0.002) (0.004) (0.002) (0.002)	(0.002) (0.002) (0.002) (0.005) (0.011)	(0.003) (0.003) (0.003) (0.003) (0.002)						

*現在在庫切れであるが、近日中に更新予定

鉄 35 種は注目に値する。技術報告⁶⁾に述べられているように、NIST では NBS (National Bureau of Standards) が 1955 年から 7 年の歳月をかけて、分光分析用の白鉄標準試料を作製した以来のノウハウをもっている。技術報告によれば、鑄造試料の備えるべき条件として

(1) 標準試料として長期間使用できるよう十分に厚い白鉄層を有すること

(2) その一定部分について化学組成並びに冶金組織が均質であること

(3) 試料形状は発光分光分析及び蛍光 X 線分析の両方に使用できるものであること

をあげ、各種の鑄造方法を検討した結果、水冷銅定盤上

で格子状鑄型に鑄造し、一度に多数の試料を作る方法を考案している。おそらく現在も製造の基本は同じと考えられる。また CTIF でも類似の方法で作製されていると思われる。表 4 に NIST 及び CTIF の主な鉄鋼標準試料の一覧を示す。

また、JSS には世界に誇れる化学分析用の高純度鉄を頒布しているが、表 3 以外にフランスの国立計量局 (Bureau National de Métrologie; BNM) では、機器分析用のディスク状 (15~20 mmφ, 1≥20 mm, mass≥40 g) の高純度鉄 (N°001)^{†3} を頒布している。鉄では世界で最も微量の不純物元素濃度を表示している標準試料で、

†3 情報の依頼先 SERVICE DES MATERIAUX DE REFERENCE - L. N. E.-1, rue Gaston Boissier-75015 PARIS

分析方法には放射化分析法やスパーク質量分析法なども用いている。表5にN°001標準試料の概略を示す。

3.1.3 鉄鋼標準試料の選び方⁷⁾

鉄鋼標準試料の種類は非常に多いので、その使用目的に最も適した試料を選んで用いる必要がある。主な使用上の注意点を以下に記す。

(1)分析方法;化学分析用,機器分析用,ガス分析用,介在物抽出用があるので,各分析方法に指定された試料を用いる。従って機器分析用のディスク試料を切削して化学分析に用いたりしてはならない。標準試料は市販された形状での標準値を保証しているものである。

(2)分析対象試料;分析対象試料の成分組成に近似した標準試料を選ぶ。これは共存元素の影響を避けるため

にも必要なことである。

(3)分析試料の組織;とくに発光分光分析では,熱履歴が異なる試料ではスパーク放電状態が異なり,定量値が異なる。分析対象試料と金属組織の近似した標準試料を選ぶ。

(4)分析成分濃度;分析成分の予想含有率に最も近い標準試料を選んで用いる。標準試料で作成した検量線を延長した外挿で定量値を求めると,定量の正確さを低下させる原因になるので避ける。

(5)標準試料粒度;銑鉄のチップ試料は,粉化して遊

表5 高純度鉄 BNM N°001 の認証成分

不純物の認証元素と認証値		
元素	濃度 μg/g	分析方法
C	1.1 ~ 2.8	AγR, SM
Cr	0.05 ~ 0.3	ANR, MAS, SM
Cu	0.25 ~ 1	ANR, ANI, AA, MAS, SM, AES
Mn	0.07 ~ 0.3	ANR, ANI, AA, MAS, SM, AES
Mo	0.03 ~ 0.5	ANR, AA, AES
Ni	0.1 ~ 0.4	ANR, AA, MAS, SM, AES
P	0.7 ~ 6	ANR, SM, MAS
K	<0.1	ANR, SM
Si	15 ~ 22	MAS, SM
Na	<0.05	ANR, ANI, SM
S	0.7 ~ 7	ANR, APC, MAS, SM
Zn	<1	ANR, MAS, SM, AES
表示値のある非認証元素		
Ag, Al, As, Ba, Ca, Cl, Co, Ga, H, Mg, N, Nb, O, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W, Zr		
表示値が定量下限以下の元素		
Au, B, Be, Bi, Br, Cd, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, F, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, Ir, La, Li, Lu, Nd, Os, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Tl, U, Y, Yb		
分析方法		
AγR: 化学分離γ線放射化分析法 ANI: 中性子放射化分析法 ANR: 化学分離放射化分析法 APC: 荷電粒子放射化分析法 AA: 原子吸光法 MAS: 吸光光度法 AES: 発光分光分析法 SM: スパーク質量分析法		

表3 JSS にない外国の鉄鋼分析用標準試料の特徴

標準試料記号	特徴的な品種
NIST	40 元素を表示した低合金鋼 (化学用: 361~365, 機器用 ^{*)} 661~665) 機器用銑鉄 [製鋼用銑鉄 (1144a), 銑鉄 (C1137a, C1145a, C1146a, C1150a)]
BAS	高合金銑鉄 [(C1290~C1292), ダクタイル鉄 (C2423, C2423a, C2424, C2424a, C2425, C2425a)]
BAM	高 Mn 鋼 (Mn: 12~16%) (290/2, 491, 494, 495, 495/1) Al-Co-Ni-Cu 磁石 (365, 383, 384, 398) FW (242/2), FTi (243/4), FB (373) 高 P スラグ (826-1, 827-1)
IRSID	高 Al 合金鋼 (Al: 0.2~0.9%) (128-1, 129-2, 191-1)
CTIF	高 Ti 合金鋼 (Ti: 0.9%) (128-1) 低品位鉄鉱石 (T: Fe<50%) (7 種) 機器用銑鉄 [銑鉄 (16 種), Mg 入強靱銑鉄 (4 種), 高ニッケルオーステナイト銑鉄 (17 種)]
JK	球形酸素分析用 (3 種) AOD スラグ (S-11), ESR スラグ (S9, S10)
CMSI	高 Mn 鋼 (Mn 11%) (1421~1424), 高 Al 鋼 (Al 14~15%) (1451~1454) 機器用 W, Cu 含有ステンレス鋼 (2157~2163) レアアース入銑鉄 (1551~1557) 球形酸素分析用 (3011~3016), 球形酸素・窒素分析用 (3032~3035)
EURONORM	14 か国, 20 ラボの共同実験による国際性の高さ

* サイズ 3.2 mmφ

表4 NIST 及び CTIF の主な銑鉄標準試料

		単位 wt%																	
番号	タイプ	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Co	Ti	Al	As	B	Pb	Te	Sn
NIST C1137a	白銑鉄	2.86	1.15	0.52	0.087	0.017	2.17	0.643	0.86	0.192	0.019	(0.04)	(0.007)						
1144a	製鋼用銑鉄	4.32	0.182	1.23	0.084	0.083	0.063	0.029	(0.007)	0.091	0.025	0.32	(0.005)	(0.004)			0.022		0.032
C1145a	白銑鉄	2.92	0.271	0.187	0.215	0.191	0.62	0.63	0.48	0.46	0.112	0.058	0.012	(0.04)	(0.02)				
C1146a	白銑鉄	1.97	3.93	1.60	0.55	0.016	3.07	2.56	1.52	1.48	0.20	0.13	0.20	(0.028)	(0.16)		0.0018		
C1150a	白銑鉄	3.32	1.35	0.77	0.078	0.065	0.097	0.155	0.086	0.112	0.040	0.014	0.040	(0.005)	(0.017)		0.001		
C2423	ダクタイル鉄	3.76	1.67	0.98	0.27	(0.0006)	0.146	0.322	0.155	1.55	0.048	(0.02)	0.10	(0.09)		(0.01)		0.058	0.036
C2423a	ダクタイル鉄	3.66	1.59	0.91	0.246	(0.001)	0.147	0.322	0.159	1.61	0.043	(0.02)	0.10	(0.08)		(0.01)		0.076	0.031
C2424	ダクタイル鉄	2.68	3.37	0.268	0.041	0.024	0.061	0.13	0.019	0.125	0.083	(0.05)	0.050	(0.01)		(0.002)		0.006	0.0046
C2424a	ダクタイル鉄	2.76	3.30	0.207	0.034	0.016	0.045	0.15	0.019	0.099	0.081	(0.05)	0.045	(0.01)		(0.001)		0.014	0.0053
C2425	ダクタイル鉄	3.26	2.50	0.72	0.191	0.012	0.55	0.092	0.30	0.47	0.013	(0.02)	0.19	(0.02)		(0.10)		0.040	0.0062
C2425a	ダクタイル鉄	3.30	2.38	0.72	0.188	0.010	0.57	0.085	0.29	0.47	0.013	(0.03)	0.20	(0.02)		(0.1)		0.047	0.023
CTIF FO-1	銑鉄	2.1	3.1	0.5	0.06	0.075	0.11	0.08	0.035	0.02	0.006		0.02						0.33
FO-2	銑鉄	2.3	2.5	1.32	0.055	0.022	0.125	0.045		0.40	<0.01		0.01						0.0035
FO-3	銑鉄	2.6	2.0	0.84	0.30	0.17	0.50	0.12	0.12	0.13	0.04		0.04						0.12
FO-4	銑鉄	2.9	1.6	0.7	0.62	0.013	0.30	0.17	0.10	0.30	0.045		0.06						0.07
FO-5	銑鉄	3.3	0.8	0.24	1.01	0.02	0.165	0.24	0.40	0.125	0.10		0.04						0.10
FO-6	銑鉄	3.5	0.6	0.7	0.84	0.09	0.16	0.50	0.205	0.13	0.10		0.10						0.17
FO-7	銑鉄	2.5	0.7	0.7	0.84	0.09	0.15	0.45	0.26	0.12	0.13		0.10						
FO-8	銑鉄	3.8	1.0	0.32	0.10	0.02		0.255		0.03	0.01		0.05						
FO-9	銑鉄	2.9	1.6	0.74	0.040	0.013	0.44	0.18	0.12	0.315	0.006							0.145	
FO-10	銑鉄	3.5	0.7	1.0	0.17	0.09	0.12	0.41	0.25	0.12	0.108		0.05						
FO-11	銑鉄	3.4	1.5	0.69	0.055	0.10	0.235	0.325	0.22	0.215	0.11		0.05					0.067	
FO-18	銑鉄	3.3	1.33	0.52	1.11	0.132	0.18	0.087	0.16	0.09	0.17		0.05					0.15	
FO-19	銑鉄	4.0	1.2	1.0	0.03	0.05											0.0014		
FT-1	銑鉄	3.0	2.14	0.68	0.105	0.02	0.045	0.045		0.015	0.625		0.20						
FT-2	銑鉄	3.4	1.4	0.8	0.05	0.09	0.03	0.03		0.01	0.40		0.10						
FT-3	銑鉄	3.2	1.55	0.345	0.06	0.05	0.685	0.685		0.015	0.016		0.20						

サイズ: NIST 31φ×19mm, CTIF 43φ×5mm

離炭素分を剥離しやすく、試料粒度別に成分の偏析が起り、炭素定量値が保証されなくなるので、振動や衝撃を与えないように取扱いに注意する。

3・2 非鉄金属分析用標準試料

多数の化学分析用、機器分析用、ガス分析用標準試料が、各国の国立機関、協会、私企業から供給されている。国立機関、協会に準ずるものとしては、3・1・2 で記した NIST, BAM, BAS, CTIF のほか、BCR (Community Bureau of Reference: ベルギー), CTZ (Centre Technique du Zinc et Alliages: フランス), BNF (British Non-Ferrous Metals Research Assn.: イギリス), SBM (State Bureau of Metrology: 中国) などがあり、日本では日本伸銅協会 [東京都中央区築地 1-12-22 コンビル内] (銅及び銅合金), 軽金属協会 [東京都中央区日本橋 2-1-3 日本橋朝日生命館内] (アルミニウム及びアルミニウム合金), チタニウム協会 [東京都中央区神田錦町 2-9 大新ビル内] (チタン及びチタン合金) から頒布されている。

非鉄金属の標準試料としては銅、黄銅、青銅、洋白、白銅、ベリリウム銅、砲金、鉛、すず、はんだ、ホワイトメタル、すず基合金、亜鉛、亜鉛基合金、ニッケル、コバルト基合金、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、チタン、チタン合金などがある。非鉄金属関係では微量元素を認証した高純度金属標準試料は、わずかにチタニウム協会から最近頒布された表 6 に示す高純度チタン標準試料だけである。

原子炉材料関連では、ニッケル基・鉄基合金の化学用 2 種、機器用 9 種が日本原子力研究所及び鉄鋼協会から化学用 2 種が (表 2), ジルコニウム関係は最近の更新品として化学用 6 種、機器用 6 種、ガス用 1 種が日本原子力研究所から頒布されている。原子炉材料のジルコニウムでは熱中性子の吸収断面積が大きい Hf の定量が重要で、Hf 定量用に 2 種類 (板状), Hf 標準溶液調製用の金属ハフニウムが 1 種類あるのが特徴的で、その他化学分析用 3 種類、機器分析用 4 種類、炭素定量用 2 種類、ガス分析用 1 種類がある。

3・3 コークス・石炭標準試料

コークス標準試料は燃料協会 [東京都千代田区外神田 6-5-4 偕楽ビル内] から低灰分・中硫黄分、高灰分・高硫黄分、中灰分・低硫黄分の 3 種類が頒布されている。灰分、揮発物、全硫黄、灰中の P 及び発熱量が認証され

ており、平均値とその信頼区間 (95%) を求めて認証書に記載した ISO ガイド 35 の方式がとられている。

石炭はその価格が品位 (特に灰分) によって大きく変動するので標準試料は重要であるが、標準試料の整備供給態勢は極めて不十分で、今後に期待されている。経時変化が著しいこと、ISO/TC27 (固体燃料) 規格が、世界第 1・2 位の埋蔵量を有するソ連とアメリカに採用されていないことによる分析の不統一が主な理由である⁴⁾。石炭中の微量元素分析用には、NIST SRM 1632b がある。

3・4 表面分析用標準試料

材料のキャラクタリゼーションが高度化され、中でもオージェ電子分光法 (AES), X線電子分光法 (XPS), 二次イオン質量分析法 (SIMS) などの表面分析法が重要となっている。これを反映して新材料の評価法の標準化が提唱され、国際協力研究 (VAMAS) が発足し、標準物質の必要性が認識されはじめた。現在、公的機関が特性値を認証しているものは 7 種類である。以下、概略を紹介する。

(1) Ta 上の Ta_2O_5 , NPL^{†4} No. S7B83 (BSR261); Ta 基板上に Ta の酸化膜を陽極酸化により作製したものの。酸化層の厚さ 32.3 ± 0.7 nm, 酸素量 $1.81 \pm 0.04 \times 10^{21}/m^2$ の (A) と、厚さ 97.3 ± 2.0 nm, 酸素量 $5.44 \pm 0.11 \times 10^{21}/m^2$ の (B) の 2 種類がある。サイズは A, B とも 5×10 mm 角

(2) Si 上の Ni/Cr 多層膜, NIST SRM No. 2135C; Cr 及び Ni 層を 5, 4 層積み重ねたもの。Cr 層の厚さは 53 nm, $38 \pm 2.3 \mu g/cm^2$ (2 σ), Ni 層は 66 nm, $58.8 \pm 3.5 \mu g/cm^2$ (2 σ) である。認証書に図 1 に示す加速電圧 1 kV の Ar^+ によるデプスプロファイルが表示してある。サイズは $1.0 \times 2.54 \times 0.04$ cm

(3) マイクロアナリシス用ガラス, NIST SRM No. 1871~1875; 均一なガラスからなり主成分を同一にして微量成分を変えたもの。サイズ $1 \times 1 \times 15$ mm ロッド状 3 本組

(4) 薄膜ガラス, NIST SRM No. 2063; 200 mesh の TEM 用銅グリット上に 20 nm のカーボン支持膜を付け、その上に 101 ± 5 nm 厚さのガラスを蒸着したもの。サイズ直径 3 mm

(5) Si 基板上の SiO_2 , NIST SRM No. 2530; 酸化層の厚さが 50, 100, 200 nm のものがある (ただし, 1990~91 カタログでは欠品)。サイズ直径 76 mm のウエハー

(6) Si 中の B^+ 注入, NIST SRM No. 2137

(7) Cr/Cr₂O₃ マーカータイプの多層膜, NIST SRM No. 2136

その他, Geller Microanalytical Laboratory 社はホルダーに多数の単体や化合物を並べた標準物質, Charles Evans & Associates 社は, Si, InP, GaAs 基板にイオン

表 6 (社)チタニウム協会頒布の高純度チタン標準試料 (TAS-104)

不純物の認証元素と認証値 (単位: wt%)					
Fe	0.0055	Ni	0.0028	Cr	0.0003
Al	0.0014	Mn	0.0001	Sn	0.0038
非認証元素と表示値 (単位: wt%)					
Cu	0.0002	Co	<0.0001	Si	0.001

^{†4} NPL: National Physical Laboratory (イギリス)

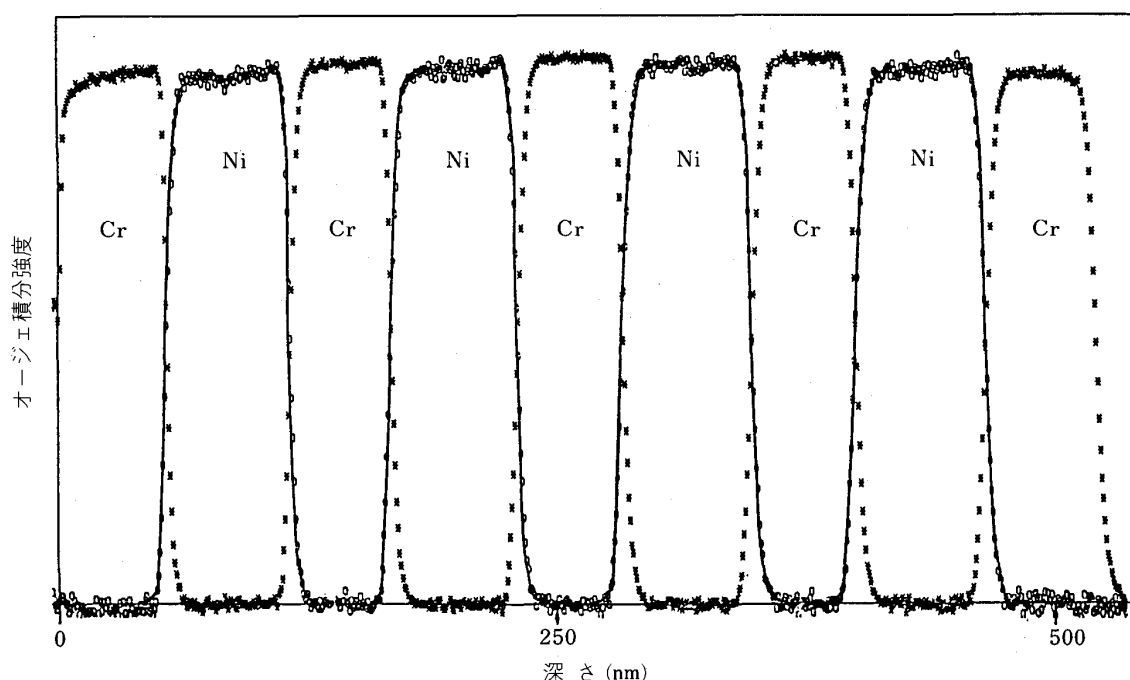


図 1 NIST SRM 2135 a のオーグメントパッタデプスプロファイル (加速電圧 1 keV, スパッタリング時間 16 h)

注入した多数の試料が用意されている。

3.5 化学計測用標準試料

この節では容量分析用標準試薬、pH 標準液、金属標準液及び標準ガスについて概説する。ここではトレーサビリティ体系が明確に定められた日本では数少ない ISO の CRM に相当するものが含まれている。

容量分析用標準試薬は JIS K 8005⁸⁾ に 11 種類 [亜鉛, アミド硫酸, 塩化ナトリウム, 三酸化二ヒ素, しゅう酸ナトリウム, 炭酸ナトリウム (無水), 銅, ニクロム酸カリウム, フタル酸水素カリウム, ふっ化ナトリウム, よう素酸カリウム] が規定されている。これらの試薬は通商産業省産業検査所が保有する基準物質と比較することにより純度を測定するトレーサビリティ体系が確立している。その結果を表示し封印して市販している。

pH 標準液, 金属標準液及び標準ガスは一括して表 7 に示す。トレーサビリティ体系はよりいっそう進められ, JIS に ISO/REMCO との関連が解説されている。トレーサビリティ体系の例を図 2 にマンガン標準液の例で示す。標準金属亜鉛は質量におけるキログラム原器に相当するものであり, 国が純度を確定した亜鉛である。これより調製した亜鉛基準標準液を用いて EDTA 溶液を標定し, マンガン一次標準液の濃度をキレート滴定法で確定する。ここでは滴定誤差を極めて小さくする条件で求められる。この一次標準液を用いてさらにマンガン二次標準液を確定し, (財)化学品検査協会で検定されたものが使用者に供給される。なお現在, F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の標準液も検討されている。また NIST には多数の陽イオン,

表 7 JIS に規定している化学計測用標準試料

品種	標準試料の名称	JIS 番号
標準ガス	一酸化窒素標準ガス	K 0001-1981
	一酸化炭素標準ガス	K 0002-1981
	二酸化炭素標準ガス	K 0003-1981
	二酸化硫黄標準ガス	K 0004-1982
	酸素標準ガス	K 0005-1982
	メタン標準ガス	K 0006-1982
	プロパン標準ガス	K 0007-1982
	アルシン標準ガス	K 0040-1990
	ホスフィン標準ガス	K 0041-1990
金属標準液	銅標準液	K 0010-1982
	亜鉛標準液	K 0011-1983
	カドミウム標準液	K 0012-1983
	ニッケル標準液	K 0013-1983
	コバルト標準液	K 0014-1983
	鉛標準液	K 0015-1983
	鉄標準液	K 0016-1983
	ビスマス標準液	K 0017-1983
	クロム標準液	K 0024-1983
	アンチモン標準液	K 0025-1983
	ひ素標準液	K 0026-1983
	マンガン標準液	K 0027-1984
pH 標準液	しゅう酸塩 pH 標準液	K 0018-1983
	フタル酸塩 pH 標準液	K 0019-1983
	中性りん酸塩 pH 標準液	K 0020-1983
	ほう酸塩 pH 標準液	K 0021-1983
	炭酸塩 pH 標準液	K 0022-1983
	りん酸塩 pH 標準液	K 0023-1983

陰イオン標準液が頒布されている。

標準ガスの供給体系も金属標準液と同じである。

3.6 セラミックス標準試料

けい石, 長石などの天然原料は NIST, BAS, 日本セラミックス協会 (JCRM) [東京都新宿区百人町 2-22-17] などから, ガラスは NIST, JCRM などから, セメントは NIST, セメント協会 [東京都港区赤坂 7-5-5] などから頒布されている。

耐火物には粘度質耐火れんが (NIST 76a), シャモッ

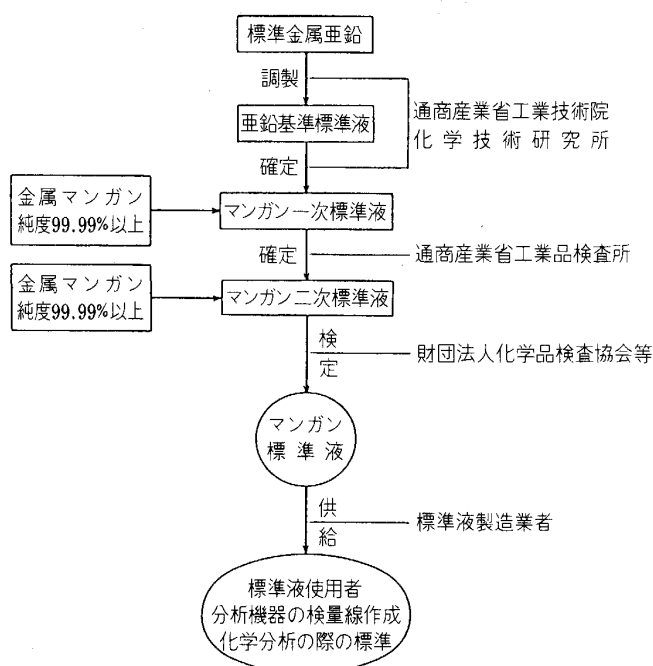


図 2 マンガン標準液のトレーサビリティ体系に基づく供給体系図

ト (PRE^{†5} 72-3), 高アルミナ質耐火れんが (NIST 77a, 78a), シリマイト (BCS 309), けい石れんが (NIST 198, 199), クロムれんが (NIST 103a) があり, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O が認証されている。

ファインセラミックスでは JCRM から粉末窒化けい素と焼結体窒化けい素, NIST から炭化けい素がある。

3.7 石油・LP ガス標準試料

(社)石油学会 [東京都豊島区西池袋 3-27-12 千代田生命池袋ビル内] で認定した重油の硫黄分析用標準試料として, 硫黄分 0.0~0.4% までの 7 水準, 窒素分析用標準試料として, 窒素 0.05~0.5% までの 4 水準, ニッケル・バナジウム分析用標準試料として 2 水準頒布されている。

LP ガスをガスクロマトグラフ法で分析するために用いる標準試料で, 高压ガス保全協会の検定を受けたものである。プロパンや, プロパンなどの混合気体が 5 種類頒布されている。

3.8 環境標準試料

大気・水質・底質・生体環境物質がある。大気に関する標準試料には大気ガス成分や粒子状物質及びフィルター捕集成分があり, 多くは NIST から頒布されている。NIST 1670~1672 Carbon Dioxide in Air は, 330, 340, 350 ppm の 3 段階の CO_2 がボンベに充填されている。全地球規模での CO_2 濃度の増加が深刻な環境問題であ

る今日, 大気中の CO_2 濃度を 3 桁目まで正確にモニターするために測定機器の校正に不可欠な標準試料である。

水質には淡水, 海水, パーミエーションチューブ (水中の有機化合物用) があるが, 低濃度の保存性に問題があるので種類は少ない。河川水の化学組成に似せて, 17 種類の重金属を数十 ppb となるように加えられた溶液がある。

底質は数種類, 生体標準試料も多数頒布されている。

4. 外国標準試料の入手と国際標準物質データベース

以上述べてきたように, いろいろな分野で多数の外国標準試料がある。これらの標準試料の入手には販売代理店 [例えば, 西進商事(株): 東京都港区虎ノ門 2-6-4 第 11 森ビル内, (株)ゼネラルサイエンスコーポレーション: 東京都港区赤坂 3-11-14 赤坂ベルゴビル内, 創和科学: 東京都新宿区新宿 4-1-22 新宿コムロビル内] に問い合わせれば良い。

更に詳細を調査したい場合は, 国際標準物質データベース (Code d'indexation des Matériaux de Référence: COMAR) の活用がある。COMAR は 1984 年に完成して, ISO/REMCO に提案し承認された, 標準物質の特性別コード化した国際的なデータベースである。中央事務局はフランスにあり, 他にイギリス, ドイツ, アメリカ, ソ連, 中国及び日本の 7 か国で構成されている。現在約 5 000 の標準物質が登録され, 日本は 1990 年に加盟し, 表 1 の中から約 200 を登録している。データは年 2 回修正され各国に送付される。また登録された標準物質は, 8 個のコードに分類 [鉄鋼標準物質, 非鉄標準物質, 無機標準物質, 有機標準物質, 物理特性及び協定特性用標準物質, 生物学及び臨床用標準物質, 生活関係標準物質, 産業用標準物質] され, 必要な特性によって任意に出力^{†6} することができる。

文 献

- 1) 標準試料ハンドブック (日本分析化学会標準試料研究懇談会編) (1972) [産業図書]
- 2) 標準物質マニュアル ((財)日本産業技術振興協会編) (1975)
- 3) 分析化学実験ハンドブック (日本分析化学会編) (1987)
- 4) 化学と工業 標準物質特集, 43 (1990) 5
- 5) 化学標準物質通則 JIS K 0501
- 6) R. E. MICHAELIS and L. L. WYMAN: NBS Misc. Publ. 260-1 (1964)
- 7) 日本鉄鋼標準試料の製造から利用まで (日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会編) (1982)
- 8) 容量分析用標準試薬 JIS K 8005

^{†5} PRE: Fédération Européenne des Fabricants de Produits Réfractaires (フランス)

^{†6} 日本での利用問合せ先: 通商産業検査所化学部化学課 [03-3481-1940]