

標準物質の値付けの実施について
標準物質（pH 標準液以外の標準液）：
ベリリウム標準液、けい素標準液、ジルコニウム標準液

1. 背景

ベリリウム (Be) は、耐腐食性に優れ、硬質のため、合金の硬化剤、高音域スピーカーの振動板、X 線透過窓、宇宙望遠鏡の反射鏡の素材に利用されている一方、発がん性の高い物質であり、粉塵や切り粉を吸い込むと健康に影響を及ぼすため、特定化学物質障害予防規則（特化則：労働安全衛生法及び労働安全衛生法施行令の規定に基づく省令）の規制対象・管理対象でもある。そのため、人が直接接触するものへの使用箇所は徐々に減りつつある。この様に、材料としての特性評価や健康影響評価における信頼性を担保するための測定に、ベリリウム標準液が必要になる。

けい素 (Si) は、単体、化合物ともその用途は幅広く、ガラス、陶磁器の他、ファインセラミックス分野における高温構造材、耐火材料、耐熱性絶縁材料、切削工具等に使用されている。鉄鋼分野でも脱酸素剤のためにけい素が電気炉に添加される例がある他、けい素を混ぜた鋼板（けい素鋼板）は、うず電流による損失が少なくなるため、変圧器に使われている。アルミニウム工業の分野でもけい素の合金が使われている。また高純度の単体結晶は半導体素子としてその重要性及び需要が増しており、液晶ディスプレイへの応用や太陽電池へのアモルファスシリコンや多結晶シリコン等の応用開発も進展している。上記の通りガラスやファインセラミックス、鉄鋼分野などでの材料（化合物や合金）評価のための、けい素標準液が必要になる他、環境試料（大気粉塵、土壌、底質、海水栄養塩分析、など）の測定にもその需要が見込まれる。

ジルコニウム (Zr) は、レアメタルの一つであり、耐腐食性が高いため、原子炉の燃料棒のコーティング、耐火レンガ、圧電素子、燃料電池の電解質に微量含まれている。電気機器産業分野でも、その材料やデバイスの高特性を引き出すために微量添加されており、これら材料物性の信頼性を担保するための測定にジルコニウム標準液の需要が見込まれる。

上記の通り、ベリリウム、けい素及びジルコニウムは、いずれも産業材料として広く利用されており、各分野において測定されるベリリウム、けい素及びジルコニウムの濃度を適切に評価するためには国際単位系にトレーサブルなベリリウム標準液、けい素標準液及びジルコニウム標準液が必要不可欠である。産業技術総合研究所より国際単位系にトレーサブルなこれら 3 つの標準液が認証標準物質として開発され、かつ標準物質の値付けの実施が一般財団法人化学物質評価研究機構で技術的に可能となったことが 2020 年 11 月に最終確認されたことから、これら 3 つの標準液に関して、特定標準物質を用いて行う標準

物質の値付け（特定標準器による校正等）を開始することとしたい。

2. 特定標準物質

ベリリウム標準液であって、一般財団法人化学物質評価研究機構が保管する標準液製造用精密天びん、超純水製造装置及び分析計測装置を用いて製造されたもの。

けい素標準液であって、一般財団法人化学物質評価研究機構が保管する標準液製造用精密天びん、超純水製造装置及び分析計測装置を用いて製造されたもの。

ジルコニウム標準液であって、一般財団法人化学物質評価研究機構が保管する標準液製造用精密天びん、超純水製造装置及び分析計測装置を用いて製造されたもの。

3. 特定標準器による校正等（特定標準物質を用いて行う標準物質の値付け）の不確かさ

特定標準器による校正等を行う標準物質（特定二次標準物質）の値付けの不確かさは、以下に示す基準物質の特性値、特定標準物質の値付け、特定標準物質の保存安定性及び特定標準器による校正等を行う標準物質（特定二次標準物質）の濃度測定それぞれの不確かさを合成して求めた。

特定標準物質の値付けに際しては、産業技術総合研究所において値付けされた認証標準物質（NMIJ CRM）を基準物質として用いる。基準物質の特性値の不確かさは、NMIJ CRMの認証書に記載されているとおりである。

基準物質を用いて行う特定標準物質の値付け方法と、特定標準物質を用いて行う特定二次標準物質の値付け方法を下記に示す。

<ベリリウム標準液>

- ・ 特定標準物質の値付け法：

誘導結合プラズマ発光分光分析法またはイオンクロマトグラフ法

- ・ 特定二次標準物質の値付け測定法

イオンクロマトグラフ法

<けい素標準液>

- ・ 特定標準物質の値付け法：

誘導結合プラズマ発光分光分析法またはイオンクロマトグラフ法

- ・ 特定二次標準物質の値付け測定法

誘導結合プラズマ発光分光分析法またはイオンクロマトグラフ法

<ジルコニウム標準液>

- ・ 特定標準物質の値付け法：

電位差滴定法

- ・ 特定二次標準物質の値付け測定法

電位差滴定法または誘導結合プラズマ発光分光分析法

基準物質を用いて行う特定標準物質の値付けの不確かさは、ベリリウム標準液とけい素標準液については、誘導結合プラズマ発光分光分析法またはイオンクロマトグラフ法により 20 回繰返し測定した濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する標準不確かさとして計算したものをを用いた。両標準液について 2 つの異なる分析法を用意した理由は、ベリリウム標準液については現行の基準物質原料と特定標準物質原料が異なることに由来する両標準液の液性が異なるため誘導結合プラズマ発光分光分析法での値付けが必要であることと、一方で現在の基準物質原料を特定標準物質原料と同一のものに変更することも検討されていることから、これが成された際には両標準液の液性も同様になりイオンクロマトグラフ法での値付けが実施可能になるためである。けい素標準液については、現行の基準物質原料と特定標準物質原料が異なる事に由来する両標準液の液性や含有イオン種が異なるが、誘導結合プラズマ発光分光分析法での値付けとイオンクロマトグラフ法での値付けが可能であるので両法を備えることとした。ジルコニウム標準液については、電位差滴定法により 20 回繰返し測定した濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する標準不確かさとして計算したものをを用いたが、これについては基準物質原料と特定標準物質原料がともに高純度（不純物が極微量）であることが確認されており、誘導結合プラズマ発光分光分析法よりも繰返し性に優れる電位差滴定法での値付けが可能であったため、電位差滴定法を採用することとした。

特定標準物質の製造周期は、後述する特定二次標準物質の校正等の周期に合わせて 12 か月に設定し、ベリリウム標準液とけい素標準液については 9 か月間の、ジルコニウム標準液については 10 か月間の、保存安定性の不確かさを次のように求めた。すなわち、ベリリウム標準液（約 1 g/L）とけい素標準液（約 1 g/L）を質量比混合法で調製したものを保存試料とし、約 3 か月目、約 6 か月目、約 9 か月目に保存試料を取り出し、新たに質量比混合法で調製した標準液（実質 0 か月）を用いて、イオンクロマトグラフ法で測定した。ジルコニウム標準液（約 1 g/L）については、質量比混合法で調製したものを保存試料とし、約 3 か月目、約 6 か月目、約 10 か月目に保存試料を取り出し、基準物質を用いて、誘導結合プラズマ発光分光分析法で測定した。得られた結果について、回帰分析を行い、単回帰係数から 12 か月間の保存安定性の不確かさを評価した。なお、容器はポリエチレン製容器、保存温度は 20 °C の条件とした。

特定二次標準物質の濃度測定の不確かさは、ベリリウム標準液（約 1 g/L）についてはイオンクロマトグラフ法により 20 回繰返し測定した濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する標準不確かさとして計算したものをを用いた。これは特定標準物質と特定二次標準物質の液性が同じものが想定されるからであり、両液性が同様であればイオンクロマトグラフ法での値付けが可能であるからである。けい素標準液（約 1 g/L）については誘導結合プラズマ発光分光分析法またはイオンクロマトグラフ法により 20 回繰返し測定した濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する標準不確かさとして計算したものをを用いた。前記した通り、けい素標準液については、現行の基準物質原料と特定標準物質

原料が異なる事に由来する異なる両標準液の液性や含有イオン種に対応するため、誘導結合プラズマ発光分光分析法での値付けとイオンクロマトグラフ法を整備したが、同様のことが特定標準物質と特定二次標準物質間に起こることも考えられることから、同じく両法を備えることとした。ジルコニウム標準液（約 1 g/L）については電位差滴定法または誘導結合プラズマ発光分光分析法により 20 回繰返し測定した濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する標準不確かさとして計算したものをを用いた。これは特定二次標準物質原料中の不純物が特定標準物質と同様に極微量であることが想定されるばかりではないからであり、仮に不純物濃度が高い場合には電位差滴定法が適さず、誘導結合プラズマ発光分光分析法を採用せざるを得なくなるからである。

以上の不確かさは、全て濃度に対する相対標準不確かさ(%)として求め、それらを二乗和した値の正の平方根を合成標準不確かさとし、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を求めた。

表 1 ベリリウム標準液についての特定標準物質を用いて行う特定二次標準物質への値付けの不確かさバジェット表

成分	基準物質 の特性値 の標準不 確かさ	特定標準物 質の値付け 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 度測定の際 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 (特定標準物質の測定に 誘導結合プラズマ発光分 光分析法を特定標準物質 による特定二次標準物質 の測定にイオンクロマト グラフ法を用いる場合)	0.09	0.047	0.078	0.145	0.193	0.4
ベリリウム (特定標準物質の測定及 び特定標準物質による特 定二次標準物質の測定に イオンクロマトグラフ法 を用いる場合)	0.09	0.145	0.078	0.145	0.237	0.5

表 2 けい素標準液についての特定標準物質を用いて行う特定二次標準物質への値付けの不確かさバジェット表

成分	基準物質 の特性値 の標準不 確かさ	特定標準物 質の値付け 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 of 標 準不確かさ	合成標準 不確かさ	拡張 不確かさ ($k=2$)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
けい素 (特定標準物質の測定及 び特定標準物質による特 定二次標準物質の測定に 誘導結合プラズマ発光分 光分析法を用いる場合)	0.14	0.094	0.090	0.094	0.213	0.5
けい素 (特定標準物質の測定及 び特定標準物質による特 定二次標準物質の測定に イオンクロマトグラフ法 を用いる場合)	0.14	0.092	0.090	0.092	0.212	0.5

表 3 ジルコニウム素標準液についての特定標準物質を用いて行う特定二次標準物質への値付けの不確かさバジェット表

成分	基準物質 の特性値 の標準不 確かさ	特定標準物 質の値付け 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 of 標 準不確かさ	合成標準 不確かさ	拡張 不確かさ ($k=2$)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
ジルコニウム (特定標準物質及び特定 標準物質による特定二次 標準物質の測定に電位差 滴定法を用いる場合)	0.05	0.062	0.015	0.062	0.102	0.3
ジルコニウム (特定標準物質の測定に 電位差滴定法を特定標準 物質による特定二次標準 物質の測定に誘導結合プ ラズマ発光分光分析法を 用いる場合)	0.05	0.062	0.015	0.081	0.115	0.3

4. 計量法第135条第1項に基づく校正実施機関

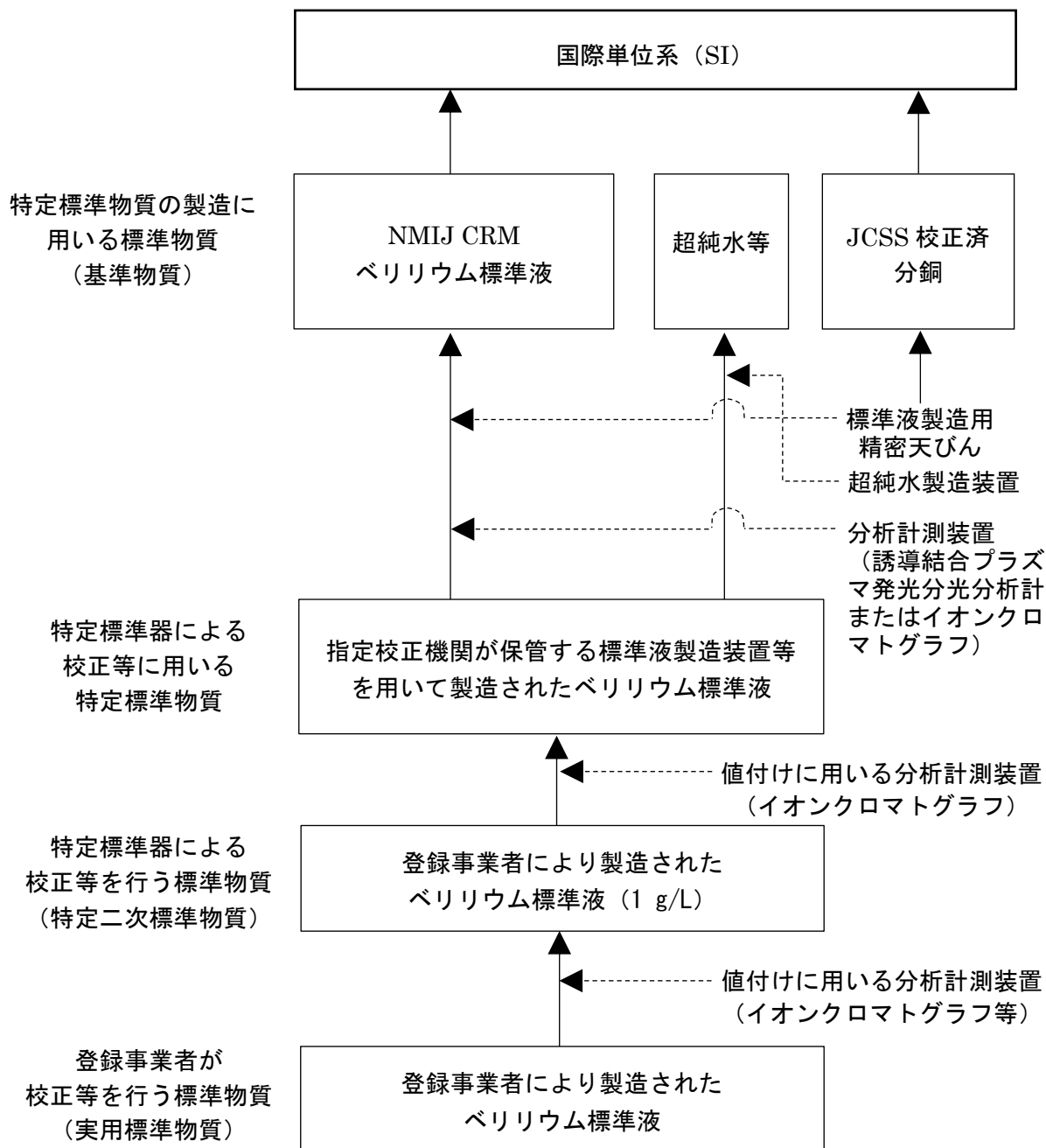
一般財団法人化学物質評価研究機構

5. 特定標準器による校正等を行う標準物質及び校正等の期間 (校正等の周期)

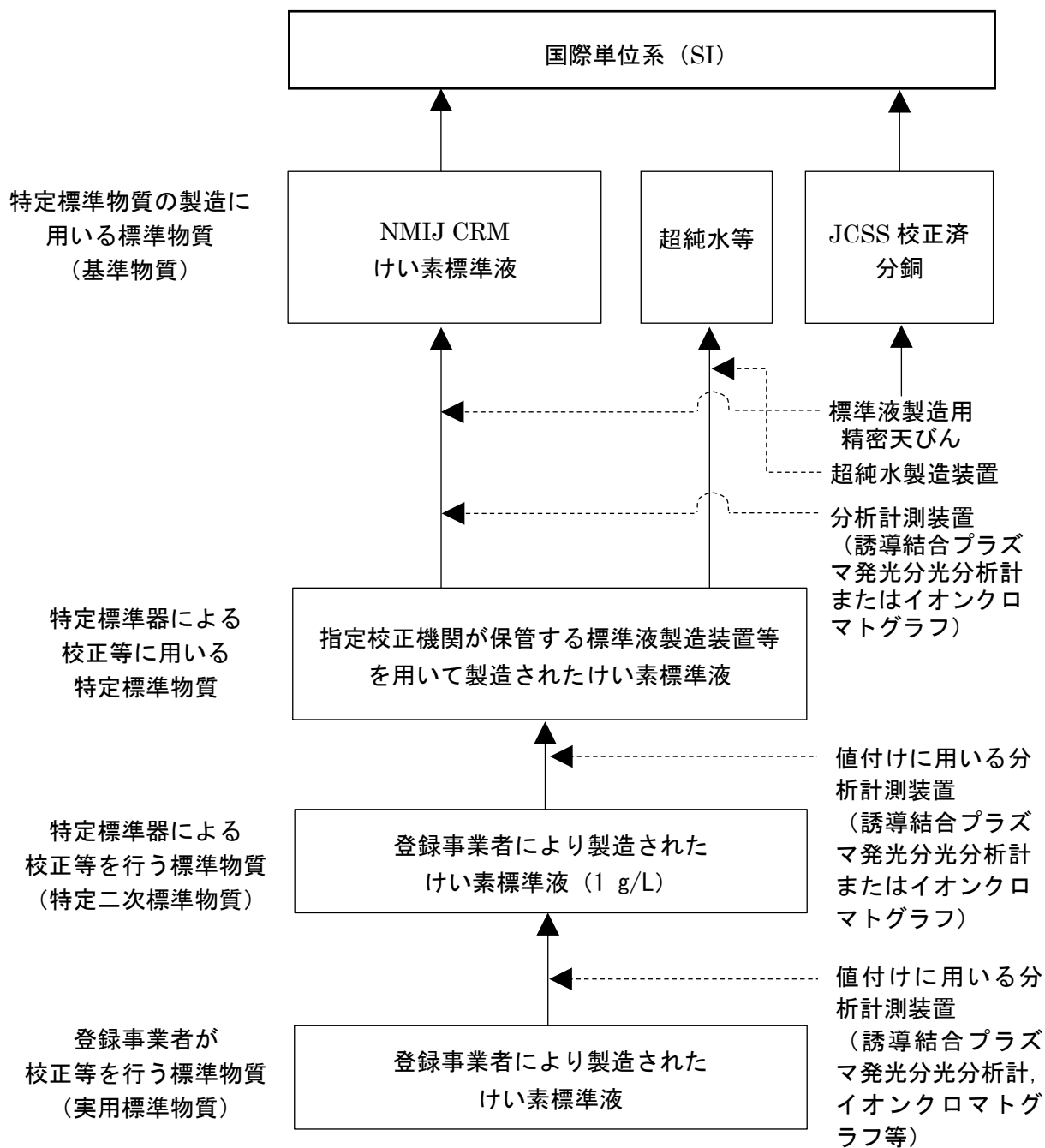
計量器の校正等を行う標準物質	期間
ベリリウム標準液であって、濃度が1 g/Lのもの	12月
けい素標準液であって、濃度が1 g/Lのもの	12月
ジルコニウム標準液であって、濃度が1 g/Lのもの	12月

6. トレーサビリティ体系図

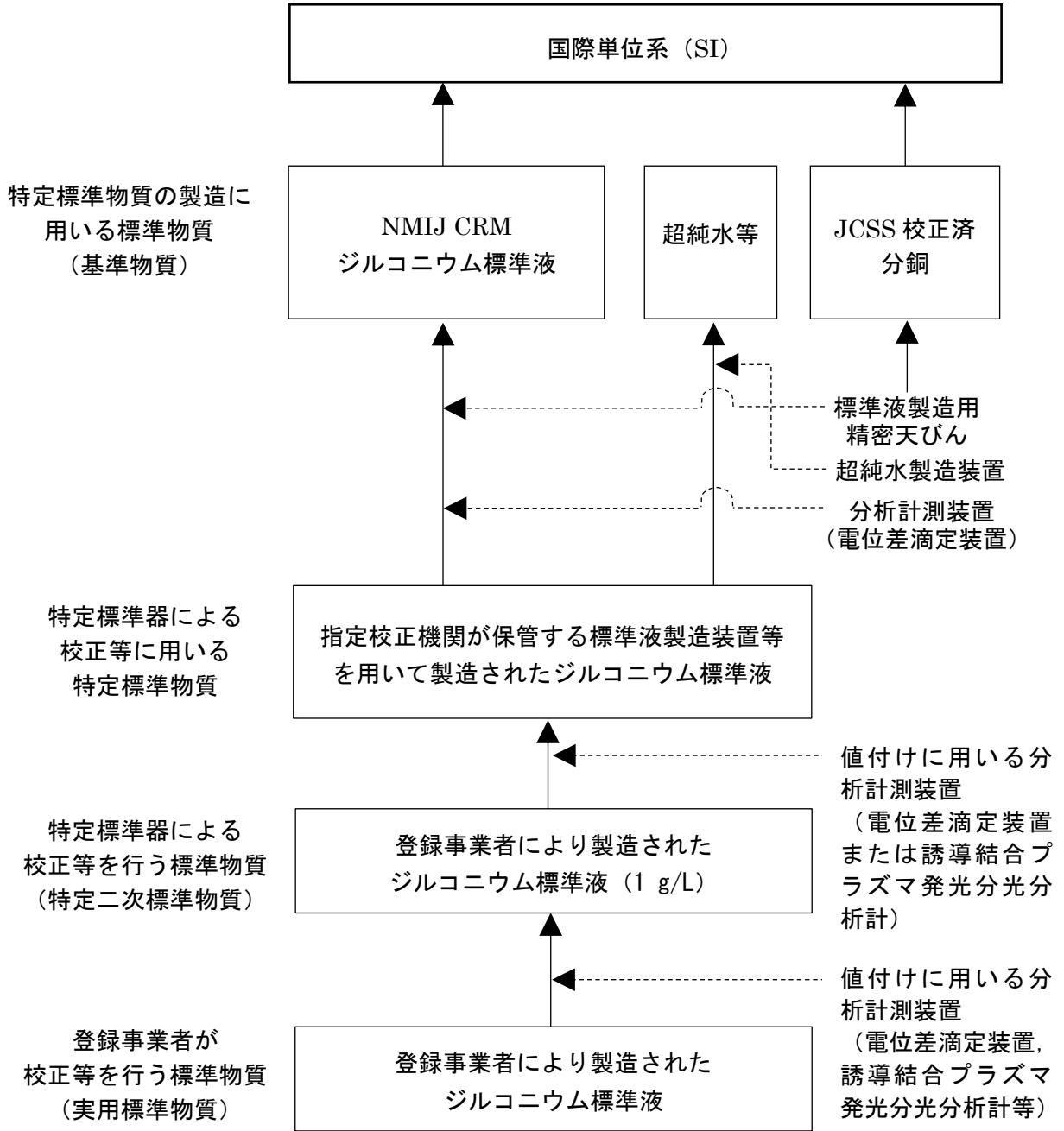
ベリリウム標準液



けい素標準液



ジルコニウム標準液



以上