

化学標準物質の開発とトレーサビリティの確立

久保田正明（東京工業試験所・化学技術研究所）

要旨

東京工業試験所及び化学技術研究所において行われた化学標準物質の開発研究についてその時代的背景並びに開発上の課題と研究成果を紹介し、我が国における化学標準の計量計測トレーサビリティの確立並びに標準ガス・標準液の供給制度整備に至った経緯を総括する。

1. はじめに

題目でいう化学標準物質とは化学分析・計測に用いられる標準物質を指し、本稿では東京工業試験所及び化学技術研究所において行われた化学標準物質の研究開発について記述する。始めに研究所の発展の過程とこの分野における国内外の情勢を踏まえて本研究の目的とその背景について述べ、次に技術的課題と解決策、研究成果の概要、並びに計量計測トレーサビリティ（以下、トレーサビリティと略記）確立に至った経緯と問題点に触れることとする。年代的には、我が国に機器分析が導入された1955年頃より新計量法が施行された1993年までに相当する。研究所の歴史から言えば、東京工業試験所に分析センターが設立された時代から、4所再編によって物質工学工業技術研究所が発足した年までとすることになる。本稿で述べる化学標準物質とは主として純物質系の機器校正用標準物質（標準ガス及び標準液）であり、同時期に開発された高分子及びオリゴマー標準物質、並びに物質工学工業技術研究所及び産業技術総合研究所になってから開発された純物質系標準物質や組成標準物質（表面分析用標準物質を含む）に関しては記述しない。

2. 化学標準物質の発展の背景と推移

2. 1 標準物質の開発と東京工業試験所のかかわり

1900年（明治33年）6月、農商務省の傘下に我が国における化学工業分野の最初の国立試験研究機関として工業試験所が創設された。その翌年、米国では商務省の元に **National Bureau of Standards (NBS:国立標準局研究所)** が設立され、1907年には標準物質の供給を開始している。工業試験所は1918年（大正7年）に東京工業試験所（以下、東工試）と改称したが、この年からアンモニアの国産化をめざす研究が始められた。約十年をかけて東工試法と呼ばれる合成法が開発され、その技術は昭和電工などで実用化されて我が国化学工業発展の礎となった。

化学分析に関しては、当初は無機成分の依頼分析や中小企業への分析法の技術指導が主たる業務として行われていた。昭和20年代には旧来の湿式分析が中心を為していたが、1950年（昭和25年）頃より赤外分光器やガスクロマトグラフを始めとする外国の分析機器が我が国にも輸入されるようになる。そうした状況に対応して1957年（昭和32年）東工試に分析センターが設立され、国内の分析機器産業の育成に貢献してゆくこととなった。センター発足と同時に特別研究「分析技術に関する研究」が開始されている。

当然ながら化学分析の信頼性を担保するために標準物質が欠かせない。自動化された分析機器が登場する以前から、鉄鋼業の分野では化学分析用標準物質（当時は標準試料と呼んでいた）が使用されていた。機器を用いない重量分析や容量分析においてもチップ状の標準試料へのニーズが存在したのである。官営の八幡製鉄所ではすでに昭和4年に鉄鋼標準試料の製造を開始し、1954年（昭和29年）には（社）日本鉄鋼協会の主催による鉄鋼標準試料委員会が開催され、体系化された日本鉄鋼標準試料の開発について検討が行われた。実際に製造が始まったのは1965年（昭和40年）のことになるが、NBSによる白鑄鉄標準試料の製造着手が1955年であるから、この分野で我が国が際立って出遅れていたわけではない。1950年代の半ばには光電測光直読式発光分光分析装置（カントメーター）の導入がなされ、鉄鋼業の現場では機器分析に対応した標準物質への需要が急速に高まっていった。

直読式発光分光分析法のJIS化に呼応して非鉄金属工業界においても機器分析用標準試料が求められるようになる。1963年に軽金属圧延工業会が展伸用アルミニウム合金を、1965年に軽金属製錬会が鑄物・ダイカスト用アルミニウム合金の標準試料を開発し、遅れて日本伸銅協会による脱酸銅、黄銅、りん青銅などの標準試料の製造が行われた。しかしながら、その他の合金類も含め多くの標準試料は、NBSやBAM、アルコア、アルキャンなど外国の研究機関や民間機関からの輸入に依存していた。

NBSはその後も開発の種類を着実に増やし、1970年代には多品種に亘る鉄鋼標準試料のみならず、その他の合金、窯業原料、炭化水素、元素分析用標準品、pH標準試薬、容量分析用標準試薬、凝固点測定用金属、放射能標準試薬など約660種の品揃えをするに至っている。

当時の我が国における標準物質の分類と定義に関する考え方は表1に代表される。

表1 標準物質の分類と定義（6. 資料、文献等における成書類1の表1.1より）

標準物質……………特性（物性あるいは組成）の確定された物質

物性確定物質……スペクトルの、熱力学的、あるいはその他の物理的性質 が定められた、精度および確度で数量的に測定された物質
組成確定物質……化学分析値が定められた、精度および確度で決定された 物質
純（高純）物質……不純物総量が確定され、主成分がある一定値以 上の純度を有するもの
標準試料……構成各成分の化学分析値が確定されたもの

比較のため現在における標準物質の分類例を表 2 に示した。

表 1 における組成確定物質が今日の化学分析・計測用標準物質（略して化学標準物質）に相当するが、その内の純物質は有機純物質や容量分析用試薬などの純物質標準物質に該当するものであり、同じく校正用標準物質（純物質系標準物質）である調製標準物質（標準ガス、pH 標準液、金属標準液など）は示されていない。また、表 1 で標準試料と呼んでいるものが表 2 における成分分析用標準物質（組成標準物質）である。その当時までに普及していた標準物質の大部分はこの部類に属するもので、鉄鋼業を始めとする工業界で化学分析の技能確認に利用されていた。

表 2 現在の標準物質の分類（6. 資料、文献等の成書類 5 の表 1.2 を元に作製）

物性・工業量測定用確定物質
熱物性標準物質……熱電対、熱膨張率測定用、耐火試験用など
その他の物性標準物質……密度標準、硬さ試験片、微粒子径標準など
石油製品物性標準物質……粘度標準、オクタン価、安息香酸など
放射能標準物質……放射能標準溶液など
化学分析・計測用標準物質
校正用標準物質（純物質系標準物質）
純物質標準物質……無機純物質（容量分析用試薬）、有機純物質など
調製標準物質……標準ガス、pH 標準液、金属標準液、有機標準液
成分分析用標準物質（組成標準物質）
金属標準物質……鉄鋼、鉄鉱石、非鉄金属合金、原子炉材料など
無機標準物質……セラミックス、ガラス、岩石、半導体など
化石燃料標準物質……石炭、フライアッシュ、石油、コークスなど
高分子標準物質……分子量測定用高分子、有害物質測定用樹脂など
環境標準物質……大気、粉塵、海水、河川水、低質、土壌など
生体・食品標準物質……動物、植物、穀類、豆類など

金属工業分野以外でも、例えば1950年代半ばより石炭標準試料やコークス標準試料が、1950年代末より窯業分野でアルカリ分析用標準試料やセメント分析用標準試料が国内で製造されているが、非鉄金属業界と同様これらの業界も含め多くの分野においてNBSなど外国機関からの輸入品に依存する状況にあった。

ところで、上記の表1は、6.の中の成書類の参考文献1における1.2章「標準物質・標準試料と高純度物質の現状」にあるが、この章を執筆したのが昭和45年に東工試第13代所長となった益子洋一郎氏である。氏は早くより標準物質の重要性を認識して昭和37年より有機純物質に関する研究を開始すると共に、分析センターの運営を通して機器分析の振興に努力した。また、国内における活動に加えて、国際純正応用化学連合(IUPAC)及び国際科学技術データ委員会(CODATA)などへの役員あるいは日本代表としての出席や多くの海外研究機関の視察を重ねている。その結果として化学研究の国際情勢を逸早く把握していたことと、研究機関の中でもとりわけNBSとの関わりの深かったことが純物質開発の契機になったものと推察される。

2.2 純物質系標準物質の開発の背景

益子氏が中心となって東工試が推進した研究は、高純度物質を調製して学術上・工業上の標準となるべき純物質の各種スペクトルデータや物理定数を測定することであり、それらを公布・提供することにより学術・工業の発展に寄与することが目的であった。実際に分取ガスクロマトグラフによる精製法を開発し、炭化水素、アルコール、フェノール、エーテル、ケトン、エステルなど200種以上の有機化合物を精製して、それらの赤外スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトル、質量スペクトル、熱物性データなどの測定を行っている。これらの研究のうちスペクトルデータに関しては、常磁性共鳴スペクトルやラマンスペクトルも加えてスペクトルデータバンクの研究として発展し、蓄積されたデータは化学分野の学術及び工業で大きな貢献を果たすこととなる。

その一方で、純物質の精製と製造・頒布に関しては十分な発展をしたとは言い難い。各種純物質の開発には様々な精製法の研究を所内外の機関を含めて組織的に行うことが不可欠であり、成果を社会に幅広く普及させるには製造と頒布に関わる仕組みづくりも必須だが、それらの方策を実現する後継者は現れなかった。また、研究者の多くはデータバンクの確立以外には物理化学の研究に関心があり、標準物質

開発の視点は失われて行った。

1970年頃までに国内でメーカーより市販されていた純物質には、pH測定用試薬や容量分析用標準試薬が存在した。pH測定用試薬は、JISZ8802「pH測定方法」に規定されているガラス電極によるpH測定のための標準液調製用基準物質であり、四しゅう酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、フタル酸水素カリウム、ほう酸ナトリウム、りん酸一カリウム、りん酸二ナトリウムの七品目であった。これらは、それぞれのJISに規定された含量と各不純物の濃度が規定濃度以下であることをメーカーが保証しているものであり、あくまでも試薬であって今日の認証標準物質の要件を満たすものではない。また、試薬としてではなくpH標準液へのニーズは古くから存在していた。

容量分析用標準試薬は、規定溶液や標準液などの標定のために用いる基準物質であり、1966年に制定されたJISK8005「容量分析用標準試薬」では、しゅう酸ナトリウム、三酸化ひ素、重クロム酸カリウム、亜鉛など10品目について含量などが規定されていた。含量については試薬メーカーが工業品検査所（現在の製品評価技術基盤機構：NITE）に依頼する検定制度が実施されていた。工業品検査所は重量ビュレットを用いる電位差滴定法などを用いて決定していたが、基準物質には検査所が保管していた純物質が用いられていた。値付けの方法などに国際的なガイドの存在していなかった時代であり、標準試薬であっても今日の認証標準物質の要件を厳密に満たしているものとは言えなかった。

標準ガスに関しては表3に示すような分類がすでになされていた。

表3 標準ガスの分類（6. 資料、文献等の成書類の参考資料1表2.8を改訂）

高純度ガス
純ガス……純度が所定濃度以上あるガス
ゼロガス……特定成分が計器のフルスケールの0.1%以下の濃度でその他計器に影響する成分を含有しないガス
混合ガス
スパンガス……計器のフルスケール付近の濃度をもつ混合ガスで計器の感度を設定するガス
ゼロガス……計器の零点付近濃度をもつ混合ガスで計器の零点を設定するガス
校正用ガス……計器の校正曲線を検定するための混合ガスで各フルスケールについて数点必要

高純度ガスは一般に純度 99.0～99.9%程度のもので使用されていたが、これより純度が低くても濃度が定められていればガス分析に利用可能とされていた。純度はメーカーによって提示されるが、通常は不純物を定量して差数法で求められていたため、ユーザーは目的に応じて不純物を確認する必要があった。NBS の標準ガスは信頼度の高いものとされていたが、表示値の変わる恐れがあることから高圧の容器詰め標準物質は輸出されていなかった。そのため、ガスに関しては、その他の標準物質とは異なり、NBS からの輸入品に依存することはできなかった。トレーサビリティが確立していなかった時代、分析値の信頼性はメーカーに大きく依存していたことになる。それと同時に、ユーザー側も使用上及び貯蔵上の留意事項により注意を払うことが求められていた。

2. 3 調製標準物質の開発

世の中では 1967 年（昭和 42 年）の公害基本法の制定により公害への認識が深まるようになり、1970 年代に入ると純物質系の標準物質を巡る状況は大きな転換期を迎えることになる。1970 年、米国ではマスキー法により自動車排ガスの規制が強化された。同じ年に我が国では水質汚濁防止法が公布され、1972 年（昭和 47 年）に計量法の一部が改正されて公害計測器の検定制度が発足した。標準ガス検査制度が始まったのはそれから 2 年後のことである。

こうした情勢を受けて、東工試では「一次標準ガスと二次標準ガスの純度確定法の研究」、「組成標準ガスの検定法の研究」「CN, pH 測定用標準物質の研究」が相次いで開始された。その後、1979 年（昭和 54 年）の筑波移転により所名が化学技術研究所（以下、化技研）と改められ、4 つの重点研究分野の一つとして標準・安全・計測技術が位置づけられることとなった。昭和 59 年の計量行政審議会において、化技研が計量法トレーサビリティ制度のもとで一次標準液の確立を行うことが規定され、以来、特別研究「金属標準液の標準確立に関する研究」、「非金属イオン標準液の標準確立に関する研究」、「生化学標準液の標準確立に関する研究」などが推進され、各種標準液の国家標準が確立された。

1988 年の機構改革により化学標準部が設置され、引き続き標準基盤研究や経常研究として化学標準の確立に必要な計測法の高感度化や高精度化、高選択性などの研究が進められた。これらの研究開発と我が国におけるトレーサビリティ確立への努力は、1993 年（平成 5 年）における物質工学工業技術研究所（以下、物質研）の発足と新計量法の施工後も継続されることとなるが、本稿で記す範囲は東工試及び化技研時代に限るのでそれらには触れない。

1900 年の工業試験所の発足から 1990 年代までの化学標準物質研究の流れ

と世の中の動きについて表4に総括した。

表4 化学標準物質開発の流れと国内外の情勢

西 暦	東工試・化技研における研究開発状況	国内外の情勢
1900～1940年代	1900 工業試験所設立 1918 東京工業試験所と改称	1901 米国 NBS（国立標準局研究所）設立 1929 官営八幡製鉄所が鉄鋼標準試料の製造に着手
1950年代	1957 分析センター発足（～1976） 機器分析の振興策 特別研究「分析技術に関する研究」開始	1950頃 赤外分光器を輸入 1955 ガスクロマトグラフを輸入 1955～米国 NBS が白鑄鉄標準物質を作製 1955頃 光電測光直読式発光分光分析装置の導入
1960年代	有機純物質に関する研究を開始 特別研究「純物質に関する研究」開始	1963 標準炭化水素協議会発足 1965 日本鉄鋼標準試料の製造開始 1966 日本分析化学会に標準物質研究懇談会設置 1967 標準炭化水素協議会が標準物質協議会と改称 1967 公害基本法の制定 1968 JIS「標準物質通則」原案作成 1967 JIS「水素（標準物質）」原案作成
1970年代	一次標準ガスと二次標準ガスの純度確定法の研究を開始 組成標準ガスの検定法の研究を開始 CN、pH測定用標準物質の研究を開始 1979 筑波移転により東京工業試験所より化学技術研究所へ改称 標準・安全・計測技術が4つの重点	1970 米国がマスクー法で自動車排ガスの規制を強化 1970 水質汚濁防止法公布 1973 計量行政審議会において「公害計測用標準物質の標準のあり方について」建議 1974 標準ガス検査制度の発足

	研究分野の一つとなる	
1980年代	一次標準ガスの研究を開始 有機濃度標準の研究を開始 特別研究「有機酸素・水分一次標準」開始 特別研究「金属標準液」開始 特別研究「生化学物質標準液」開始 特別研究「非金属イオン標準液」開始 1988 機構改革により化学標準部発足	1984 計量行政審議会 1984 JIS「標準液使用方法通則」原案作成 1988 米国 NBS が NIST と改称
1990年代	1993 旧4所再編により物質工学工業技術研究所発足 院内特研「化学標準物質の調製法と精密計測法」開始 1998 環境標準特別研究室設置	1993 新計量法施行

3. 東工試・化技研における研究開発の過程と課題

3.1 標準ガス

東工試時代に行われた最初の研究は表3にある校正用ガスの検定法の開発である。公害計測器の信頼性確保のため標準ガスの品質保証を目的に計量課が依頼してきた研究であって、分析化学の分野における行政ニーズ対応型研究のはしりと言ってよい。検量線を描くために用いられる組成標準ガスを検定するわけであるから、検量線を用いずに濃度を測定する方法が必要とされた。そのためには、試料における対象成分濃度と信号とが完全に比例する方法を確立しなければならない。対象成分である CO , C_3H_8 , CH_4 , NO , SO_2 に適用した赤外分光法は吸収法であるからベールの法則が成立する。すなわち、成分の吸光度は濃度に比例するはずであるが吸収帯の半値幅が分光計の分解能より小さい場合には、真のピーク強度と見かけのピーク強度との間に差を生じて比例関係が失われる。大気圧下での CO の吸収帯半値幅が 0.11cm^{-1} 位であるのに対し当時の分光計での分解能はせいぜい 0.25cm^{-1} であった。この問題を解決するため、10気圧の耐圧気体セルを作製して試料ガスを測定することにより、濃度下限として CO 3 ppm、 CH_4 と C_3H_8 1 ppm、 NO 6 ppm までの範囲について相対誤差±2%で濃度を決定できることが立証された。

この研究の過程で得られたもう一つの成果は SO_2 の吸着への対策である。セルの中へ一定圧のガスを流しながら測定するフロー法を用いて、試料気圧とセル内面の

吸着平衡を実現させて、濃度下限 300ppm までの測定を可能とした。

これらの研究成果は検定法に対する技術的根拠を与えるものとなったが、校正用ガスの表示値の正確さを化学的な分析手法のみによって保証することはできなかった。すなわち、標準ガスのトレーサビリティの確立は化学系研究機関のみでは困難という課題をかかえており、物理系研究機関である計量研究所の協力が不可欠であった。

トレーサビリティを確保した標準ガスの供給体制が整備されるのは、1973年（昭和48年）の計量行政審議会による建議「公害計測用化学標準物質の標準のあり方について」以降のことである。これにより、化学標準物質について国家標準につながるトレーサビリティの仕組みが提示され、標準ガスに関しては翌年に以下のような内容から成る検査制度が発足した。

- (1) 東工試は純ガスの純度確定法を開発し純ガスの一次標準を確定する。
- (2) 化学品検査協会(以下、化検協と略記、現在の化学物質評価研究機構:CERI)は東工試の指導監督のもと純ガスの二次標準を確定する。
- (3) 化検協は、この二次標準を原料として計量研究所(以下、計量研と略記)の指導監督のもと質量比混合法によって混合ガスの一次標準である基準標準ガスを調製する。
- (4) 化検協は、特定需要家(国公立検査機関、標準ガスメーカーなど)用に別途基準ガスを調製し、自らが保有する基準標準ガスにより規定の偏差内にあることを確認した後供給する。
- (5) 標準ガスメーカーは、供給された基準ガスによって市販標準ガスの値付けを行う。
- (6) この値付けされた市販標準ガスは化検協所有の基準標準ガスをもとにして表示値の確認検査を受ける。
- (7) 検査の結果、規定の偏差値以内であれば合格証が貼付されユーザーに供給される。

発足当初は、CO, CO₂, C₃H₈ が対象であったが、1976年に SO₂, NO, CO (低濃度) が追加された。

上記の(3)にも記載されているように、基準標準ガスの濃度の決定は質量比混合法によっている。すなわち、物理的手法により質量のSIへのトレーサビリティを確保する方法が採用された。この方法の技術的確立は計量研によって行われた。計量研では高精度大秤量の天秤の開発が行われ、秤量30kgでmgオーダーの精度をもつ天秤が作られた。この大秤量天秤は、刃と刃受を接触させた状態で荷重交換のできる置換秤量方式を採用し、操作に水圧駆動方式を用いるなど数々の工夫がな

されていた。また、測定環境の変化による誤差を避けるため、充填容器と大きさ及び外面状態が同じ空の容器（タラ容器）の質量測定を行い、表面の水分やガス成分の吸着及び浮力による効果を相殺する方法も開発して実際の供給に適用している。なお、同じ天秤が化検協にも設置された。

計量法トレーサビリティ制度発足以前における標準ガス検査制度の体系を図1に示した。ここでは、計量研及び指定検査機関である（財）機械電子検査検定協会の役割も示されている。

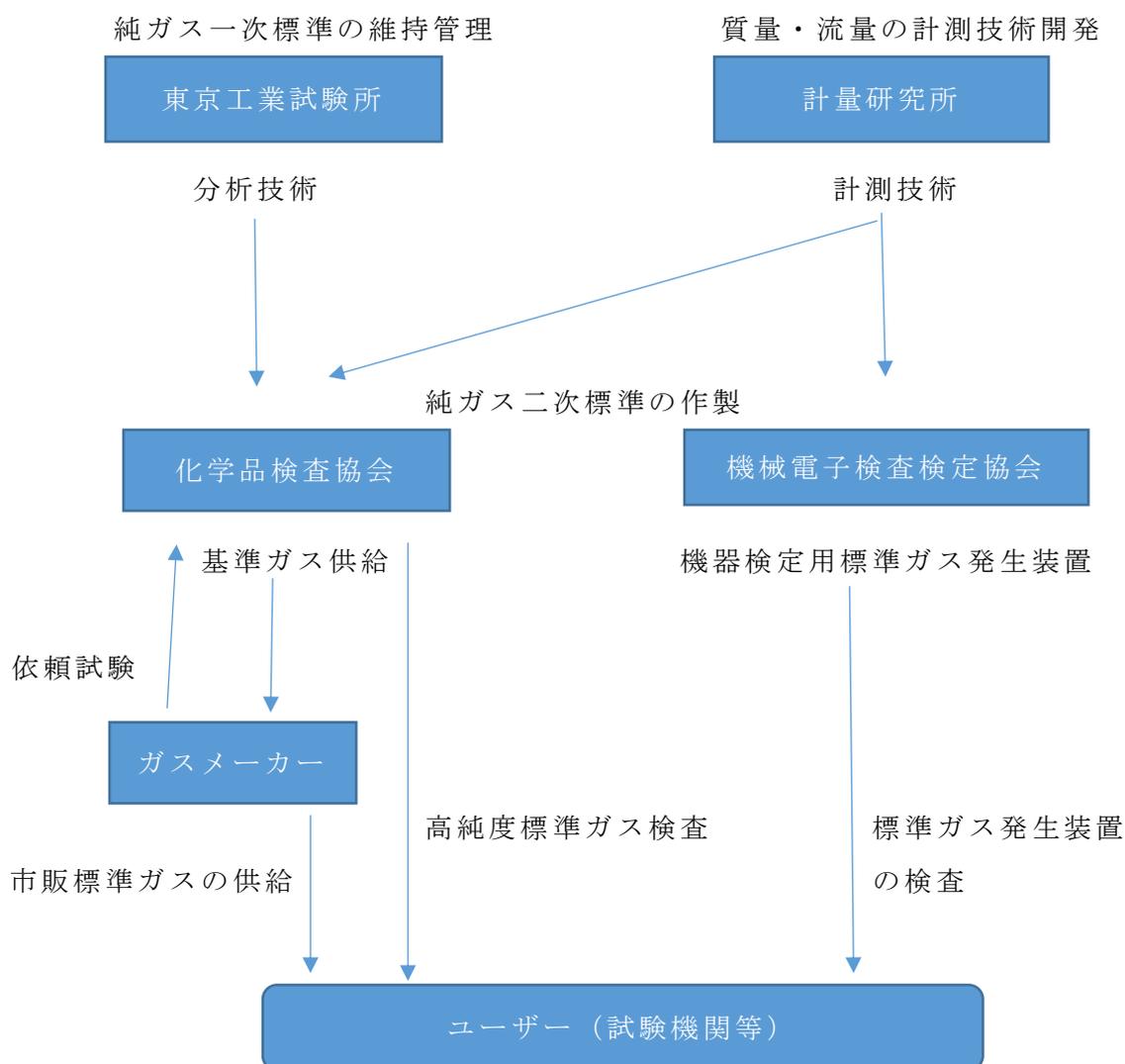


図1 旧計量法にもとづく標準ガス検査制度の概要（1970年代）

この検査制度は、1993年（平成5年）11月の計量法改正により創設された計量標準供給制度（計量法トレーサビリティ制度：JCSS）へと引き継がれることになる。奇しくも同年1月に化技研はその歴史を閉じ物質研へと衣替えした。したが

って、現在の計量標準供給制度の礎は1970年～80年代における東工試・化技研と計量研によって築かれたとすることができる。

赤外分光法による標準ガス検定法については既に述べたが、その他にガスクロマトグラフ質量分析法による窒素中CO₂濃度の検定法、並びに基準標準ガス作製用原料ガスの一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化硫黄、メタン、プロパンのガスクロマトグラフ法による純度検定法が開発された。その後、「大気環境測定用低濃度標準ガスの測定法の研究」において、大気圧イオン化質量分析計（API-MS）、高次導関数分光光度計、化学発光式光度計による微量一酸化窒素の定量法が検討された。数ppbレベルまでの低濃度の測定がAPI-MS法と高次導関数分光光度法により精度よく定量できたが、前者では酸素による妨害の補正を、後者の方法ではセルへの吸着の問題を解消することが必要であった。

また、「微量の酸素・水分測定用一次標準確立の研究」においては、一次標準の確立のため、アルゴン及び窒素中の不純分である酸素及び水分の測定法が開発が行われた。酸素の低濃度ガスは高圧容器詰標準ガスを用いて流量比混合法により4～80ppb濃度のものが調製された。また、水分の低濃度ガスは、パーミエーション管方式の水分発生装置により10ppm濃度のガスを発生させ、流量比混合法を用いて0.1～5ppm濃度のガスを調製した。微量域での定量を可能とするためには、酸素及び水分のバックグラウンドを如何に低減できるかが課題となる。そこで、API-MS法では系全体をステンレス鋼製として大気からの混入を防ぎ、マンガン系除酸素剤を用いてキャリアーガス中の酸素を取り除いた。この方法により、バックグラウンドは1ppb以下となり、標準添加法によって5ppbまでの酸素の高精度定量を可能とした。水分については、同じくAPI-MS法において、キャリアーガスをモレキュラーシーブ吸着管を通すことで濃度を0.1ppm以下まで低減し、0.2から3ppmレベルでの定量を実現した。

3. 2 pH標準液

1970年代におけるガラス電極式イオン濃度計の校正は、0.05 mol/l フタル酸水素カリウム水溶液の15℃におけるpH値を4.000とし、この値を基準としてpH値を規定したその他4種の標準液により行われていた。そこで当初の研究は10⁻³レベルでの精密測定法の開発と試薬の品位及び標準液の保存条件について行われた。pH測定用電極は0.3 mm φ × 8 mmの白金線から作製したものが最も安定した起電力を示した。直径1 mm φの水素電極セルを±0.02℃の恒温に保持して標準液のpH値を測定することにより、±0.008pH以内での測定を可能とした。試薬の品位に関しては炭酸ナトリウムを除く6種の試薬について標準液原料として十分な品位を持

つことを確認した。また、標準液の保存性に関しては、ポリエチレン瓶に保存した場合、ほう酸塩及び炭酸塩の標準液は二酸化炭素の吸収によって pH 値が低下するため、瓶内に標準液を満たし二酸化炭素の無い雰囲気中で保存する必要性を明らかにした。

1984年、JIS Z 8802「pH 測定方法」が規定され、国（化技研）が一次標準を維持することとなった。この規定によれば、国が純度を決定した試薬を一定容量の水に溶解し、この水溶液で示される電位を pH の基準として標準液を6種定めている。そこで、高純度試薬の市販試薬を原料として超純水により再結晶を繰り返し、市販品より高純度な pH 測定用試薬を作製し一次標準液設定用の原料とした。pH の測定には東京電気化学計器(株)製の複合 pH 電極に密閉型のフローセルを装備し、小数点以下4桁まで読み取り可能な pH 計を使用した。このシステムを用いてフタル酸塩 pH 標準液、中性りん酸塩 pH 標準液、ほう酸 pH 標準液の pH 測定を行い、いずれも±0.0002 pH/45 min 以下の変動で測定可能なことを実証した。

次に実際の供給体系においては、計量行政審議会の答申にもとづく検査制度を実現するため、化検協の二次 pH 標準液の正確さを確認した結果、一次標準と±0.001pH で一致し、化検協による市販標準液の検査の妥当性を立証した。更に二次 pH 標準液の安定性についても検討を行い、規定した保存条件下において±0.01pH の範囲内で17ヶ月安定に保存可能なことが確認された。これらの研究成果を元に検査制度が実行に移され、正確さの保証された pH 標準液がメーカーから市販されるようになった。

フタル酸塩 pH 標準液を例に、検査制度における pH 標準液のトレーサビリティ体系を図2に示す。この体系は現在でも基本的には変わらない。

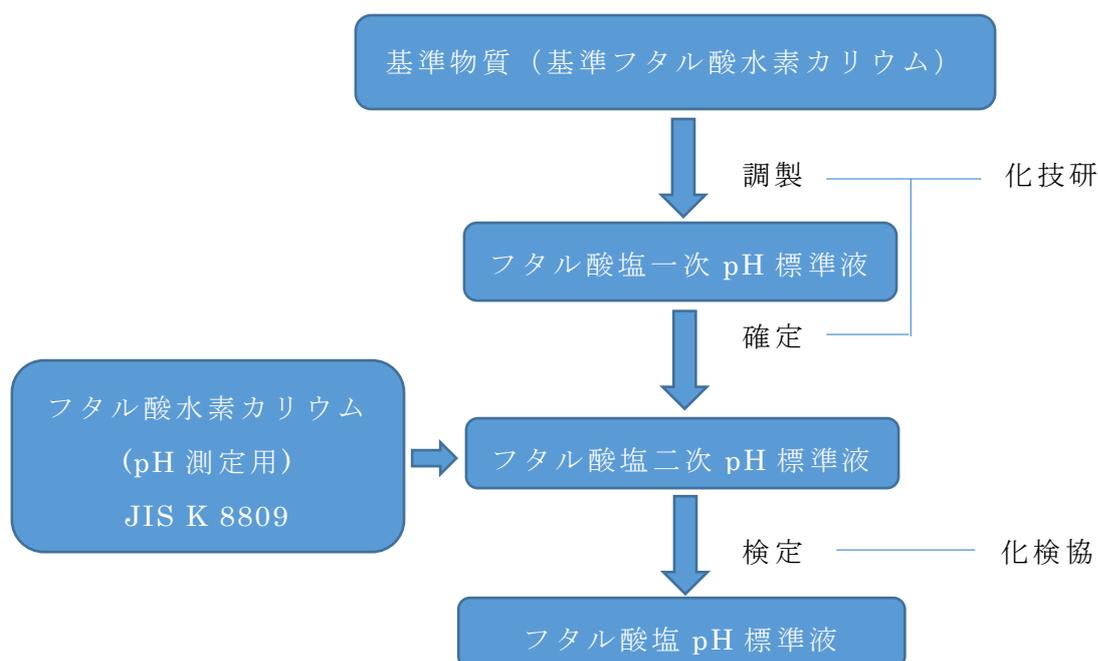




図2 pH標準液のトレーサビリティ体系（フタル酸塩）

高精度な測定を可能にするには測定系における恒温の維持のみならず電源変動の少ない深夜での測定を行うなど担当者による地道な努力を必要とした。加えて計測器製造メーカーの協力が大きな推進力となった。長時間安定に動作するガラス電極と測定計の開発は共同研究の相手機関である東京電気化学計器(株)（現在の東亜ディーケーケー(株)）によるところが大きい。検査制度では小数点以下4桁までが測定でき $\pm 0.0020\text{pH}$ 以内の精度を必要としたが、この条件を満たすシステムが同社によって開発され、実際に検査に用いられた。なお、このシステムは同社で維持管理されてきたが、後世に残すべき分析機器・科学機器遺産として2015年に日本分析機器工業会及び日本科学機器協会より第60番目の機器遺産に認定されている。

3.3 金属及び非金属イオン標準液

金属標準液及び非金属イオン標準液に関する研究は標準ガスやpH標準液の研究より遅れて開始された。1984年の計量行政審議会の答申を受けて同年に始まった特別研究「金属標準液の標準確立に関する研究」（昭和59～61年度）が最初である。化技研が発足してすでに数年を経過していたが、東工試時代からの無機微量分析の研究が継続されており、そこで培われた分析技術が一次標準液調製用原料物質の純度決定に役立つこととなる。研究課題としては、微量不純物分析法の更なる高感度化、基準物質の選定と純度決定、一次標準液の調製法の開発、基準標準液を元にしたトレーサビリティ体系の確立などであった。

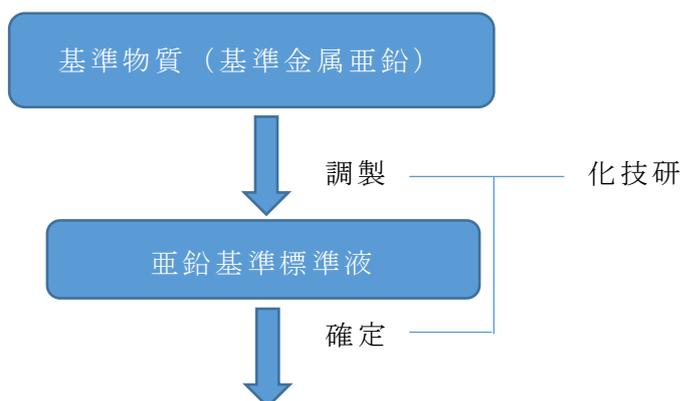
微量不純物の分析法として吸光光度法、原子吸光分析法、ICP発光分光分析法、原子蛍光分析法、蛍光X線分析法、陽極溶出波ボルタメトリーなどが複数組み合わせられて利用された。高感度なICP質量分析法が登場する以前のことであり、ICP発光分光分析法や蛍光X線分析法では検出感度が不十分な場合も多く、多種類に亘る不純物を定量するには多大の労力を必要とした。測定法のみでは感度不足の場合、溶媒抽出や沈殿法などの前処理技術の併用が必要であり、このことが新たな微量分析法の開発につながることも多く学術論文として発表された。当時、基準物質の開発研究は論文になりにくいとする考えもあったがそれは間違いだったと言ってよい。

基準物質には亜鉛を選定した。高純度なものを入手しやすいこと、亜鉛標準液を基準標準液にすれば高精度な EDTA 滴定法を利用して他の金属標準液の濃度を決定できることが主な理由である。事実、直接滴定による鉛、コバルト、カドミウム、マンガン、銅の標準液が、逆滴定によりニッケル、ビスマス、鉄、クロムの標準液を高精度で濃度測定することができた。精度は 0.02～0.05% であり、調製濃度と測定濃度との差はおおむね 0.2% 以内であった。

亜鉛を基準とするシングルスタンダード方式は標準液毎にその原料物質の純度を決める必要のない点では優れた方法であった。しかしながら、EDTA 滴定の使用できないヒ素やアンチモンの標準液に関しては、基準物質に精製よう素を用いてよう素基準標準液を調製し、電位差滴定法により濃度確定をしなければならなかった。その後開発された非金属イオン標準液についても標準液毎に原料物質の純度決定を必要とした。個別に基準物質を設定する方式は高感度な多元素同時分析法が登場する以前においては避けたい方式ではあった。しかしながら、開発を求められる標準液の種類が増大することを見通して、当初より個別設定方式をとるという選択肢もあったのであろう。

また、多元素同時分析法は多元素混合標準液を必要とするため、その原料となる個別の標準液においても不純物濃度を知る必要がある。例えば、A,B,C の 3 元素の混合標準液を調製する場合、B 標準液及び C 標準液中の不純分としての A 元素の量は混合標準液における A 元素の濃度に加算されることになる。最終的には混合標準液での A 元素の濃度が正確に確定されればよいとはいえ、原料物質中の不純分濃度は予め求められていることが望ましい。しかしながら、こうした課題は標準液の開発研究が始まった当初には想定できない事項であった。分析機器の進歩に応じて標準物質に求められる要件が異なって来ることは認識しておく必要がある。

カドミウム標準液を例にして金属標準液のトレーサビリティ体系を図 3 に示した。当時は通商産業検査所（通産検：現在の製品評価技術基盤機構）が二次標準液の濃度確定に関わっていたが、それ以外現在の体系と大きな違いはない。



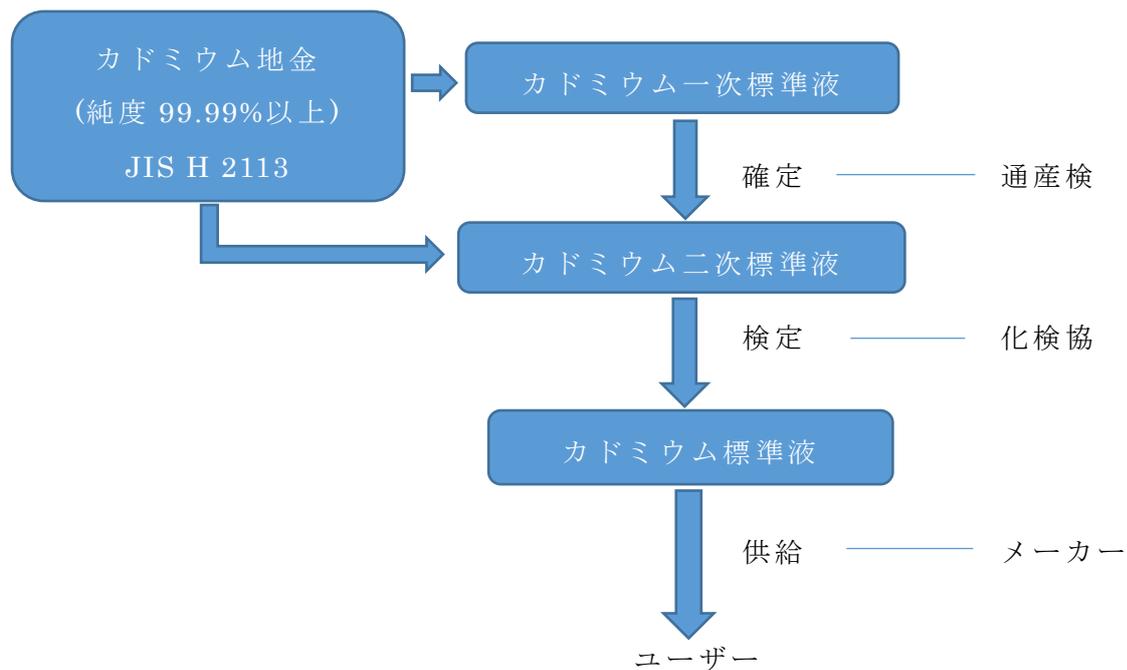


図3 金属標準液のトレーサビリティ体系（カドミウム標準液）

金属標準液に関わるトレーサビリティ体系の確立には分析精度と正確さの確保が求められた。その解決には精密な質量測定による標準液の調製と調製値の決定、滴定法における恒温測定、滴定における終点と当量点の理論的評価などを要したが、併せて化検協や通産研との協力関係の構築が円滑に進められたことも寄与している。標準物質研究はユーザーに利用されて始めて成果として認められるが、そのためには技術の信頼性の証明と頒布制度確立の両者を達成することが必要とすることができる。

原子吸光分析法や ICP 発光分光分析法の普及に続いて水質分析の分野を中心にイオンクロマトグラフィーなど非金属イオンを測定できる装置も使われるようになった。工場排水試験方法（JIS K 0102）などにもとづく試験を行う上で硝酸イオンなどの標準液は必須であった。金属標準液と同様な検査制度による標準供給を可能とするため、特別研究「非金属イオン標準液の研究」（昭和62年～平成元年）が実施された。その結果、基準物質の純度確定法として、例えば、硝酸イオン標準液用原料物質の硝酸カリウムについてはニトロン法重量分析を、亜硝酸イオン標準液用原料物質の亜硝酸ナトリウムに関しては過マンガン酸カリウム酸化・ニトロン法重量分析を確立した。また、二次標準液の濃度確定法としては、硝酸イオンと亜硝酸イオンについてはイオンクロマトグラフィー、アンモニウムイオンについては光度滴定法、りん酸イオンには電位差滴定法を用いることにより精度 0.1～0.3%での測定条件を確立した。これらの成果をもとに検査制度の運用が行われた。

3. 4 生化学物質標準液

生化学物質標準液の研究は標準ガスや金属標準液の研究より遅れて開始された。東工試や1970年代の化技研では、ガスクロマトグラフィーによるアルキル水銀化合物の分析法やガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) による環境中のメチル水銀分析法、並びに生体試料中の水銀分析用標準物質としてゼラチンにメチル水銀及び無機水銀を添加した実用標準物質の開発などが行われていた。1980年代の中頃に入ってから有機化合物の濃度標準および組成分析の研究が開始された。そこで行われた血清中グルコースの分析がその後における生化学物質標準液開発研究の端緒となる。検討された同位体希釈 GC-MS によればグルコース濃度 500~1000 μ g/g の範囲で変動係数 0.5%以内での高精度分析が可能であった。

当時、臨床検査の分野では多数の試料を迅速に測定できる自動分析計が登場し、装置の校正に標準物質が用いられていたが、生化学物質分析のための標準液の標準化が必要とされていた。昭和58年~60年度に工業技術院によって実施された「定量分析用標準液の標準化」調査研究をきっかけに、標準血清開発のための高精度な血清成分分析法の研究が開始されることとなる。この研究では、血清中のグルコース、コレステロール、クレアチニンの濃度を精度よく定量する目的で、ガスクロマトグラフ法 (GC) 又は液体クロマトグラフ法 (LC) を組み合わせた同位体希釈質量分析法 (ID-MS) の開発が行われた。

グルコースに関しては [$^{13}\text{C}_6$] を標識化合物として試料に添加し、同位体平衡に達した後に除蛋白を行い、グルコースをブチルボロン酸エステルに誘導して GC/ID-MS で測定する方法を開発した。しかし、この方法では揮発性誘導体化の操作が不可欠である。そこで除蛋白した試料について液体クロマトグラフでグルコースを単離し、これをオフライン LC/ID-MS により分析したところ GC/ID-MS と同レベルの分析精度を得ることができた。コレステロールの分析においても GC/ID-MS ではシリル化など揮発性化合物への変換を要するが、LC/ID-MS ではその必要がない。オフライン LC/ID-MS、プラズマスプレー LC/ID-MS、大気圧イオン化 LC/ID-MS のいずれの方法を用いて NBS の標準血清を定量しても、保証値の許容誤差内の測定が可能であった。クレアチニンの分析においても GC/ID-MS では複雑な誘導体化を要するが、[$^{15}\text{N}_2$] クレアチニンを標識化合物としてオフライン LC/ID-MS を用いることにより標準血清を保証値の許容誤差内で分析できることが確認された。

4. 考察

以上述べたように、東工試・化技研における化学標準物質研究は1973年を境

としてそれ以前（仮に前期と呼ぶ）と以後（後期と呼ぶ）では質的に大きく異なっている。それぞれの時期における研究上の技術的課題と成果については既に記したので、この章では研究開発及び成果普及に関わる推進体制等について考察を加えることとする。

前期の研究は主として純物質の開発とスペクトルデータベースの構築にあった。しかしながら、純物質に関しては認証書を添付して頒布されることもなく、頒布体制の整備も行われなかった。標準物質は自身の研究用のみでなく産業界や試験機関等で広く活用されることで始めて成果が評価される。前期において開発された純物質はその種類が限定されていたのみならず、社会で普及するには至らなかった。その要因としては、第一に、機器分析の時代に入ったとはいえ標準物質に対する社会の認識は浅く、組成標準物質（成分分析用標準物質）へのニーズに比べて純物質系標準物質（校正用標準物質）へのニーズは高くなかったことが挙げられよう。

更に言及すれば、当時の東工試・化技研の計量標準供給機関としての位置づけは国際的にも国内的にも極めて不明瞭であった。標準ガスについて見るならば、基準標準ガスを業者に供給するのは化検協であり、NBSとのクロスチェック（今日の試験所間比較）も化技協が実施していたため、一次標準維持機関としての東工試・化技研の存在は外国にほとんど知られていない状況にあった。

第二に研究所側の問題として、純物質のみが対象とされ、調製標準物質に目が向けられなかったこと、所内では無機系の研究部で高純度けい素や高純度稀土類など無機物質の製造研究も行われていたが、有機物質と統合した純物質の開発・普及体制が所として整備されなかったこと、純粋基礎の化学研究が重視され行政ニーズ対応型の応用研究への関心が薄かったこと、標準物質関連の業界や協会とのつながりが益子氏とごく一部の所員にとどまり、社会との連携が十分に図れなかったなどが存在する。

一方、後期の研究は公害問題への社会の関心を背景にして公害計測における標準を確立するという明確な目的があり、且つ通商産業省による強力な指導と要請のあったことが研究開発の推進並びに供給体制の整備に結びついた。その過程を通して標準供給体系の中での研究所の位置づけが明確になるとと共に、化検協や民間製造業者との連携体制が整備されることにより認証標準物質として社会への供給が行われることとなった。しかしながら、その研究の過程においてもいくつかの課題が存在した。

まず第一に、化学標準の分野では1990年代初頭まで国際的な共通概念が確立されていなかったことがある。国際度量衡委員会（CIPM）は物理量に関しては、例えば1927年設立の電気諮問委員会を始めとしてすでに8つの諮問委員会を持

っていたが、物質標準委員会（CCQM）が発足したのは1993年になってからである。経済活動のグローバル化にともなう国際通商貿易の円滑化、地球環境の保全、安全で健康な生活の確保などへの要求から、物質標準（mol）を基本単位とする化学分析・測定のための国際的整合性が強く求められるようになったことが背景にある。その結果、機器校正用の調製標準物質や妥当性評価のための組成標準物質の整備に関する活動が開始され、国際比較が行われるようになった。それにより各国あるいは各地域間の国家標準の同等性を確認し、校正測定能力（CMC）として登録される仕組みが作られた。同じくこの年には分析化学における国際トレーサビリティ協力機構（CITAC）も設立され、「化学計測におけるトレーサビリティに関するガイド」が作成されている。

物質研の創設が同じく1993年のことであるから、こうした国際活動の始まる以前の時期に化技研における調製標準物質の研究開発が行われたことになる。そのため、標準物質の認証やトレーサビリティに関する情報は、NISTを始めとする西欧の国立標準研究機関への訪問や国際標準化機構標準物質委員会（ISO/REMCO）、国際標準物質データベース（COMAR）委員会などへの出席によって入手していた。各国の協力体制を構築して標準物質に関する情報の普及促進を目的としたCOMARメモランダム調印式がパリで開かれたのは1990年5月のことである。その当時における国立研究機関の外国出張旅費は極めて不十分な状況にあり、この種の会議や委員会へは一人が参加できればよい方であった。インターネットの普及する以前にあっては国際情報の入手に手間取ることも開発活動を遅らせる一因となった。

ISO Guide 30（標準物質に関連して用いられる用語及び定義）及びGuide 32（標準物質の認証書の内容）は1981年に初版が作成されていたが、Guide 33～35の作成は1989～1996年のことであり、化技研での研究には間に合わなかった部分が多い。また、任意の世界にあるISOとは異なりJCSSは法規の元での制度であり、その間での整合性の確保にも考慮する必要があるがあった。ISO Guide 34（標準物質生産者の能力に関する一般要求事項）が普及した現在では、JCSSとは別に標準物質生産者として認定されたメーカーが単独で認証標準物質を製造頒布することも可能となった。

ここで所内での研究遂行上の課題についても触れておく。当時の主たる課題は研究体制（人員）、研究予算、研究評価、連携活動などであった。部名に分析化学部が登場したのは1976年のことであり、標準ガスの純度確定法と検定法並びにCN、pH測定用標準物質の開発などの研究が開始された頃である。一方で標準ガス検査制度もすでに始まっていた。それに対して分析化学部の人員は30名足らずであり、そのうち実際に標準物質関連の研究に携わる研究員は、高分子標準の研究グループ

を加えても部員の3分の1程度であった。併せて、研究予算が十分でなく、大型プロジェクトへの参加や補正予算等で購入した機器を標準物質の研究に利用せざるを得なかった。

筑波移転後に重点研究分野の一つに位置づけられた以降も大きな変化は見られなかった。すなわち、標準物質研究の重要性が所内で十分に理解されていたわけではなく、研究評価も他の化学研究と同じ基準で行われていた。端的に言えば論文数を主たる評価基準とするやり方である。標準物質の開発は既存技術を利用するケースが多く、論文にはつながらないとも考えられていた。そのため、学会誌の技術報告欄や海外の標準専門誌への投稿が勧められたが十分な結果が得られたとは言えなかった。

根本的には論文誌への発表と同列で標準物質の開発それ自体も評価されるべきであり、開発した標準物質の活用や頒布等への貢献等も考慮されるべきものであった。すなわち、他の研究部とは異なる評価基準が必要だったわけである。この問題の解消は、後年になって産業技術総合研究所の計量標準総合センター（NMIJ）が設けられ、旧計量研並びに旧電総研と旧物質研の標準研究部が統合されて独自の運営が始まるまで待たねばならなかった。蛇足になるが、今日のNMIJにおいて、化技研時代とは逆に標準物質の開発数が重視されるあまり論文発表がおろそかにされることがあるとすれば、研究機関としての存続に危惧間が持たれることになる。国際レベルの計量標準研究機関として認められ、且つ単なる試験機関とならないためには常に新しい技術への挑戦が必要である。研究論文の発表と標準物質開発のバランスを適切にとることが肝要と考えられる。

標準に関わる研究部では他の研究部に比較してより多くの外部活動への参加が求められた。調製標準物質については次々にJISが作製された。また、原子吸光分析、発光分光分析、ガスクロマトグラフィーなど機器分析に関するJISにおいても標準物質の記述は不可欠であり、数多くのJISの策定に協力する必要があった。また、標準物質の活用や供給活動に関係する学術・協会団体での活動も不可欠であった。日本学術会議標準研究連絡委員会、日本分析化学会信頼性委員会、標準物質協議会、標準物質懇談会、国際計量研究連絡委員会、ISO/REMCO 国内対策委員会、標準物質情報関係委員会、VAMAS 国内委員会等々である。中でも標準物質協議会は、工業技術院の指導下に標準炭化水素協議会として発足した団体であり、調製標準物質の供給体制と深い関わりを持っていた。化検協を事務局として標準ガス及び標準液の製造業者を主たる構成メンバーとしていたため、研究所とこれら機関との間の情報交換の場となった。標準物質のJISは後年になってJISから除外されたが、標準物質協議会規格として現在も活用されている。

このような活動はその後、CCQM や ISO/REMCO などの国際活動の活発化によって更に多忙を極めることになる。標準物質はその信頼性が国際的に保証され、国内外で広く活用されて始めて成果として生きることになる。国内外における活動は避けられないものであるが、当時はそれらに対する認識や評価も十分であったとは言い難い。論文発表と標準物質開発に加えて外部活動のバランスをいかにとるかが重要と言うべきなのであろう。

5. おわりに

物質研創設以降における標準物質研究は1998年に環境標準特別研究室が設置されたことで再び転換期を迎えることとなる。表2における成分分析用標準物質に類する環境標準物質の開発も行うことになったわけである。このことは、従来の純物質系標準物質の開発に加えて組成標準物質の開発へと対象範囲の拡大がなされたことを意味している。更には2000年における計量標準総合センターの発足以降、第1期計量標準整備計画にもとづいて10年間に300種を超える新たな標準物質の開発が進められた。それに伴い化学標準物質の開発体制も強化され研究者の人数も大幅に増員された。東工試・化技研時代に比べればまさに隔世の感がある。

東工試・化技研時代における標準物質研究はJCSS制度にもとづく標準物質供給体系を国内に確立すると共に、その後の物質研及び産総研における研究開発の基礎を築くこととなった。JCSS制度はトレーサビリティ体系と検査制度とを併用した信頼性の高いシステムであるが、国際的にはISO Guide 34にもとづく認定事業者が認証標準物質を自由に開発頒布できる時代ともなっている。JCSSの位置づけや仕組みを今後どのようにしてゆくか再検討することも求められる。

本稿では研究開発前後及び当時の社会的、技術的状况や研究遂行上の障害とその克服過程の記述などに主眼を置いたため、研究内容と成果についての細部にはあまり言及していない。詳細を知りたい場合には「6. 資料、文献等」の末尾に挙げた報文を参照されたい。また、研究の遂行は複数の研究者によって行われたが、その氏名は、標準研究を始めに提唱し推進された益子氏のみを記すに留めることとした。それ以外の関係者については総説・解説あるいは報文にて確かめられたい。

6. 資料、文献等

成書類

- 1) 日本分析化学会標準試料研究懇談会編：標準試料ハンドブック（1972）産業図書株式会社
- 2) 産業計測標準委員会標準物質部会編：化学技術者のための標準物質マニュアル

- (1975) (財) 日本産業技術振興協会
- 3) 長沢佳熊、間宮真佐人、吉森孝良著：標準物質と公害計測 (1980) (財) 日本規格協会
 - 4) 久保田正明編：標準物質—分析・計測の信頼性確保のために— (1998) (株) 化学工業日報社
 - 5) 久保田正明編著：化学分析・試験に役立つ標準物質活用ガイド (2009) 丸善株式会社
 - 6) 「東工試ものがたり」出版委員会編：東工試ものがたり (2001) (株) 化学工業社
 - 7) 工業技術院東京工業試験所編：東京工業試験所七十年史 (1971) 株式会社三秀舎
 - 8) 工業技術院化学技術研究所編：化学技術研究所八十年史 (1980) 株式会社三秀舎
 - 9) 工業技術院化学技術研究所編：化学技術研究所九十年史 (1990) 朝日印刷株式会社
 - 10) 工業技術院物質工学工業技術研究所編：物質工学工業技術研究所百年史 (2000) 株式会社横山印刷

総説・解説等

- 1) 青木文雄、益子洋一郎：標準物質—純物質と標準試料、工業技術、**8(2)**(1967)
- 2) 富田弘、平野友子、山川芳枝：分取用ガスクロマトグラフによる純物質調整の実際、工業技術、**10(3)**(1967)
- 3) 堀本能之、西末雄：収着法による低濃度ガス成分濃縮法、東工試ニュース・化学工業資料、**13(2)**(1978)
- 4) 原田泰：シアンイオンの分析法、東工試ニュース・化学工業資料、**13(2)**(1978)
- 5) 小島益生、富田弘、加藤健次：大気環境測定用低濃度標準ガスの測定法に関する研究、環境保全研究成果集、**55(8)**(1980)
- 6) 加藤健次、小島益生：大気圧イオン化質量分析法について、東工試ニュース・化学工業資料、**15(3)**(1980)
- 7) 小島益生：標準物質についての最近の動き、環境と測定技術、**8(8)**(1981)
- 8) 小島益生、富田弘、加藤健次：大気環境測定用低濃度標準ガスの測定法に関する研究、産業公害防止技術、**57**(1982)
- 9) 小島益生、加藤健次：高純度窒素中の一酸化窒素・二酸化窒素の測定法について、化技研ニュース、**1(1)**(1982)

- 1 0) 中村進：pH の測定—一次標準と国立研の役割—、化技研ニュース、**2(3)**(1983)
- 1 1) 藤井悦男：化学量標準物質と標準確立への取り組み、化技研ニュース、**2(5)**(1983)
- 1 2) 中村進：pH をより精密に測定するために、MOL, **23(11)**(1985)
- 1 3) 久保田正明：標準物質の表示値はどのように決められるか—標準液—、ぶんせき、**1986(10)**(1986)
- 1 4) 加藤健次：環境分析用標準試料—大気関係—、ぶんせき、**1986(10)**(1986)
- 1 5) 中村進：pH ; その定義とトレーサビリティ、ぶんせき、**1987(7)**(1987)
- 1 6) 中村進：0.0001pH を測る! ?、ぶんせき、**1988(8)**1988
- 1 7) 久保田正明：微量分析とスペクトロスコピー、プラズマスペクトロスコピー、**8(2)**(1988)
- 1 8) 川瀬晃：標準物質の必要性、化学と工業、**43(5)**(1990)
- 1 9) 久保田正明：化学計測用標準液、化学と工業、**43(5)**(1990)
- 2 0) 久保田正明：標準物質にかかわる最近の動き、ぶんせき、**1991(12)**(1991)
- 2 1) 久保田正明：高純度試薬の現状と課題、化学工業日報、8月(1991)
- 2 2) 久保田正明：化学工業における微量物質の測定の現状と将来、化学工学テクニカルレポート、**(24)**(1992)
- 2 3) 久保田正明：わが国における標準物質の現状、計測と制御、**32(8)**(1993)

報文

- 1) 竹田一郎、益子洋一郎：分取用ガスクロマトグラフの試作、東京工業試験所報告、**60(2)**(1965)
- 2) 古賀義紀、杉江正昭、近藤重雄、佐伯慎之助、山崎善武：干渉型赤外分光計による窒素ガス中の微量不純物成分の定量分析法、(第1報) その原理と方法の確立、東京工業試験所報告、**73(9)**(1978)
- 3) 杉江正昭、古賀義紀、近藤重雄、佐伯慎之助、山崎善武：干渉型赤外分光計による窒素ガス中の微量不純物成分の定量分析法、(第2報) 誤差の解析、東京工業試験所報告、**73(9)**(1978)
- 4) 古賀義紀、杉江正昭、近藤重雄、佐伯慎之助：干渉型赤外分光計による窒素中の二酸化硫黄の定量分析法、分析化学、**28(5)**(1979)
- 5) 中村進、札川紀子、川瀬晃：pH 標準液の安定性、分析化学、**28(7)**(1979)
- 6) 野副尚一、山崎善武、富田弘、染野和雄：ガスクロマトグラフィー - 質量分析法による窒素中の二酸化炭素の定量分析法、分析化学、**29(8)**(1979)
- 7) 中村進、清原紀、篠田和男、川瀬晃：市販 pH 標準液の pH 値と保存性、分析化学、**30(1)**(1980)

- 8) 加藤健次、小島益生、富田弘、佐藤訓孝：大気圧イオン化質量分析計による高純度窒素ガス中の一酸化窒素の定量、分析化学、**31(1)**(1981)
- 9) 菅野努、中村進、川瀬晃：市販 pH 標準試薬中の銅の定量、化学技術研究所報告、**77(4)**(1982)
- 10) 加藤健次、小島益生、富田弘、佐藤訓孝、大井上正：大気圧イオン化質量分析計による高純度窒素ガス中の一酸化窒素の定量、化学技術研究所報告、**77(6)**(1982)
- 11) Y.Mitsui,H.Kambara,M.Kojima,K.Kato,and K.Sato: Determination of Trace Impurities in Highly Purified Nitrogen Gas by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry, Anal.Chem.,**55(3)**(1983)
- 12) 久保田正明、札川紀子、日置昭治、川瀬晃：市販金属標準液の正確さ、分析化学、**34(7)**(1985)
- 13) 寺島罔子、小林重雄、久保田正明、川瀬晃：DDDC-m-キシレン抽出による高純度亜鉛中の銅の吸光光度定量、化学技術研究所報告、**82(2)**(1987)
- 14) 寺島罔子、富岡秀夫、久保田正明：高純度ニッケル中の不純物の定量、化学技術研究所報告、**82(2)**(1987)
- 15) A.Takatsu and S.Nishi: Total Cholesterol in Serum Determination by Isotope Dilution/Mass Spectrometry with Liquid Chromatographic Separation, Clinical Chemistry, **33(7)**(1987)
- 16) 中村進、久保田正明：pH 標準液の正確さ、分析化学、**36(5)**(1987)
- 17) 札川紀子、日置昭治：メタル炉原子吸光法による高純度鉛中の銀、銅、鉄及び亜鉛の定量、分析化学、**36(8)**(1987)
- 17) 日置昭治、札川紀子、久保田正明、川瀬晃：メタル炉原子吸光法による高純度ビスマス中の銅及び鉄の定量、分析化学、**36(8)**(1987)
- 18) 札川紀子、日置昭治、久保田正明、川瀬晃：メタル炉原子吸光法による米標準試料中のカドミウムの定量、化学技術研究所報告、**82(8)**(1987)
- 19) 中村進、久保田正明、四角目和弘：二次 pH 標準液の信頼性、化学技術研究所報告、**82(8)**(1987)
- 20) 四角目和弘、栗原力、中村進、久保田正明：pH 標準液の保存条件の検討、分析化学、**37(2)**(1988)
- 21) A.Takatsu and S.Nishi: Isotope Dilution Liquid Chromatography / Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry for Determination of Serum Cholesterol, Anal. Chem., **60(20)**(1988)
- 22) A.Hioki,N.Fudagawa,M.Kubota and A.Kawase: Electrothermal Atomic

- Absorption Spectrometric Determination of Copper and Zinc in High-Purity Bismuth after Thiocyanate Extraction, *Anal.Chim.Acta*, **209**(1988)
- 2 3) A.Takatsu and S.Nishi : Determination of Serum Glucose by Isotope Dilution Spectrometry , *Anal. Sci.*, **4**(5)(1988)
- 2 4) 加藤健次、王林珍、富田弘、佐藤訓孝：大気圧イオン化質量分析法による高純度窒素ガス中の微量酸素の定量、*分析化学*、**37**(8) (1988)
- 2 5) 札川紀子、日置昭治、久保田正明、川瀬晃：タングステン炉原子吸光法による高純度ビスマス中の銅、亜鉛および鉄の定量、*化学技術研究所報告*、**83**(11)(1988)
- 2 6) 中村進、川村浩一、稲垣哲也、久保田正明：誘導結合プラズマ発光分析法による高純度フッ化バリウム中の微量不純物の定量、*分析化学*、**37** (10) (1988)
- 2 7) 札川紀子、日置昭治、久保田正明、川瀬晃：メタル炉原子吸光法による高純度マンガンの鉄とニッケルの定量、*分析化学*、**38** (3) (1989)
- 2 8) 中村進、久保田正明、四角目和弘、大川汀、栗原力：pH 標準の設定と標準液の信頼性、*化学技術研究所報告*、**83**(8)(1988)
- 2 9) 佐藤訓孝、加藤健次、富田弘、前田恒昭：低温吸着濃縮ーガスクロマトグラフ法による高純度ガス中の微量水分の定量、*化学技術研究所報告*、**83**(11)(1988)
- 3 0) 札川紀子、日置昭治、久保田正明、川瀬晃：メタル炉原子吸光法による高純度亜鉛中の不純物の定量、*化学技術研究所報告*、**83**(11)(1988)
- 3 1) 日置昭治、札川紀子、久保田正明、川瀬晃：メタル炉原子吸光法による高純度ビスマス中の銅、亜鉛および鉄の定量、*化学技術研究所報告*、**83**(11)(1988)
- 3 2) 高津章子、西末雄：高速液体クロマトグラフィー分離を用いる同位体希釈質量分析法による血清中総コレステロールの定量、*化学技術研究所報告*、**83**(11)(1988)
- 3 3) 高津章子、西末雄：同位体希釈質量分析法による血清中グルコースの定量、*化学技術研究所報告*、**83**(11)(1988)
- 3 4) A.Takatsu and S.Nishi : Determination of Serum Glucose by Isotope Dilution Spectrometry after Off-line Liquid Chromatographic Separation , *Anal. Sci.*, **5**(1)(1989)
- 3 5) A.Hioki,N.Fudagawa,M.Kubota and A.Kawase : Examination of the EDTA Titration of Manganese(II) taking into Consideration of Formation of 1:1 and 1:2 Complexes with Eriochrome Black T Indicator, *Talanta*, **36**(12)(1989)
- 3 6) 札川紀子、川瀬晃：メタル炉原子吸光法によるセレンの定量における元素共

- 存の効果、化学技術研究所報告、**84(2)**(1989)
- 37) 寺島圀子、富岡秀夫、久保田正明：金属標準液調製用高純度マグネシウム中の不純物の分析、化学技術研究所報告、**84(9)**(1989)
- 38) A.Takatsu,S.Nishi and A.Kawase : Isotope Dilution Liquid Chromatography/Mass Spectrometry for Human Serum Organic Constituents to Establish the Accuracy in Clinical Chemistry、Certified Reference Materials (Proceedings of ISCRM'89) , (1989)
- 39) 日置昭治、札川紀子、久保田正明、川瀬晃：亜鉛、カドミウム、コバルト、銅、鉛、マンガン標準液の EDTA キレート滴定法に基づく、亜鉛を基準物質とするトレーサビリティ、分析化学、**38(9)**(1989)
- 40) 寺島圀子、渡辺勉、日置昭治、硝酸イオン及び亜硝酸イオンの標準液調整条件の検討、化学技術研究所報告、**85(2)**(1990)
- 41) A.Takatsu and S.Nishi : Determination of Serum Creatinine by Isotope Dilution Spectrometry with Liquid Chromatographic Separation , Anal. Sci., **6(3)**(1990)
- 42) A.Hioki,T.Watanabe,K.Terajima,N.Fudagawa,M.Kubota and A.Kawase : Accuracy in Gravimetric Determination of Nitrate and Nitrite as Nitron Nitrate, Anal.Sci.,**6(5)**(1990)
- 43) 日置昭治、札川紀子、久保田正明、川瀬晃：キレート滴定の終点付近で異なる組成の金属 - 指示薬錯体が関与する場合の理論誤差の見積もり、分析化学、**39(4)**(1990)
- 44) A.Takatsu and S.Nishi : Stable Isotope Dilution Method for the Determination of Serum Glucose Using Discharge-assisted Thermospray Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, Biological Mass Spectrometry, **20(7)**(1990)
- 45) A.Hioki,M.Kubota and A.Kawase : Accuracy in the Precise Coulometric Titration of Ammonia and Ammonium Ion with Electrogenated Hypobromite, Talanta, **38(4)**(1991)
- 46) 加藤健次、佐藤訓孝：共鳴セルを用いたパルスレーザー励起光音響法による高感度ガス分析、分析化学、**40(6)**(1991)
- 47) 札川紀子、日置昭治、久保田正明、川瀬晃：メタル炉原子吸光法による純水中の微量金属の定量、分析化学、**41(3)**(1992)
- 48) 高津章子、西末雄：同位体希釈質量分析法による血清中総コレステロールおよびグルコースの定量、化学技術研究所報告、**87(2)**(1992)

- 49) A.Hioki, M.Kubota and A.Kawase : Precise Coulometric Titration of Antimony(III) in a Highly Acidic Solution, The Analyst, 117(6)(1992)
- 50) N.Shibata, N.Fudagawa and M.Kubota : Determination of Trace Metals in Potassium Hydrogen Phthalate by Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry, Anl.Chim.Acta, 265(1992)
- 51) 寺島圀子、渡邊勉、久保田正明 : イオンクロマトグラフィーによる硫黄系陰イオンの安定性に関する検討、化学技術研究所報告、87(4・5)(1992)
- 52) 中村進、久保田正明、古谷晃、国分章、喜多川忍 : pH のトレーサビリティ体系にかかわる一次標準の設定及び維持管理、化学技術研究所報告、87(9)(1992)

7. 著者略歴

- 1969年4月 通商産業省工業技術院東京工業試験所入所
- 1972年10月 (～73年9月)
- 米国国立標準技術研究所 (現在のNIST) 客員研究員
- 1983年10月 通商産業省工業技術院化学技術研究所分析化学部第3課長
- 1992年1月 同上 化学技術研究所 化学標準部長
- 1994年4月 同上 物質工学工業技術研究所 次長
- 1997年7月 同上 物質工学工業技術研究所 所長
- 2001年3月 退官
- 2001年4月～7年4月 (財) 環境地質化学研究所 所長
- 2001年4月～14年3月 (独) 産業技術総合研究所
- 計測標準研究部門 研究顧問
- 1998年「標準物質に関する研究」により (社) 日本分析化学会技術功績賞
- 2012年 瑞宝中綬章
- その間1983年10月～1994年3月 化学技術研究所及び物質工学工業技術研究所において化学標準物質の開発研究に従事

受理日 : 2016年4月3日