

国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質を迅速に供給する新規校正システムの開発

(産総研) ^{わたなべ たくろう} 渡邊 卓朗

【1. 研究の背景・目的】

社会産業活動の広がりに応じて分析機器を用いた定量分析の需要、多種多様性が広まっている。分析機器の校正は、測定対象物質毎に標準物質を用いて行う。分析機器から得られた分析値(定量値)の信頼性を確保するためには、国際単位系(SI)にトレーサブルな標準物質を用いることが基本であり、ISO/IEC 17025 の認定要件として重要性が増している。定量分析に用いる標準物質には濃度値が付与されており、そのトレーサビリティは一般的に物質質量(単位:mol)と質量(単位:kg)、すなわち質量比混合法で担保する。物質質量のトレーサビリティを担保するためには、測定対象化合物毎の純度決定が必須である。しかしながら、SI にトレーサブルな標準物質はまだまだ十分な種類が供給されておらず、特に有機標準物質の迅速な供給は容易ではない。その理由として、①化合物の種類が多さ、②一斉分析法には多様な混合標準物質が必要、③濃度標準物質調製に関わる問題を解決しつつ SI へのトレーサビリティを確保するために多大な時間と費用が必要、④上位の標準物質との比較校正を行う場合には同じ物質同士の比較(1対1の校正)を要するという制限、等が挙げられる。そのため、より簡易かつ迅速に多種多様な有機混合標準物質に対して SI トレーサブルな特性値(濃度値)の値付けを行い、供給するシステム開発が必要とされたが、実用となる方法は提供されていなかった。本研究では SI にトレーサブルな有機混合標準物質を迅速に供給するシステムを開発する事を目的とした。

【2. 研究の詳細】

分析機器を用いた定量では、測定対象物質を含んだ標準試料を分析機器に導入して検量線を作成する。正確な定量値を得るには測定対象物質毎に標準物質が必要である。この理由は検出部からの応答の大きさが測定対象物質毎に異なるためである。この点に着目し、検出部からの応答を一定にする、すなわち、検出部で検出する化学種を一定にすることで必要となる標準物質の数を減らす、という発想に至った。これを具現化するため、有機化合物の定量分析で一般的に使用されている水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID)と二つの反応部を組み合わせた装置(ポストカラム反応 GC-FID 装置)を開発した。この装置では、導入した試料をカラムで分離後、酸化反応により二酸化炭素へ変換、続いて還元反応によりメタンへ変換し、FID でメタンとして検出する。検出器で検出する化学種はメタンなので、検出器の信号強度は試料に含まれる炭素の数に比例する。また、必要な標準物質も、化学反応によってメタンに変換できるものであれば、何でも利用可能である。この装置で描く検量線はメタン濃度を横軸にするので、測定対象物質に依存しない真の意味での検量線となる。SI トレーサブルな標準物質を用いることで、作成した検量線のトレーサビリティを確保することができる。この装置の反応効率を確認するには、以下の二点を確認する必要がある。①酸化反応の効率は、還元反応部をバイパスして FID でピークが出ないことで確認する。②作成した検量線の切片がゼロ近傍であることを確認する。ゼロ近傍でない場合には、標準物質の濃度値の見積もりや標準物質の調製を間違えている若しくは還元反応部の損傷の証拠となる。この装置を用いる新規校正システムによる値付け(校正)方法は、混合した溶液・ガスを調製後に値付けできるので、従来問題となっていた対象成分の純度評価が困難な物質や、秤量が難しい物質にも値付けが可能である。このように、新たに開発した装置で SI にトレーサブルな標準物質を用いて検量線を得て検量線作成に用いた成分と異なる成分へ迅速に値付けし、トレーサビリティを確保する校正方法は世界初であり、標準物質供給を加速する革新的な校正システムである。適用可能な試料としては液体、気体を問わず、GC-FID で分離・定量できる成分である。現在、反応系の制限から対象となる化学種は C、H、O で構成される化合物(C_xH_yO_z)に限定されるが、GC の分離特性を活かして、広範な分野の標準物質の値付けに利用できる。これらの標準物質の整備コストの低減化も充分期待できる。本校正システムにより値付けした標準物質で検量線を作成し別の混合液、混合ガスに値付けすると更にトレーサビリティが確保されたものを増やす事が可能となる。

【3. 研究の成果】

世界で初めて、簡易かつ迅速に多種多様な有機混合標準物質に対して SI トレーサブルな濃度値の値付け(校正)を行い供給する新規校正システムを開発した。本校正システムは、標準液と標準ガスの両方に適用できる。この新規校正システムの実用化を目的とした共同研究を株式会社堀場エステックと行い、その成果としてこの校正システムを具現化する装置が発売された。本装置を用いることで、ユーザー自身が分析目的に応じて校正により SI トレーサビリティを確保し、必要な標準物質を拡張することが可能となった。今後は、本校正システムを用いた校正サービスを立ち上げるとともに、他国の計量機関に紹介して国際標準化を目指していきたい。

【謝辞】

本研究を進めることができ、またガスクロマトグラフィー研究懇談会より先端分析技術賞に推薦いただき、受賞の栄誉を賜りましたのは、多くの方々から応援を頂いたお陰です。特に、保母敏行先生(東京都立大学名誉教授)、角田欣一先生(群馬大学教授)、前田恒昭博士(ガスクロマトグラフィー研究懇談会委員長、産総研)、千葉光一博士(産総研旧計測標準研究部門長、現：関西学院大学教授)、加藤健次博士(産総研)、高津章子博士(産総研)には多大なご指導を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また、株式会社堀場エステックの皆様、産総研旧計測標準研究部門ガス標準研究室の皆様、その他多くの皆様のご支援とご協力に対してこの場を借りて謝意を表します。