

ストイキオメトリックスタンダードの純度測定法と供給に関する調査研究

朝海敏昭*

(平成22年4月30日受理)

A survey on purity determination methods and supply schemes for stoichiometric standards

Toshiaki ASAKAI

1. はじめに

知的基盤の整備及び技術的な情報の蓄積の重要性は、近年の研究開発の発展とともに急速に増してきている。特に、ISO/IEC 17025:2005（試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項）¹⁾に基づく品質システムや国際相互承認が普及し、標準物質のSIへのトレーサビリティやISOガイドへの整合性が重要になってきている。測定に用いられる標準物質や計測機器が国家または国際標準にトレーサブルであることが要求されている。

JCSS (Japan Calibration Service System) は、国家または国際標準へトレーサブルな標準を供給するシステムであり^{2)~4)}、標準物質供給の面でも重要な役割を担っている。計量法上の標準物質は、「物象の状態の量の特定の値が付された物質で、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」と定義されている。物象の状態の量とは、濃度及び熱量を指しており、濃度には、pH標準液⁵⁾、金属標準液^{6)~10)}、非金属イオン標準液^{11), 12)}と、標準ガスが含まれている。固体マトリックス中の微量成分を認証した標準物質や固体の純物質の組成を認証した標準物質は、機器分析だけでなく基礎的な湿式分析にとって大変重要であるが、現時点ではJCSSで供給されていない。

NMIJ (計量標準総合センター) では、NMIJ 認証標準物質として高純度有機物質・無機物質、環境分析用標準物質など多種多様なニーズに即した認証標準物質を開発・供給している¹³⁾。また、産業構造審議会産業技術分科会・日本工業標準調査会合同会議による知的基盤整備特別委員会とりまとめ知的基盤整備目標（平成18年度

見直し）¹⁴⁾によれば、JCSSの多段階の校正体系に適さない物質や、その他ユーザーニーズに即した物質を含んだ全日本的な標準物質整備計画がとりまとめられており、2010年までに整備を予定している化学系標準物質は300物質を超えている。当該標準物質整備計画には、標準液や標準ガスだけでなく先端材料や環境分析用標準なども多く含まれているが、無機の高純度物質は、その種類においてユーザーニーズを満たしていない状態であり、かつ、SIへのトレーサビリティ、不確かさの観点からの研究が不十分な状況である。

そこで本調査研究では、高純度無機物質で企業・大学・試験所で広範に用いられているストイキオメトリックスタンダードに分類される物質について、国内の供給・利用状況、国際的な状況について調査した。また、これらの物質の純度を決定するために利用されている電量滴定法と、関連する研究を含めて調査したので、報告する。

2. ストイキオメトリックスタンダード

ストイキオメトリックスタンダード (Stoichiometric standards) は、強いて日本語に訳せば、化学量論の標準と言える。Stoichiometryは化学量論であり、化学組成と物理的性質との間の数量的関係を研究する学問である¹⁵⁾。ストイキオメトリックスタンダードは、その化学組成を決定した標準物質であり、その組成を元として他の物質の組成を反応に関係した比率で決定するものを指している。pH標準液、金属・非金属イオン標準液は、その純度または特性値を基準として機器の校正または検量線作成のために利用され、一度分析機器の強度に変換され、その機器を通じてトレーサビリティが確保される性質を持っている。それとは異なり、ストイキオメトリックス

* 計測標準研究部門 無機分析科 無機標準研究室

タンダードは、それそのものの物質と、未知の物質の物質の化学反応による比較によってその特性値が使われるものであって、世界的にも区別されている。

世界的に研究されているストイキオメトリックスタンダードと重複するカテゴリーの物質は、日本国内では容量分析用標準物質 (Reference materials for volumetric analysis) と呼ばれる。完全には一致していないが、容量分析用標準物質はその特性値を Stoichiometric な点で利用される Stoichiometric Standards である。容量分析用標準物質は、その言葉どおり容量分析に用いられる標準物質である。

容量分析は、化学量論に基づく反応を利用した滴定によって、標準物質の実効純度を基準に未知成分の定量を行う分析方法である¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。化学量論に従った反応とは、この場合は中和反応、酸化還元反応、錯形成反応、沈殿形成反応などのいわゆる滴定で利用される反応であり、実効純度とは、それ本来の原子数・分子数に関する純度ではなく、化学量論的な反応からみた純度である。例えば、中和反応の代表的な例として、塩酸と水酸化ナトリウムの中和滴定がある。塩酸の濃度が精確に決められているとすれば、塩酸が容量分析用標準物質であり、その濃度を基準に水酸化ナトリウムを滴定し、その濃度を決定する。この場合の塩酸の実効純度 (濃度) とは、塩酸が水酸化ナトリウムを中和するときの酸としての能力を指している。ストイキオメトリックスタンダードは、主に容量分析という目的に利用される標準物質であるので、特定の化合物としての実際の純度ではなく、反応に関する実効純度を決定する必要がある。

容量分析は、非常に古典的な分析手法であるが、最も基本的で最も精度が高い分析方法の一つであり、機器分析の発達した今日でも、環境分析、臨床試験、鉄鋼分析などの様々な分野で利用されている。この手法は、簡易で、迅速で、特別な機器を使用せずに 1×10^{-4} 以下の標準偏差を容易に実現可能で、主成分、微量成分の定量を問わず、世界中で長く利用され続けている分析法である。そのため、滴定に使われる標準物質は 1×10^{-4} かそれを下回る精確さが要求され、そのトレーサビリティが重要となる。

3. 日本におけるストイキオメトリックスタンダードの現状

日本では、ストイキオメトリックスタンダードや固体の高純度無機物質は、JCSS の供給スキームには含まれておらず、ユーザーが国家標準にトレーサブルな標準物質を得ることができない状態にある。また、知的基盤整

備目標においても、高純度無機物質はフタル酸水素カリウム、二クロム酸カリウム、三酸化二ひ素 (別名、酸化ひ素(III)、重ひ酸) しかなく、2009年1月の時点ではフタル酸水素カリウムのみがNMIJ 認証標準物質として供給されている (2010年4月現在、NMIJ による高純度無機物質の認証標準物質の開発は進み、NMIJ CRMとして6物質が供給済みか近いうちに供給開始を予定している)。本項では、日本のストイキオメトリックスタンダード、すなわち容量分析用標準物質とJIS (Japanese Industrial Standard, 日本工業規格) の役割、利用状況と関連規格について記述する。

3.1 日本工業規格と試薬

日本において、容量分析用標準物質の純度決定と供給、規定液 (容量分析に用いられる濃度が決定された標準液) の体系は、JIS が古くから重要な役割を果たしている。

JIS は、工業標準化法 (初版は1949年) に基づき、産業活動における標準化を目的とした国家規格である¹⁹⁾。2010年3月の時点で10,202規格が制定されており、そのうち1700強の規格が化学のカテゴリーに属している²⁰⁾。化学のカテゴリーのJISのうち、試薬に関するJISは496規格ある。JIS K 8001:2009 (試薬試験方法通則)、JIS K 8007:1992 (高純度試薬試験方法通則)、JIS K 8008:1992 (生化学試薬通則) の試験方法通則と、493の試薬規格からなる²⁰⁾⁻²³⁾。試薬JISは、可能な限りISO 6353^{24), 25)}に準拠するよう改訂作業が行われている。また、トレーサビリティの確立した標準物質の利用 (たとえばJCSSの標準物質) に関しても積極的に書き込む姿勢である。容量分析に関しては、JIS K 8001に規定液の試験法が記載されている。

3.2 容量分析用標準物質

日本のストイキオメトリックスタンダードと考えられる容量分析用標準物質は、JIS K 8005:2006 (容量分析用標準物質)²⁶⁾ に11物質規定されている。表1に11種類の容量分析用標準物質と純度規格値及び乾燥方法について示した。乾燥後にはシリカゲルデシケーターで30分～60分放冷する必要がある。標準物質に値付けされた実効純度値は、使用方法に規定した乾燥方法によって実現されるものである。

日本における容量分析用標準物質の研究開発は1930年代にさかのぼる。1931年、通商産業省工業技術院大阪工業試験所 (現在の独立行政法人産業技術総合研究所) が、これらの純物質の合成・精製方法、容量分析の

表1 JIS K 8005に規定される容量分析用標準物質

容量分析用標準物質	純度規格値	乾燥方法
亜鉛 Zn	99.99 %以上 (質量分率%)	塩酸(1+3)、水、エタノール(99.5)及びジエチルエーテルで順次洗った後、直ちに減圧デシケーターに入れて、デシケーター内圧 2.0 kPa 以下で数分保った後、減圧下で約 12 時間保つ。
アミド硫酸 HOSO ₂ NH ₂	99.90 %以上 (質量分率%)	めのう乳鉢で軽く砕いた後、減圧デシケーターに入れ、デシケーター内圧 2.0 kPa 以下で約 48 時間保つ。
塩化ナトリウム NaCl	99.98 %以上 (質量分率%)	600 °Cで約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。
酸化ひ素(III) As ₂ O ₃	99.95 %以上 (質量分率%)	105 °Cで約 2 時間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。
しゅう酸ナトリウム NaOCOCOO ₂ Na	99.95 %以上 (質量分率%)	200 °Cで約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。
炭酸ナトリウム Na ₂ CO ₃	99.97 %以上 (質量分率%)	600±10 °Cで約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。
銅 Cu	99.98 %以上 (質量分率%)	塩酸(1+3)、水、エタノール(99.5)及びジエチルエーテルで順次洗った後、直ちに減圧デシケーターに入れて、デシケーター内圧 2.0 kPa 以下で数分保った後、減圧下で約 12 時間保つ。
ニクロム酸カリウム K ₂ Cr ₂ O ₇	99.98 %以上 (質量分率%)	めのう乳鉢で軽く砕いたものを 150 °Cで約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。
フタル酸水素カリウム CaH ₄ (COOK)(COOH)	99.95-100.05 % 以上 (質量分率%)	めのう乳鉢で軽く砕いたものを 120 °Cで約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。
ふっ化ナトリウム NaF	99.90 %以上 (質量分率%)	500 °Cで約 60 分間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。
よう素酸カリウム KIO ₃	99.95 %以上 (質量分率%)	めのう乳鉢で軽く砕いたものを 130 °Cで約 2 時間加熱した後、デシケーターに入れて放冷する。

表2 JIS K 8005改訂履歴

版数	発行日	タイトル及び詳細
第1版	1951年6月26日	標準試薬(Primary Standards) 11種類の標準試薬、アミド硫酸、酸化ひ素(III)、銅、ニクロム酸カリウム、フタル酸水素カリウム、よう素酸カリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、しゅう酸ナトリウム、スルファニルアミド、亜鉛が規定された。純度試験法は差数法。
第2版	1966年2月1日	容量分析用標準試薬(Primary Standard Substances for Volumetric Determination) 第1版と比べ、ふっ化ナトリウムが追加、スルファニルアミド及びフタル酸水素カリウムが削除された。純度試験法に基準物質との比較法を採用した。
第3版	1986年2月1日	容量分析用標準試薬(Standard Substances for Volumetric Analysis) フタル酸水素カリウムが再度追加され、使用する分析機器を変更。
第4版	1992年8月1日	容量分析用標準物質(Reference materials for volumetric analysis) 試薬の不純物分析に原子吸光分析法が採用された。
第5版	1999年12月20日	容量分析用標準物質(Reference materials for volumetric analysis) 軽微な改訂。
第6版	2006年3月25日	容量分析用標準物質(Reference materials for volumetric analysis) 酸化ひ素(III)純度規格値及び定義の改訂。

標準としての純度の研究を開始した。標準物質の重要性和規格化の必要性から、JIS K 8005:1951の初版「標準試薬 (Primary Standards)」²⁷⁾ が1951年6月26日に発行された。一部物質が現在と異なるが、1951年当時から11種類の標準物質が設定されている。JIS K 8005の改訂履歴について表2に示した。純度規格値は、当時のJIS特級試薬以上の純度とし、乾燥したものは99.95 %以上、100

℃以下の乾燥条件を選択した試薬については、99.90 %以上、小数点以下2けたを明記、としている。また、フタル酸水素カリウム、亜ヒ酸（三酸化二ひ素、酸化ひ素(III)）、重クロム酸カリウム（ニクロム酸カリウム）及びスルファニルアミドは、日本薬局方の標定用として当該規格に含んでいるという²⁸⁾。標準試薬の純度の決定には、差数法が用いられた。差数法とは、主成分以外の主な不純物を定量し、100 %から差し引いて純度値を決定する方法である。第2版では、試薬の入れ替えと乾燥条件の改定が行われている。特に、純度試験が差数法ではなく、基準物質（純度の基準となるもの）との比較によって決定されるようになり（亜鉛、銅及びふっ化ナトリウムを除く）、質量で滴定量を決めることができる質量ビュレット（内部に滴定用溶液を入れた状態で質量を秤量できるガラス製のビュレット）が採用されている。現行の第6版（2006年3月25日発行）でも、容量分析用標準物質は基準物質との比較法によって純度値を決定するものとされている（亜鉛、銅及びふっ化ナトリウムを除く）。

3.3 容量分析用標準物質の関連規格と利用状況

日本工業標準調査会によって運用されるJISデータベース²⁰⁾によると、JIS K 8005は、2010年4月現在、204のJISから引用されている。そのうち、JIS K 8001:2009(試薬試験方法通則)は、一般的な湿式分析を知る上でも、日本における滴定体系を知る上でも重要な規格である。容量分析用標準物質11種類のうち銅及び三酸化二ひ素を除く9物質は、JIS K 8001に、その標準物質を利用して調製する規定液が規定されている。その滴定体系について表3に示した。亜鉛は溶解することによって亜鉛溶液とし、亜鉛溶液は滴定することによってEDTA（エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム）溶液の標定の基準として用いられ、EDTA溶液は、塩化マグネシウム溶液などの標定に用いられている（標定とは、滴定で用いる規定液の濃度を、容量分析用標準物質などを用いて精確に決める操作を言う。）。アミド硫酸は水酸化ナトリウム溶液の標定の基準として、炭酸ナトリウムは塩酸や硫酸の標定の基準として用いられている。なお、銅及び三酸化二ひ素についてはJIS K 8001には記述されていない。また、JIS K 8001自体も644のJISに引用され、その利用範囲は非常に広い。

JISは、19の部門に分かれて構成されている（A, B, C, D, E, F, G, H, K, L, M, P, Q, R, S, T, W, X及びZ）。2010年4月現在、JIS K 8005が引用されているJISは次のとおり。A土木及び建築（4規格）、B一般機械（1規格）、C電子機器及び電気機械（1規格）、G鉄鋼（11規格）、H非鉄

表3 JIS K 8001における滴定体系

容量分析用標準物質	滴定用溶液
亜鉛	→ 亜鉛溶液(0.01, 0.05, 0.1 mol/L)
	→ エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム溶液(0.01, 0.05, 0.1 mol/L)
	→ 塩化マグネシウム溶液(0.05 mol/L)
	→ 酢酸亜鉛溶液(0.01 mol/L)
	→ 硝酸鉛溶液(0.01, 0.05 mol/L)
	→ 硝酸ビスマス溶液(0.01 mol/L)
アミド硫酸	→ 亜硝酸ナトリウム溶液(0.5 mol/L)
	→ ナトリウムメトキシド・ベンゼン溶液(0.1 mol/L)
	→ 水酸化ナトリウム溶液(0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 mol/L)
	→ 酢酸(1 mol/L)
塩化ナトリウム	→ 硝酸銀溶液(0.1 mol/L)
	→ チオシアン酸アンモニウム溶液(0.1 mol/L)
しゅう酸ナトリウム	→ しゅう酸ナトリウム溶液(0.05 mol/L)
	→ 過マンガン酸カリウム溶液(0.02 mol/L)
	→ しゅう酸溶液(0.01 mol/L)
炭酸ナトリウム	→ 塩酸(0.02, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mol/L)
	→ 塩酸(メタノール溶液)(0.5 mol/L)
	→ 硫酸(0.05, 0.1, 0.5 mol/L)
	→ ニクロム酸カリウム溶液(1/60 mol/L)
ニクロム酸カリウム	→ 硝酸アンモニウム鉄(II)溶液(0.1 mol/L)
	→ 硝酸二アンモニウムセリウム(IV)溶液(0.1 mol/L)
フタル酸水素カリウム	→ 過塩素酸(酢酸溶媒)(0.1 mol/L)
	→ 酢酸ナトリウム溶液(酢酸溶媒)(0.1 mol/L)
ふっ化ナトリウム	→ 硝酸トリウム溶液(0.025 mol/L)
よう素酸カリウム	→ よう素酸カリウム溶液(0.05 mol/L)
	→ チオ硫酸ナトリウム溶液(0.01, 0.1, 0.5 mol/L)
	→ 臭素溶液(0.05, 0.25 mol/L)
	→ よう素溶液(0.05 mol/L)
	→ 硫酸アンモニウム鉄(III)溶液(0.1 mol/L)

金属（29規格）、K化学（113規格）、M鉍山（16規格）、Pパルプ及び紙（1規格）、R窯業（18規格）、S日用品（1規格）、Zその他（9規格）である。容量分析用標準物質は、本来は滴定用以外の用途を想定していないはずであるが、これらの物質は高純度で純度が決定されているため、滴定用以外にも幅広く利用されている。例えば、JIS K 0101:1998（工業用水試験方法）²⁹⁾ では、全有機炭素(TOC)の炭素の標準としてフタル酸水素カリウムを、酸素消費量（COD）では、ニクロム酸カリウムやしゅう酸ナトリウムをその基準として利用している。例えば日本薬局方でも規定液の調製と容量分析用標準物質の試験法が記載されており、JIS以外の規格でも広く利用されている。

ユーザーが固体の容量分析用標準物質を溶解させ精確に標定する手間を省くために、国内外のメーカーからあらかじめ濃度が決められた規定液が販売されている。例えば、関東化学株式会社、純正化学株式会社や和光純薬工業株式会社が規定液を販売している。特に、関東化学株式会社と和光純薬工業株式会社は、一部の規定液についてISO/IEC 17025（試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項）に基づく認定を、財団法人日本適合性認定協会（JAB）や日本化学試験所認定機構（JCLA）か

ら取得している。表4は、関東化学株式会社及び和光純薬工業株式会社から販売されている規定液の一覧である。両者が同種のを販売している場合も、片方のみが販売している場合もあるが、40種類以上の規定液が130濃度水準で販売され、広くユーザーに利用されている³⁰⁾⁻³³⁾。

以上のように、古くからJISを中心として標準物質と滴定体系が構築されており、このシステムは大変大きな成功を収めていると考えられる。JIS K 8005に規定した

表4 関東化学株式会社及び和光純薬工業株式会社から販売される規定液

規定液
酢酸
アミド硫酸溶液
アンモニア溶液
硫酸アンモニウム鉄(II)溶液
チオシアン酸アンモニウム溶液
酢酸バリウム溶液
臭素溶液
硫酸セリウム(IV)溶液
硫酸四アンモニウムセリウム(IV)溶液
エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液
塩酸
よう素溶液
塩化マグネシウム溶液
硝酸水銀(II)溶液
硝酸
しゅう酸溶液
りん酸
臭素酸カリウム溶液
塩化カリウム溶液
クロム酸カリウム溶液
ニクロム酸カリウム溶液
水酸化カリウム溶液
よう素酸カリウム溶液
よう化カリウム溶液
過マンガン酸カリウム溶液
硫酸カリウム溶液
チオシアン酸カリウム溶液
硝酸銀溶液
炭酸ナトリウム溶液
塩化ナトリウム溶液
炭酸水素ナトリウム溶液
水酸化ナトリウム溶液
亜硝酸ナトリウム溶液
しゅう酸ナトリウム溶液
チオシアン酸ナトリウム溶液
チオ硫酸ナトリウム溶液
硫酸
TISAB 溶液
亜鉛溶液
酢酸亜鉛溶液
塩化亜鉛溶液
硫酸亜鉛溶液

純度の規格値は、可能な限り高純度な値を規定しているため、精製技術の向上と維持にも役割を果たしている。また、認定システムやトレーサビリティの概念のない時代でも、規格化することによって、操作手順が定型化・明確化され、擬似的なトレーサビリティや品質システムの役割を古くからJISが担っていたとも言える。国家規格に標準物質を規定することに対する賛否はあれども、規格が制定され引用される形を通じて、分析の信頼性確保が広範囲に実現していると言える。しかし、現行JISでは国際的な整合性やトレーサビリティが不明瞭な状態である。そのため、今までのJISの役割を十分理解した上で、認定の活用、明確なトレーサビリティの確立が必要である。

3.4 JIS K 8005における試験法

JIS K 8005の純度試験は、差数法、電解重量法、重量法、滴定法が採用されている。11種類の容量分析用標準物質の純度試験法について述べる。

3.4.1 亜鉛（差数法）

亜鉛はEDTA溶液の基準として用いられ、その純度試験法は差数法による。銅、カドミウム、すず、鉛及び鉄の5成分を定量し、それらの総和を100 %から差し引いた値を純度とすることになっている。試験法は原子吸光法または誘導結合プラズマ発光分光分析法による機器分析であり、検量線用標準液は可能な限りトレーサビリティが保証された標準物質を用いるとしている。それぞれの不純物試験法はJISに規定される公定法である。なお、第1版のJISでは、分析対象はひ素（As）を加えた6成分であった。

差数法によって純度を決定するには、大きな問題がある。それは、完全な純度を算出し完全な不確かさを記述するためには、原理的にすべての不純物、例えば元素周期表に載っている全元素を定量し、その不確かさを評価し、主成分である亜鉛の純度を算出しなくてはならない。これを機器分析で行う場合、亜鉛以外のすべての標準液を用意して定量を行う必要があり、検出限界・定量限界の扱いを検討し、かつ、不安定な核種やガス成分（酸素や窒素、不活性ガス）も定量しなくてはならない。実際に認証標準物質とするには、GD-MS（Glow Discharge Mass Spectrometry, グロー放電質量分析法）などを用いて、多数の成分を半定量しスクリーニングした上で、必要な精確さを考慮して定量する成分を絞ることが現実的である。

3.4.2 銅（電解重量法）

銅の試験は、不純物試験と純度試験に分かれる。銀、鉛、ひ素、アンチモン、ビスマス、硫黄、鉄、ニッケルの不純物分析は、機器分析または湿式分析により規格値を満たしていることを確認し、主成分である銅は、電解重量法を用いる。ここで用いられる電解重量法は、銅を硝酸硫酸混液に溶かし水を加えた後、白金電極を用いて一定の強さの電流を通じて電解し、電着銅の質量をはかることによって行う。電着前後の白金電極の質量を測定することによって、溶液内に溶けていた銅の量を質量として知ることが可能で、質量のみで他の標準物質を用いずに銅を定量することができる。なお、電解残液については、原子吸光法によって残留している銅の質量を求め、電着銅の量を補正し純度を求める必要があり、この時には銅の標準液を必要とする。残液中の銅は微量であるから、最終的な銅の不確かさへの標準液の不確かさの寄与は小さい。

電解法は、粗銅の電解精錬としても活用されている。しかし、次のような点を電解重量法では考慮する必要がある。硝酸、硫酸の混酸によって溶解された高純度銅を電解したとき、陰極では、銅(II)が電解還元されて銅になり電着する。しかし、銅と共に陰極には、ビスマス、アンチモン、ひ素、銀、すずなどの金属が電着するとされる^{34), 35)}。高純度銅であっても、これらの不純物の定量を行い補正する必要があるため、電解重量法を絶対法として単純に適用すると、思わぬバイアスを生んでしまうことがある。なお、JISに規定される銅は、現在は滴定用標準として利用されていないため、本調査研究では割愛する。

3.4.3 ふっ化ナトリウム（重量法）

ふっ化ナトリウムに硫酸を加えて加熱し、硫酸ナトリウムに変えて質量をはかり、反応前後の質量差から純度を算出する（重量法）。ふっ化ナトリウムで硫酸と反応するのはナトリウムであり、当該手法によって算出される純度はふっ化ナトリウムのナトリウムの量となる。しかし、ふっ化ナトリウムは、ふっ化物イオンの標準とすることが多いため、利用法との整合性がとれていない状況である。ふっ化カルシウムやふっ化リチウムの沈殿生成を用いてふっ化物イオンを定量できる可能性はある。日置らは、ふっ化塩化鉛(II)の沈殿生成反応を利用して、0.05 %の標準偏差でふっ化物イオンが定量できることを報告している³⁶⁾。

なお、JISに規定されるふっ化ナトリウムは、硝酸トリウムの基準として記述されているが、硝酸トリウムは

核燃料物質であるので、この用途では利用されていないと考えられる。

3.4.4 基準物質との比較による試験（滴定法）

亜鉛、銅及びふっ化ナトリウム以外の9種類の容量分析用標準物質は、容量分析用基準物質との比較試験によって決めることとなっている。アミド硫酸の例では、基準のアミド硫酸と試料のアミド硫酸を、それぞれ水酸化ナトリウム溶液で滴定（質量ビュレットを使った重量滴定）して実効純度を比較する。当該反応は中和反応であるため、反応の終点決定は複合ガラス電極を備えたpH計を使い、変曲点を終点とする。当該滴定は基準物質と試料を複数回交互に行う比較試験であるため、測定に伴う多くのバイアス要因はキャンセルされ、高精度な比較試験が可能である。しかし、基準物質の実効純度を別の方法で決定する必要がある。そこで、当該基準物質の実効純度試験法を中心に調査し、技術的な背景と対策について5章以降にまとめた。

4. 国際情勢

4.1 海外の規格と滴定体系

容量分析用標準物質に相当するISOが存在せず、これらの標準物質をJISのような国家規格で扱っている例は海外では少ない。数少ない例として、中国では、中国国家標準としてストイキオメトリックスタンダードを扱っている。中国国家標準は、Guojia Biazhun（「国家標準」の中国語の発音）の頭文字をとってGB規格と略されることも多い。GB規格では、6つの一次標準、フタル酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、二クロム酸カリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、EDTAが国家規格として発行されている^{37)~42)}。

アメリカにおいても容量分析用標準物質またはストイ

表5 Merck KGaAが販売するCertiPUR® reference materials in volumetric analysis

滴定の種類	CertiPUR®二次標準
アルカリ滴定	フタル酸水素カリウム 安息香酸
酸化還元滴定	硫酸エチレンジアミンアンモニウム鉄(II) 二クロム酸カリウム しゅう酸二ナトリウム
よう素滴定	よう素酸カリウム
酸滴定	炭酸ナトリウム トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン
銀滴定	塩化ナトリウム
錯滴定	亜鉛 炭酸カルシウム

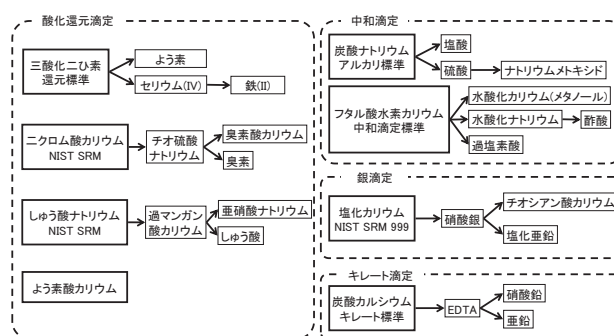


図1 ACS-Specifications Reagent Chemicalsにおける滴定体系

キオメトリックスタンダードに関する明確な国家規格は存在しない。しかし、American Chemical Societyが発行する「ACS-Specifications Reagent Chemicals」⁴³⁾には、各種試験法とともに滴定に関する試験法が規定されている。図1は、ACSにおける滴定の体系を書き表したものである。例えば、酸化還元滴定では、三酸化二ひ素はよう素溶液やセリウム(IV)溶液の標定の基準で、セリウム(IV)溶液は鉄(II)溶液の標定の基準となっている。基準としてNISTのSRMを直接指定している部分もあるが、基準が明確でない物質もある。

海外のメーカーから販売される滴定用標準物質の例として、Merck KGaA（ドイツ）が販売するCertiPUR® reference material in volumetric analysisを表5にあげておく^{44), 45)}。また、同時に40種類近くの規定液も販売している。Merck KGaAが販売するCertiPUR®は、すべてNISTのSRMにトレーサブルな二次標準と表明されている。一次標準は価格が高く、全世界で考えても種類も少ない。特に毒劇物の輸出入は手続きが煩雑で納期もかかる。また、突然の品切れによる供給不安もある。そのため、試薬メーカーが高い技術でNISTにトレーサブルな二次標準を安定的に安価に販売していることはユーザーにとって大変都合が良いと言える。

トレーサビリティ体系の提案と議論では、Valid Analytical Measurement (VAM) bulletinとKingのレビューがある^{46)~48)}。これは、高純度銀を基準（ultimate high purity silver）とし、その純度を基準に多くの滴定用物質の純度決定を行うスキームである。この体系は、The Analytical Chemists' Committee of Imperial Chemical Industries Limitedによって採用されているスキームを基礎とするものである⁴⁹⁾。例えば、銀を基準に塩化ナトリウムや塩酸の純度・濃度を決め、水酸化ナトリウム溶液、炭酸ナトリウム溶液などを標定する。これによって28物質以上の滴定用標準の値付けとトレーサビリティを確立できる。商用では、99.999 %、99.9995 %の銀の購入

が可能である。しかし、VAMでも指摘されているように、銀の純度は差数法で決めることが一般的であるため、差数法本来の問題を抱えている。Kingは、このスキームは明瞭で広範な物質をカバーしている点で良くできているが、銀から複数回の滴定によって濃度を決定する物質が多く不確かさが大きくなると指摘している。小さい不確かさを得るためには、複数の一次標準が必要となる。

4.2 海外の認証標準物質

海外のNMIから供給される主なストイキオメトリックスタンダードについて表6にまとめた^{50)~55)}。

BAMは、EMPAとの共同認証で試薬メーカーのFluka（フルカ）から供給している。例えば、三酸化二ひ素については、BAMは電量滴定法で、EMPAはNISTのSRMを基準とした容量分析によって測定している。EMPAの測定は、他の認証標準物質を基準とした二次標準の値付けであり、不確かさは大きくなる。BAMの認証方法である電量滴定法は、後に述べるように一次標準測定法の一つである。ISO Guide 34（General requirements for the competence of reference material producers、標準物質生産者の能力に関する一般要求事項）^{56), 57)}に書かれているように、それ単一の測定だけで標準物質を認証することも可能な信頼性の高い手法で測定精度も高い。なお、Sigma-Aldrich社によれば、EMPAは2004年に化学標準の活動を停止しているようである⁵⁸⁾。

中国NIMが供給する一次標準は、GB規格に一次標準として規定されている物質だけでなく、実際には他の高純度無機物質もストイキオメトリックスタンダードとして供給されているようである。例えば、しゅう酸ナトリウム、三酸化二ひ素、よう素酸カリウム、酸化亜鉛などがある。三酸化二ひ素は、認証書が中国語しか存在せず、標準物質番号に“E”が入っていることから、二次標準相当で、主に国内向けと考えられる。

NISTは、旋光度用標準をストイキオメトリックスタンダードに分類している。旋光度用標準としては、D-Glucose（Dextrose）及びSucroseが供給されており、純度が直接ある物理量（この場合は旋光度）と結びついているStoichiometricな標準と言える。なお、旋光度標準については、他の物質と用途が大きく異なるため、本調査研究では詳細は扱わない。NISTが供給するストイキオメトリックスタンダードのうち、しゅう酸ナトリウムはSRM（認証標準物質相当）からRM（標準物質相当）に変更されている。

SMUの炭酸ナトリウムは、2010年4月現在供給されていない。供給されていた炭酸ナトリウムの純度は、

SMU自身のアミド硫酸とフタル酸水素カリウムの二次標準であった。供給を停止した理由は分からないが、酸の滴定には、Tris（hydroxymethyl）aminomethane（トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン）が使える。

BAM/EMPA, KRISS, NIM, NIST, SMUの認証標準物質はそれぞれの機関から直接販売されており（一部はメーカー販売）、ユーザーは国家標準にトレーサブルなストイキオメトリックスタンダードを手に入れることができる。また、いくつかの試薬メーカーは、一次標準にトレーサブルな標準や規定液を自ら調製・値付けして販売している。日本においても、複数の認証標準物質を開発し、何らかのトレーサビリティシステムに基づいてユーザーに国内で供給することは、品質の高い分析データを定常的に得るためにも大変重要と考えられる。

4.3 国際比較の状況

BIPM（Bureau International des Poids et Mesures）が運用している基幹比較に関するデータベースKCDB（Key Comparison DataBase）⁵⁹⁾によれば、2010年4月現在、KCDBの物質量のカテゴリーの無機分野では27件（うち25件が結果を閲覧可能）、電気化学では17件（うち16件が結果を閲覧可能）が掲載されている。現在のところストイキオメトリックスタンダードに関係する高純度無機物質は電気化学のカテゴリーに含まれている。電気化学の分野では、17件中9件がpH標準液、3件が電気伝導度、4件が高純度無機物質、残り1件が塩酸である。

4件の高純度無機物質に関する国際比較は、CCQM-K34, CCQM-K34.1, CCQM-K34.2及びCCQM-K48である。CCQM-K34, CCQM-K34.1及びCCQM-K34.2は、高純度フタル酸水素カリウムに関する国際比較で、CCQM-K48は高純度塩化カリウムに関する国際比較である。CCQM-K34には、NMIJを含め7機関（BAM, KRISS, NIST, NMIJ, NRCCRM, SMU, UNIIM）が参加し、全機関が電量滴定法による測定を実施して、良好な結果を得ている。CCQM-K48にはNMIJも参加し、高い精確さで測定が行われている。過去に塩化ナトリウムやニクロム酸カリウムなどのパイロットスタディ（CCQM-P7）を実施したことがあるが、一般には開示されていない。なお、高純度フタル酸水素カリウムは、中和滴定用の基準やpH標準液の原料として利用されることが多く、塩化カリウムは、CCQM-K36.1やCCQM-K36.a（電気伝導度の測定）の対象物質とされているように、電気伝導度標準液の原料として利用されている。

各国で実際に供給されている標準物質の種類と、実際

表6 各国NMIが供給するストイキオメトリックスタンダードに分類される標準物質の乾燥条件及び関連情報

	BAM/EMPA	NIM(NRCCRM)	NIST	SMU
アミド硫酸	—	—	—	No. A0108604 (60～65)℃で2時間乾燥, 最小使用量0.5 g, 認証書発行 2004.8.5～有効期限 2008.8.4
安息香酸	フルカから販売されているが詳細不明	—	SRM 350b 室温 (22℃～23℃), 過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで24時間乾燥 (0.005%以下の質量変化), 最小使用量300 mg, 認証書発行 2005.12.16～有効期限 2015.7.1	—
EDTA	—	GBW 06102 室温, 飽和硝酸マグネシウムデシケーター (湿度56%)にて15日間乾燥, 最小使用量0.5 g 国家規格があるが詳細不明	—	—
塩化カリウム	BAM-Y010 (BAMによる認証) 500℃で5時間乾燥, 最小使用量0.1 g, 認証書発行 2004.9.15～有効期限 10年	—	SRM 999b 500℃で4時間乾燥後, 過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで保存, 使用前にKClの固まりを粉砕する, 最小使用量250 mg, 認証書発行 2006.3.23～有効期限 2015.8.1	供給されているが詳細不明
塩化ナトリウム	BAM-Y009 (BAMによる認証) 500℃で5時間乾燥, 最小使用量0.1 g, 認証書発行 2004.9.15～有効期限 10年	GBW 06103a 白金皿を使い (500±10)℃で6時間乾燥後, シリカゲル入りデシケーターで放冷, 最小使用量0.15 g, 認証書発行 1998.7～有効期限 2008.6 GBW 06108 (800±10)℃で6時間乾燥後, シリカゲル入りデシケーターで放冷, 最小使用量0.15 g	SRM 919b (臨床用標準) 110℃で3時間乾燥後, 過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで保存, 使用前に固まりを粉砕, 最小使用量170 mg, 認証書発行 2007.3.22～有効期限 2022.3.1	—
酸化亜鉛	—	—	—	—
三酸化二ひ素	U1-1102 110℃で12時間乾燥, 最小使用量175 mg, 認証書発行 2002.11.25～有効期限 2006.11.25	二次標準として供給, 加熱乾燥はせず, デシケーター内で複数日放置する	SRM 83d 110℃で12時間乾燥後, 過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで放冷, 認証書発行 1995.4.17～有効期限は発送後5年間 現在品切れ	供給されているが詳細不明
しゅう酸ナトリウム	フルカから販売されているが詳細不明	GBW 06107 (110±5)℃で2時間乾燥後, シリカゲル入りデシケーターで放冷, 最小使用量0.15 g	SRM 40h 105℃で2時間乾燥, 認証書発行 1992.5.19(1982.5.4の改訂) RM 8040 105℃で2時間乾燥, 認証書発行 2003.11.7～有効期限 2010.7.31	—
硝酸鉛(II) ショ糖	フルカから販売されているが詳細不明	— —	SRM 17e 保存環境 (20～25)℃, 多湿下でなければ未乾燥で使用, 認証書発行 2003.9.16～有効期限 2008.8.31 SRM 17f 認証書発行 2003/7/21, 詳細不明 現在品切れ	— —

炭酸カルシウム	フルカから販売されているが詳細不明		SRM 915b(臨床用標準) (200 ~ 210)℃で4時間乾燥後、過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで保存、最小使用量 150 mg、 認証書発行 2006.4.7 ~ 有効期限 2016.3.1	
炭酸ナトリウム	U8-1002 280℃で4時間乾燥、最小使用量 190 mg、 認証書発行 2002.10.9 ~ 有効期限 2006.10.9、 NIST SRM351の二次標準	GBW 06101a (270 ± 10)℃で4時間乾燥後、シリカゲル入りデシケーターで放冷、最小使用量 0.15 g、 認証書発行 1992.9 ~ 有効期限 2002.8	SRM 351a 白金または石英製皿を使い(275 ~ 280)℃で4時間乾燥後、過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで保存、最小使用量 270 mg、 認証書発行 2007.11.13 ~ 有効期限 2017.4.1	No. 298/99 パッチ 0593 粉砕後、白金皿を使い(270 ± 10)℃で2時間乾燥後、過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで放冷、最小使用量 1 g、 認証書発行 1999.12.6 ~ 有効期限 2003.6.11、 アミド硫酸(10-2-07)、 フタル酸水素カリウム(A02)の二次標準 現在供給停止
D-グルコース			SRM 917c 保存環境(20 ~ 25)℃、湿度 75 % 以下で未乾燥で使用(湿度 75 % 以上であれば、減圧 60℃で24時間乾燥)、 認証書発行 2009.6.30 ~ 有効期限 2014.3.1	
トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン			SRM 723d (22 ~ 23)℃の室温で過塩素酸マグネシウム入り減圧デシケーターで24時間乾燥、最小使用量 500 mg、 認証書発行 2009.2.27 ~ 有効期限 2011.3.1	供給されているが詳細不明
ニクロム酸カリウム	フルカから販売されているが詳細不明	GBW 06105 (130 ± 10)℃で6時間乾燥後、シリカゲル入りデシケーターで放冷、最小使用量 0.15 g	SRM 136f 110℃で2時間乾燥、 認証書発行 2008.4.10 ~ 有効期限 2023.2.1	No. 296/99 (120 ± 5)℃で乾燥、 認証書発行 1999.12.6 ~ 有効期限 2004.7.6
フタル酸水素カリウム	U2-1102 120℃で3時間乾燥、最小使用量 175 mg、 認証書発行 2002.11.12 ~ 有効期限 2006.11.12	GBW 06106a (118 ± 2)℃で2時間乾燥後、シリカゲル入りデシケーターで放冷、最小使用量 0.5 g、 認証書発行 1999.3 ~ 有効期限 2009.2	SRM 84L 粉砕後(grind)、120℃で2時間乾燥後、過塩素酸マグネシウム入りデシケーターで保存、最小使用量 300 mg、 認証書発行 2010.2.1 ~ 有効期限 2024.4.1	No. 294/99 0.1 mm 以下まで粉砕後、(120 ± 2)℃で2時間乾燥(126℃以上は分解する)、 最小使用量 0.5 g、 認証書発行 1999.12.6 ~ 有効期限 2002.12.18
ほう酸			SRM 951(Assay and Isotopic) 乾燥の指示なし 認証書発行日 1999.11.2 SRM 951a(Isotopic Standard) 酸としての認証値なし	
よう素酸カリウム		GBW 06110 (105 ~ 110)℃で2時間乾燥後、シリカゲル入りデシケーターで放冷、最小使用量 0.15 g		

BAM: Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany
EMPA: Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Swiss
KRISS: Korea Research Institute of Standards and Science, Republic of Korea
NIM (NRCRM): National Institute of Metrology (National Research Center for CRMs), China
NIST: National Institute of Standards and Technology, USA
SMU: Slovak Institute of Metrology, Slovakia

に実施されている国際比較の数を比べると、国際比較の実施が不十分と言える。多くの標準物質が一次標準測定法によって純度決定されているとはいえ、未知のバイアス要因によるかたよりが存在しないとは言えない。国際的な分析データの整合性のためにも、多くの国際比較の実施が望まれる状況である。

5. 一次標準測定法と電量滴定法

滴定に利用される高純度無機物質の実効純度を決定するためには何らかの基準が必要となる。例えば、酸としての塩酸の濃度を決定するためには、塩基としての純度（濃度）が決定された水酸化ナトリウム溶液などで滴定する必要がある。しかし、水酸化ナトリウム溶液の塩基としての純度は他の酸によって決定するしかなく、SIにトレーサブルな純度の決定には、何らかの絶対的な基準を必要とする。

一次標準測定法は、化学標準のトレーサビリティ確立において重要な役割を果たしている。物質質量諮問委員会（CCQM, Comité Consultatif pour la Quantité de Matière – métrologie en chimie）は、1995年の第1回会議において、一次標準測定法について次のように述べている。「一次標準測定法とは、一次標準測定法は最高の質を有し、その操作が完全に記述され理解され、かつ不確かさがSI単位を用いて完全に記述される方法で、その量についての他の標準を参照せずに測定結果を標準として使用できる方法。その可能性のある手法として、重量法、電量分析法、同位体希釈質量分析法、凝固点降下法、滴定法などがある。」^{60), 61)}。VIM 3rd edition (International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms) では、primary reference measurement procedureと呼んでいる手法に近い^{62), 63)}。

高純度無機物質の実効純度を決定するための手法で最も有用なのが電量分析法（Coulometry）である。電量分析法のうち、電量滴定法は、定電流によって電解発生した滴定剤を利用して滴定することによって目的の物質質量を決定する方法である。反応に関与した電気量を精確に計測することによって化学組成を絶対的に決定することが可能で、当該手法で必要な基準は電子の物質質量、実際にはファラデー定数である。反応に要した電気量を決めるためには、系に流れた電流と流れた時間を精確に決める必要があると同時に、反応終点も鋭敏に決める必要があり、電位差や電流などを利用した適切な反応終点検出法が必要である。電量滴定法はファラデーの法則を使って以下のように書ける。

$$P = \frac{I \times t}{\frac{m}{M} \times n \times F} \times 100 \quad (1)$$

P : 純度（質量分率, %）

I : 電流（A）

t : 時間（s）

m : 試料の採取量（g）

M : 式量（g mol⁻¹）

n : 当該物質1単位あたりで反応に関与する電子数（価数）

F : ファラデー定数（C mol⁻¹）

反応に関与した電気量（電流×時間、電気量 Q ）を、試料の採取量から計算した反応に関与することが期待される電気量で除算したものが試料の実効純度となる。試料の採取量、電流及び電流の印加時間を計測すれば、それ以外は事実上定数であるために実効純度が算出可能で、その実効純度はSIによって表現できる。

ファラデー定数を基準とした電量分析の研究は、1950年頃からアメリカとドイツにおいて始まった⁶⁴⁾。Lingane, Parsonsら、Pittsらは、ハロゲンイオンや酸化還元に関する物質の定量を報告している^{65)–67)}。1950年代に研究が報告された当時から、その測定の繰り返しは相対値1%以下であり、他の化学的手法と比べて電量滴定法は高精度であることが分かる。1959年、NBS（National Bureau of Standards、現在のNational Institute of Standards and Technology、NIST）のTaylorらは、酸塩基の標準物質の純度決定にはじめて電量滴定法を利用し、その繰り返し精度は相対値0.01%以下であった⁶⁸⁾。

1953年、Tutundžićは、分析化学の国際的な基準としてファラデー定数を採用することを提案した⁶⁹⁾。また、1976年、IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）は化学分析においてファラデー定数が国際基準として十分に精確なものであると報告している⁷⁰⁾。2006年CODATAにおけるファラデー定数は、96 485.339 9 (24) C/molであり（括弧内の数値は最終桁に対応する不確かさとされている）⁷¹⁾、その精確さは化学分析の基準として十分なものであると考えられる。日本では、吉森らが、信頼性の高い分析データを得るために標準物質の利用が重要であることを述べ⁷²⁾、1975年にファラデー定数を基準とした電量滴定法の優位性について紹介している⁷³⁾。

電量滴定は、天びん、定電流電源、標準抵抗、電位差計及び時間を計測するためのタイマ（カウンタ）を用いて容易に高い繰り返し性を実現することができる手法であるが、そこには未だ正確さに関する問題を残してい

る。電極反応が完全に100%の効率で進行しているのか、化学反応が化学量論的に100%進んでいるのか、電極反応、化学反応や試料そのものにバイアスを与える要因はないのかといった検討など、多くの検討項目がある。また、対応する国際比較も不足しており、不確かさの評価^{74), 75)}も不十分と言える。

6. 乾燥条件と純度測定法の各論

日本におけるストイキオメトリックスタンダードの研究は、高純度試薬の精製法の研究から始まった。JIS K 8005の初版「標準試薬 (Primary Standards)」が発行された1950年代から純度の基準となる標準物質という概念が発展してきたと考えられるが、当時の標準物質は高純度試薬という印象に近いものであったと考えられる。高純度であれば、極少数の不純物を定量するだけで、およそ100%の純度と考えられる標準物質として利用可能であったとも言える。副反応や均質性の面でも高純度物質は有利である。JIS K 8005の初版が発行された当時、標準物質として利用可能な無機物質に対して高純度化を目指して研究が行われ、評価され、JISや定量分析の基礎が形作られたと考えられる。

高純度物質を標準物質として利用する場合、表面に吸着した水分を除去し、均質性を向上させ、測定精度を向上させるために適切な乾燥と放冷が必要である。乾燥操作による脱水や物質の変化は滴定結果に大きく影響を与える。ストイキオメトリックスタンダードに関する乾燥条件の検討は、吉森のレビューが詳しい^{72), 76)}。表6には、各国NMIが供給する認証標準物質の現状について、乾燥条件と認証書に含まれているその他の有用な情報も含めて記載した。

本項では、各物質の背景と乾燥条件の研究について述べる。また、一次標準測定法である電量滴定法を中心とした純度決定法の研究についてまとめた。

6.1 亜鉛及び錯形成反応用標準

錯形成反応に用いられる物質は、その多くがEDTA (エチレンジアミン四酢酸) である。EDTAの標準は日本では亜鉛で、アメリカではNISTの炭酸カルシウムである (アメリカACS規格による)。中国NIMでは、直接EDTAを供給している。亜鉛の前処理としては特別なことは行わず、酸などで表面を溶解して清浄な表面を出して用いることが多い。EDTAの中国GB規格によれば、NIMのEDTAの乾燥条件は飽和硝酸マグネシウム入りのデシケーター (相対湿度56%) で平衡になるまで2週間放置で

ある。

亜鉛は、日本では差数法で純度を決定しているが、前述のとおり差数法本来の問題がある。近年、Suzukiらは、亜鉛、鉛、カドミウムの各溶液の濃度をEDTA溶液を使って比較測定し、それぞれの金属標準液の濃度の信頼性評価を行っている⁷⁷⁾。ユーザーが金属とEDTAの滴定を行う精度と、亜鉛自身の原子量の不確かさの大きさから考えて、Suzukiらの結果や現行のJCSSの金属標準液の不確かさは十分にキレート滴定のニーズを満たしていると考えられる。今後は、高純度金属の不純物分析技術を向上し、Suzukiらの方法を組み合わせて信頼性を確保していくことが現実的な選択と考えられる。

NIST SRM 915シリーズの炭酸カルシウムは、ストイキオメトリックスタンダードに分類されておらず臨床用であり、カルシウムの標準として使われる。アメリカACS規格では、EDTAの標準として直接SRM 915を指定しており、カルシウムを基準にEDTAの純度が決められる。SRM 915は、 CaCO_3 、Ca、 CO_3 の3つの質量分率について認証している。認証方法は、電量滴定法による炭酸イオンの定量 (塩酸を用いた逆滴定) と、重量法によるカルシウムの定量が主であり、不純物金属を機器分析で定量して補正している。重量法は、生成した硫酸カルシウムの質量を使っている。炭酸カルシウムは特別な有害性もなく融点も高いが、加熱すると分解して酸化カルシウムになる点は注意を要する。

続いてEDTAを電気化学的に直接扱った報告を数例示す。1956年にReilleyらは、水銀(II)・EDTAの還元によってEDTAを電気的に発生、間接的にカルシウム、銅、亜鉛、鉛イオンの定量を行っている⁷⁸⁾。金属イオンの定量結果は、実際に試料として採取した金属の質量と、EDTAを使った電量滴定の結果との差を報告している。その差は最大で3%であり、0.0%の結果もある。

1980年に田中らが電量滴定によるEDTAの定量を報告している⁷⁹⁾。作用電極はアマルガム化した亜鉛であり、対極は白金板である。電解液は0.5 mol/Lの酢酸緩衝液 (pH6.2) である。電解発生した亜鉛とEDTAとのキレート形成を利用してEDTAの純度を決定している。終点決定は、水銀でメッキした白金電極-飽和カロメル電極による電流測定である。また、田中らは、1984年から1989年にかけて、EDTAの定量の応用として、ガリウム(III)、インジウム(III)の定量、ヒ化ガリウムの研究を報告している⁸⁰⁾⁻⁸²⁾。

1989年には、中国GB規格に一次標準としてEDTAの測定方法が規定されている⁴¹⁾。測定方法は電量滴定である。作用電極はアマルガム化した亜鉛電極であり、対極

は白金電極である。支持電解質は塩化アンモニウム溶液 (53.49 g/1000 mL) で、pH7になるように水酸化ナトリウム溶液で調節してある。電解発生した亜鉛(II)イオンと試料のEDTAとのキレート形成反応を利用している。終点決定は、金アマルガムを指示電極、飽和カロメル電極を参照電極とした定電位電流法（異なる電極間の電位を一定に保ち、その電極間の電流を検出する方法）である。

いずれの方法にしても、何らかの錯形成反応用の標準物質が必要である。JISの滴定体系を活用するためには、亜鉛中の不純物測定を再検討し、多くの不純物について定量を行う必要がある。そして、Suzukiらの報告⁷⁷⁾のように妥当性確認を実施していくことが現実的である。不純物分析としては、GD-MS (Glow Discharge Mass Spectrometry), ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), ICP-MS (ICP-Mass Spectrometry) などの機器分析や、電気化学的分析法であるASV (Anodic Stripping Voltammetry) などが考えられる。

6.2 アミド硫酸

アミド硫酸は加熱によって分解する可能性が指摘されている。そのため、JISでは減圧デシケーターで48時間の乾燥を採用しており、アメリカACS規格では、硫酸入りデシケーターを採用している。SMUのアミド硫酸は、(50 ± 2) °Cまたは(60 ~ 65) °Cでの乾燥を指定している。アミド硫酸の特性については、Analytical Methods Committeeが概略をまとめている^{83), 84)}。Analytical Methods Committeeによれば、通常の大気中であれば、大きな吸湿性は確認されないという。また、固体のアミド硫酸について、空気中では100 °C、アルゴンガス中では130 °C程度で分解が認められるという。最終的には136 °Cを分解が加速する温度とし、五酸化二りんなどの乾燥剤を入れた減圧デシケーターによる乾燥が良いと結論づけている。

アミド硫酸を認証標準物質として供給しているNMIはスロバキアのSMUしか存在せず、その純度決定に関する研究報告は少ない。

1967年に吉森らの電量滴定法による報告がある⁸⁵⁾。また、アミド硫酸の単結晶を作成して純度評価を行っている⁸⁶⁾。飽和アミド硫酸溶液から一定温度で水分を蒸発させて結晶を作り、その純度を電量滴定によって決定している。単結晶の生成は、10 gまでの大結晶なら容易に得ることが可能で、十分に良く磨いた大結晶は99.95 % ~ 99.98 %の純度を報告している。

Notleyは、アミド硫酸溶液のpHをモニターすること

によって加水分解について考察している⁸⁷⁾。50 °Cから95 °Cまで温度を変化させたときの分解量を推定し、高温であるほど分解速度が高いことを報告している。

Hiokiらは、電量滴定法を用いてアミド硫酸溶液の安定性を評価している⁸⁸⁾。約0.046 mol/kg (4.5 gアミド硫酸/1 kg水)のアミド硫酸溶液は、一般的な試験室の条件 (20 °C ~ 30 °C) で20日を超えると徐々に分解が始まるとしている。また同時に、溶液測定における試料量の依存性と大気中の二酸化炭素の影響を検討している。測定した試料溶液の量を変化させることによって、試料の拡散と大気中の二酸化炭素の影響を検討し、その影響を補正して高い精度さを有した測定を実現した。

アミド硫酸は、精製時に硫酸イオンと水分を結晶内に含みやすく、製造時も試験室での利用時も積極的な加熱乾燥の方法が採れず、めのう乳鉢での粉碎時の圧力による温度変化で分解する不安もあるとされる。しかし、トレーサビリティ体系上、固体で強酸の化学物質を一次標準におくことは有用である。そのため、今後は±0.01 %以下の精度さを議論するための安定性や乾燥条件の研究が必要である。水分の測定法としてはカールフィッシャー滴定法が利用できる。乾燥過程における質量減量については、TG-DTA (Thermo Gravimetry-Differential Thermal Analysis) などが利用できる。しかし、カールフィッシャー滴定法やTG-DTAでは±0.01 %議論はできないので、より高精度な検討としては、各種乾燥条件における電量滴定法による純度測定が必要である。

6.3 炭酸ナトリウム

炭酸ナトリウムは、JIS K 8001:2009によれば、塩酸、硫酸の基準として用いられる塩基で、Analytical Methods Committeeは一次標準として推奨している^{84), 89)}。標準物質としては無水物が利用されており、吸湿性が高い。工業的にはソルベ法を用いて生産される。

1959年のTaylorらの電量滴定による報告⁶⁸⁾では、350 °C ~ 400 °Cで乾燥して0.01 %の標準偏差で測定している。しかし、アメリカのACS規格では、粉碎後の10 gを、270 °C ~ 300 °Cで恒量になるまで乾燥することになっている。200 °Cでも十分に乾燥する・しないという議論、完全な乾燥には高温 (600 °C等) が必要であるが、300 °C乾燥では1 %以上の誤差が生じるという説もあり、適切な乾燥条件には諸説ある。また、吸湿性が高く、放冷時に0.1 %近くの吸湿は避けられないという説もある。

1966年にCooperらは、電量滴定法を用いた逆滴定で高純度炭酸ナトリウムの純度を決定した⁹⁰⁾。塩基である炭酸ナトリウムを水素イオンを電解発生して中和する

と、二酸化炭素が発生して中和後のpHは7にはならず、滴定曲線も鋭敏とはならない。Cooperらは、水素イオンの電解発生を過剰量行い、炭酸ナトリウムの中和を完全を実施して、終点を越えたあとに溶液を煮沸して二酸化炭素を脱気し、続いて水酸化物イオンを電解発生して過剰量の酸を滴定する逆滴定を行った。

1967年の吉森らも水素イオンの電解発生で炭酸ナトリウムの定量を行った⁸⁵⁾。滴定曲線がより鋭敏な第1の終点（終点pHが約7～8）を終点として採用している。

1994年のNISTのPrattの報告では、自動化した電量滴定装置によって、28 ppmの標準偏差を達成している⁹¹⁾。測定方法は、あらかじめ電量滴定によって濃度を決定しておいた塩酸を炭酸ナトリウムに過剰量添加し、過剰の塩酸を電量滴定で滴定する逆滴定である。

測定法に関しては、多くの報告で電量中和滴定法を適用しており、おおよその原理は確立している。しかし、乾燥条件に諸説あり、高純度炭酸ナトリウムを対象とした精度の高い乾燥条件の検討はない。炭酸ナトリウム中の不純物や炭酸ナトリウムの分解に伴う滴定のバイアスが未知であるため、アミド硫酸と同様により詳細な検討が必要である。

6.4 フタル酸水素カリウム

フタル酸水素カリウムは、海外では中和滴定用標準として多くの国で中心的な役割を果たしている。JIS K 8005では、一時期削除された後に再登録されている。これは、1951年の日本薬局方第六改正で、薬局方が米国薬局方を基準としたために、酸の標準としてアミド硫酸ではなく、フタル酸水素カリウムが要求されるようになったことが関係しているという²⁸⁾。さて、乾燥条件に関しては、特に問題はないようである。ACS規格におけるフタル酸水素カリウムはNISTのSRMをそのまま引用しているために、乾燥や純度測定に関する規定がない。NIST SRM 84Lの乾燥条件は120℃で2時間乾燥であり、低温で表面の水分を除去する程度の乾燥条件と言える。各国NMIの乾燥条件もNISTとほぼ同様であるが、粉碎の有無に違いが見受けられる。フタル酸水素カリウムは結晶が大きいと、含有水を含んでいる可能性がある。そのため、完全な乾燥を実施するためには、使用前に粉碎する指示をすることが望ましい。しかし、ユーザーの利便性と、ユーザー毎の依存性を排除するために、粉碎をしないという選択肢もあり得る。

フタル酸水素カリウムは、NMIJ CRMも供給済みであり、その純度決定法については確立しているものと考えられる。文献としては、1959年にNISTのTaylorら⁶⁸⁾、

1965年にEckfeldtら⁹²⁾、1967年に吉森ら⁸⁵⁾、1969年にKnoeckら⁹³⁾、1985年にTangら⁹⁴⁾、1988年にBreitenbachら⁹⁵⁾、1994年に日置ら⁸⁸⁾などがある。

また、近年に行われた国際比較（CCQM-K34）によれば、電量滴定法によるフタル酸水素カリウムの測定は、CCQMの参加国内で良好な結果を残している。電量滴定法の結果には未知のバイアス要因が含まれることがあるため、国際比較の開催は重要である。

6.5 三酸化二ひ素

三酸化二ひ素は、金属ひ素を酸化した後、再結晶法または昇華法によって精製する方法で製造されることが多い。アメリカACS規格では、三酸化二ひ素はNISTのSRMを直接指定している。各国NMIの乾燥条件の多くは、100℃～110℃による加熱乾燥であるが、中国の二次標準はデシケーター中による非加熱乾燥である。Tuthillらの報告では、よう素酸カリウムと三酸化二ひ素の滴定における三酸化二ひ素の乾燥条件は105℃で2時間である⁹⁶⁾。加藤は、真空デシケーターでの24時間乾燥を紹介している²⁸⁾。吸湿性については、相対湿度90%のところに放置しておいても0.02%以下の吸湿しかなかったという報告がある。また、三酸化二ひ素をアルカリに溶解するときに塩基性の溶液に水をはじくように浮くことから、表面にガス成分のLangmuir吸着があつて疎水的な表面を持っているという意見があり、吸湿性は小さいとされる⁷²⁾。沸点、融点ともに500℃以下であるから高温では揮散しやすいと考えられ、加熱乾燥を避ける報告があるものと考えられる。

電量滴定による測定では、よう素の電解発生を利用して古くから研究され、安定的に測定ができるところまで確立されている。

1950年にRamseyらは、よう素の電解発生による微量の三酸化二ひ素の定量と、電気的終点決定について検討している⁹⁷⁾。りん酸緩衝液による化カリウムを加えたよう化物イオンを含む電解液を利用する。最終的には、三酸化二ひ素の定量は0.1%以下のばらつきで測定された。

1957年にLinganeらは、よう素の電解発生を応用してアンチモンを定量を試みている⁹⁸⁾。pH8の条件下で0.06 mg～10 mgの試料を0.001 mg～0.01 mgの誤差で定量しており、測定方法は三酸化二ひ素の系とほぼ同様である。

1967年にNISTのMarinenkoらは、よう素の電解発生による電解効率を検討し、三酸化二ひ素の高精度測定を報告した⁹⁹⁾。当該研究を元にNIST SRM 83cの純度を、99.986% ± 0.003%という高い精度で決定している。

1973年には、斎藤らがサブリマトグラフィーによる三酸化二ひ素の精製と純度評価を行い、100.003 %という純度を報告している¹⁰⁰⁾。サブリマトグラフィーは、真空中一定温度で物質を昇華し、温度勾配を有するガラス管に凝縮させて分離・精製する方法である。

1979年には、李正東らが電量滴定法による三酸化二ひ素の純度決定法について報告している¹⁰¹⁾。李らは、三酸化二ひ素の測定における電流効率を残余電流を積分して測定した。

1992年に日置らは、3 mol/Lの塩酸中のアンチモンと、三酸化二ひ素の電量滴定による測定について報告している⁸⁾。アンチモンとひ素の溶液を調製し、その溶液のpH値に対する結果の依存性、試料量の依存性、測定時間に対する依存性を検討し、測定結果の繰り返し精度だけでなく、総合的な精確さの検討を行っている。妥当性確認として測定したNISTのSRM 83dとも良好な一致を見せている。

1998年に田中らは、三酸化二ひ素の純度決定において、従来あまり着目されてこなかったひ素溶液の調製方法と安定性について検討している¹⁰²⁾。中性または弱酸性溶液中のひ素(III)イオンはかなり安定であるため、一般的に三酸化二ひ素の溶液は、水酸化ナトリウム溶液に溶解した後、塩酸を加えて弱酸性になるように調製する。しかし、塩基性溶液中では不安定で、pHが9以上ではひ素(III)はひ素(V)に空気酸化される。そのため、三酸化二ひ素の溶解条件は、酸化還元滴定において非常に重要である。成川らは、原子スペクトル分析におけるひ素化合物の化学形態に依存する感度差について報告している¹⁰³⁾。従来は、機器分析ではひ素のイオン形態が今まではほとんど問題とならなかったために厳密には検討されてこなかった経緯がある。田中らは、NISTのSRM 84d三酸化二ひ素を使って、試料を溶解するときの塩基性溶液を変えて三酸化二ひ素の酸化還元に関する実効純度を決めている。結果として、水酸化ナトリウム溶液を用いた場合には、溶存酸素の影響を強く受けてみかけの純度が低下するが、炭酸ナトリウム溶液の場合には、その影響が小さいと結論づけている。また、溶液の保存安定性についても言及している。

滴定結果には三酸化二ひ素の溶解過程が大きな影響を与える。そのため、認証標準物質開発において、溶解手順と高純度三酸化二ひ素中のひ素の価数の評価が必須となる。近年、NMIJのHiokiは、三酸化二ひ素ではないが、高純度酸化アンチモン(III)中に含まれるアンチモン(V)についてイオンクロマトグラフィーと電量滴定装置を用いて評価している¹⁰⁴⁾。また、2008年にNMIJの鈴木らは、

「LC-ICP-MSによる大過剰As(III)共存下での微量As(V)の定量」と題して発表している¹⁰⁵⁾。

6.6 しゅう酸ナトリウム

しゅう酸ナトリウムは、主に過マンガン酸カリウム溶液の濃度を決定するために用いられている。ごく初期のしゅう酸ナトリウムの製造の研究については、大阪工業技術試験所（現、独立行政法人産業技術総合研究所）の中村らが1953年に報告している¹⁰⁶⁾。中村らは、再結晶や昇華などの手法によって高純度化を試みている。合成されたしゅう酸ナトリウム中の不純物は、炭酸ナトリウムが0.014 %で、それ以外の塩化物イオン、硫酸イオン、りん酸イオン、窒素、鉄、鉛、カリウムは、いずれも0.002 %以下であり、十分に一次標準として利用可能な純度を有していた。

乾燥条件については、JIS K 8005の乾燥温度は200 °Cであるが、中国NIM、アメリカNISTは100 °C強の乾燥温度を採用している。また、アメリカACS規格では、純度試験では明確に乾燥温度が記載されていないが、加熱減量が105 °Cで0.01 %以下という記載があるので、NISTと同様に105 °Cの乾燥を採用していると思われる。JIS K 8005の初版では、300 °C～400 °C、第2版では150 °C～200 °Cとなっている。大阪工業技術試験所の中村らは、乾燥温度についても検討している¹⁰⁷⁾。しゅう酸ナトリウムは加熱すると炭酸ナトリウムと一酸化炭素になるが、中村らによれば、300 °C以上で分解生成物は急激に増え、350 °C以上で分解ガスが認められ、400 °Cでは0.12 %も質量が減少したという。300 °C以上は不適で、250 °C～300 °Cを最適と結論づけている。しかし、他の報告では、240 °Cや¹⁰⁸⁾、400 °C¹⁶⁾といった文献もあって定まらない。NISTのSpecial Publication 260-24¹⁰⁹⁾によれば、10 gのNIST SRM 40hについて、105 °Cで2時間の乾燥で0.0001 %～0.0005 %減量で、96時間乾燥で0.0005 %～0.0008 %減量であった。240 °Cで20時間でも0.0088 %～0.0090 %しか減量しておらず、吸湿性も無いことから、乾燥条件としては105 °Cで表面の水分を除去するだけで構わないという判断をしている。

純度測定の報告は皆無である。Special Publication 260-24¹⁰⁹⁾に、過去に認証したしゅう酸ナトリウム、三酸化二ひ素及び二クロム酸カリウムを基準にしゅう酸ナトリウムの実効純度を決定する検討が紹介されている。しかし、過去に認証したしゅう酸ナトリウムの純度の決定法が不明確で、差数法で決めている可能性がある。そのため、トレーサビリティや不確かさの観点からは検討が不十分と言える。

1988年には、BAMのBreitenbachは、過マンガン酸イオンと鉄(II)を電解発生させる反応を使い、しゅう酸ナトリウムを標準偏差0.0003 g/gで定量し、純度として (0.9992 ± 0.0004) g/gと決定できると報告している¹¹⁰⁾。しかし、この反応系に追従する研究が存在しないため、その精確さの再確認が必要である。

1993年に田中らが、鉛(II)の電解発生によるしゅう酸ナトリウムの純度決定を報告している¹¹¹⁾。電極にはアマルガム化した鉛アノードと白金カソードを用い、電解液は30 %エタノールに1 mol/Lの硝酸カリウムを含むものを利用している。終点決定には滴下水銀電極 / 飽和カロメル電極による定電位終点決定法を用い、電解効率はほぼ100 %を達成し、測定の標準偏差0.012 %で実施している。この検討は、沈殿反応を利用したものである。

しゅう酸ナトリウムの酸化還元能力を直接電量滴定で調べた例はほとんど無く、酸化還元滴定用標準物質の体系を確立するために多くの追実験が必要となる大変興味深いテーマである。アプローチとしては2つ考えられる。1つは、他の認証標準物質を基準として滴定で純度を決定する方法である。もう1つは、しゅう酸ナトリウムを直接電量滴定法で決定するか、しゅう酸ナトリウムと直接反応する物質を電量滴定法で決定し、しゅう酸ナトリウムの純度を滴定で決定する方法である。不確かさを小さくするためには、滴定の段階を少なくする方が有利なので、しゅう酸ナトリウムの純度を直接決定するのが一番良い。しかし、しゅう酸ナトリウムの反応性はそれほど高くなく、都合の良い電気化学反応はあまりない。そこで、しゅう酸ナトリウムと直接反応する過マンガン酸カリウムの純度を決定した上で、それを基準に滴定する方法も考えられる。いずれにしても、複数の電気化学反応・化学反応を検討する必要がある。

6.7 ニクロム酸カリウム

ニクロム酸カリウムは、主に鉄(II)イオンの濃度の基準として利用されている。ACS規格ではチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度の基準として利用されているが、日本では、チオ硫酸ナトリウム溶液の濃度の基準はよう素酸カリウムである²¹⁾。ニクロム酸カリウムは、酸化還元滴定の標準としての利用と同時に、クロム標準液の原料として用いられる。

日本における初期の報告は、大阪工業技術試験所の製造に関する報告である^{112), 113)}。大阪工業技術試験所の報告では、再結晶は水溶液から3回行えば十分であること、結晶生成はかくはん式(溶液を棒などで攪拌する)より回転式(標準ガスの混合のように、斜めにしたボト

ルを回転させる)が良いと結論している。また、ニクロム酸カリウムの希薄溶液を色相の標準として利用する場合に、沈殿生成や色相の変化に悩まされることがあったようで、溶液の安定性をpH変化によってモニターしている(スペクトルによる評価も報告がある)。pH測定の結果からは、6ヶ月程度は安定であるとしている。

乾燥条件については、JISも含め、各国NMIは110 °C ~ 150 °Cでの乾燥を採用している。ACS規格ではNISTを標準としており、NISTに近い120 °Cで乾燥するとの記載がある。吉森らのレビューと報告によれば、吸蔵水や有機物を製造過程で含みやすいとしているため、乾燥方法には注意を要するとある^{72), 114), 115)}。ゾーンメルティング法によって精製・結晶化し、その純度を99.99 %と決めているが¹¹⁴⁾、酸化クロムが不純物として生成すると指摘されており、生成過程における有機物の影響も大きいとされる(ゾーンメルティング法とは、溶融することによって、不純物を含む相と高純度な相を分離する方法である)。吉森らによれば、150 °C ~ 200 °Cでの乾燥を推奨しており、吸湿性もあり、放冷にも注意を要するとしている。

純度測定について、各国NMIから標準物質が供給されているため、複数の報告がある。1963年にMarinenkoらは、ニクロム酸カリウムの定量に電量滴定法を適用した¹¹⁶⁾。対極溶液には2 mol/L硫酸、作用電極用溶液には2 mol/L硫酸と0.4 mol/L硫酸アンモニウム鉄(III)・12水和物を含む溶液を用いている。両極とも白金電極を用いている。反応終点の検出は、定電位電流法であり、白金/カロメル電極間の電位差を一定に保ちながら電極間に流れる電流値を検出することによって、溶液中の各種金属イオンの変化をとらえて終点を決定している。

1969年にKnoeckらは、ニクロム酸カリウムと硝酸セリウムアンモニウムの定量に電量滴定を応用した¹¹⁷⁾。NISTニクロム酸カリウムとのクロスチェックを実施し、硝酸セリウムアンモニウムについても、0.005 %の標準偏差で測定を行っている。

1970年には、Championらが電量滴定法を利用して、サブマイクログラムのクロムの定量に挑戦している¹¹⁸⁾。

1989年には、中国のGB規格としてニクロム酸カリウムが発行されている³⁸⁾。また、李正東らが電量滴定法を用いてニクロム酸カリウムの純度決定法について報告している¹¹⁹⁾。鉄(III)の電解還元を用いた電量滴定では、白金電極表面に鉄の酸化膜が生成し、正確な値を示さないことがある。そこで李らは、終点決定に用いる白金陽極について、次のような確認実験を行っている。同一の電解槽に二組の指示電極を入れ、一つは白金陽極を使用

前にクロム酸溶液に浸したもので、もう一つは白金陽極を使用前に硫酸アンモニウム鉄(III)溶液に浸したものである。滴定中には、二つの指示回路には同時に指示電流の急上昇がみられ、終点の遅速は見られなかったことから、鉄の酸化膜の影響は無いとしている。実際の電解に用いられる作用電極については、電極の極性を変えることによって、電解酸化、電解還元を繰り返し、作用電極の活性化、すなわち、表面の酸化還元に影響を与える不純物を除去する操作をしている。さらに、鉄(II)溶液に10分間浸し、活性化を促進している。

1994年には、NISTのPrattが自動化した電量滴定装置による再測定を報告している¹²⁰⁾。

最後に、エタノールの認証標準物質を生産することを目的とした研究を紹介する。エタノールに二クロム酸カリウムを過剰に添加し、過剰の二クロム酸カリウムを二クロム酸カリウムで値付けされたチオ硫酸ナトリウムで滴定するという手法を用いた研究である¹²¹⁾。高純度無機物質である二クロム酸カリウムと有機物であるエタノールとの間の純度を結び付ける方法で、ユニークな研究である。

以上のように、二クロム酸カリウムの電量滴定法による研究は多く、多くのNMIが二クロム酸カリウムを認証標準物質として供給している。また、ここに紹介した報告では、反応終点決定に定電位電流法が用いられている。しかし、定電位電流法は、溶液中にあるイオンの電気化学反応を使った終点決定法であり、反応終点に影響を与える方法である(溶液に電流が流れてしまう)。そこで、他の終点決定法、例えば電位差計測や定電圧電流法(Dead Stop法ともいう、同一金属2つの間に一定電圧を印加し、その電極間に流れる電流を検出する方法)を用いた測定結果と比較することによって、より信頼性の高い純度決定を行うことができると考えられる。今までに発表された研究を踏まえ、より厳密な終点決定の議論が必要である。

6.8 よう素酸カリウム

よう素酸カリウムも、古くから一次標準として利用できることが指摘されているが^{16), 17)}、認証標準物質は、中国NIMからしか供給実績がない。日本では、ごく初期に大阪工業技術試験所の鳥養らが、分解困難な不純物がアルカリ土類金属のよう素酸塩であることを認め、⁴⁵Caを使って再結晶行程の挙動を調べ、共沈分離法と電解法を使ったよう素酸塩の実用的な精製方法を報告している¹²²⁾。また、Stengerは、酸化還元滴定用の一次標準として、しゅう酸ナトリウム、三酸化二ひ素、よう化カ

リウム、よう素酸カリウム、臭素酸カリウム、二クロム酸カリウムそれぞれについて特徴をまとめている¹²³⁾。よう素酸カリウムについては、単位質量当たりに関与する電子数が多いこと、不純物としてのルビジウムの試験法に感度が足りないことが問題であると言われているが、精製法や試験法の工夫によって克服できる面もあるとしている。日本では、よう素酸カリウム溶液、チオ硫酸ナトリウム溶液、臭素溶液、よう素溶液、硫酸アンモニウム鉄(III)溶液の濃度の基準として規格化されているが、アメリカACS規格では、チオ硫酸ナトリウム溶液は二クロム酸カリウムから、臭素溶液及び硫酸アンモニウム鉄(III)溶液は標定されたチオ硫酸ナトリウム溶液から、よう素溶液は三酸化二ひ素から標定することになっている。VAM(Valid Analytical Measurement)の報告では、チオ硫酸ナトリウム溶液の標定にはよう素酸カリウムが利用されており、日本のJISの標準物質が紹介されている¹²⁴⁾。また、同報告書では、ビタミンタブレット中のよう化カリウムの測定にチオ硫酸ナトリウム溶液を基準として用いている(タブレット中のよう化カリウムは一度よう素酸カリウムに変化させて測定する)。ヨード欠乏症の予防のために、食塩によう化ナトリウムやよう素酸カリウムが添加されている国もあり(日本は許可されていない)、その測定にもよう素酸カリウムの標準物質が有用である。

以上のように、一次標準としてのよう素酸カリウムの価値は高いが、認証標準物質としての供給がほとんど行われていないために、よう素酸カリウムそのものに関する情報は少ない。ACS規格では、よう素酸カリウムの基準はチオ硫酸ナトリウム溶液で、チオ硫酸ナトリウム溶液の濃度は二クロム酸カリウム(NIST)から決められる。ACS規格の容量分析に用いられるよう素酸カリウム溶液の調製では、110℃で恒量になるまで乾燥すると書かれている。JISで130℃、中国NIMで105℃～110℃の乾燥条件である。乾燥せずに利用できるという意見や160℃～180℃の乾燥が適切という意見もある¹⁸⁾。なお、よう素酸カリウムは、消防法危険物第1類(酸化性固体)であり、560℃以上まで加熱すると分解して酸素を放出するので可燃性を持ち、有機物や金属粉末との混合物は爆発の危険性がある。

よう素酸カリウムそのものに関する純度決定法の報告も少ない。よう素の滴定に使うことのできるチオ硫酸イオンの定量は、1954年にRowleyらがよう素の電解発生によって試みている¹²⁵⁾。1%～2%の標準偏差で測定しており、チオ硫酸イオンの溶液のpH条件に対する依存性を検討している。pHが9以上であると、よう素が加

水分解して多くのよう素を必要とするためにチオ硫酸イオンの濃度が高く評価されてしまう。pHが1以下であっても、亜硫酸が生成してよう素を消費してしまうためにチオ硫酸イオンの濃度が高く評価されてしまうという。そのために、よう素によるチオ硫酸イオンの酸化反応を円滑に進行させるためには、pH5～9程度が適切である^{16), 17), 125)}。

1964年にTuthillらは、三酸化二ひ素を基準に滴定を実施し、それまで評価が困難であったよう素酸カリウムの純度を0.03%の正確さで決定した⁹⁶⁾。また、Tuthillらは、よう素酸カリウムの乾燥条件についても言及している。105℃、150℃、180℃での乾燥減量を測定し、180℃で恒量になるまで(6時間)の乾燥を推奨している。

2002年には、中国NIMのMaが、よう素酸カリウムの純度決定について二段階の滴定で純度決定を試みている¹²⁶⁾。電解発生させたよう素を用いてチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度を決定し、よう素酸カリウム(105℃～110℃で2時間乾燥)によって遊離したよう素に過剰量のチオ硫酸ナトリウム溶液を添加し、過剰のチオ硫酸イオンを電量滴定で逆滴定している。支持電解質は0.5 mol/Lの酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pHは4.5)であり、対極の電解液は1 mol/Lの酢酸である。よう素酸カリウムによるよう素の遊離条件は、pH4.5の緩衝液中で15分である。懸念事項としては、よう素酸カリウムがよう素を遊離する反応条件、よう素とチオ硫酸ナトリウムが反応する条件、過剰量のチオ硫酸ナトリウムを電量滴定で逆滴定する条件は、適切なpHが異なる点である。そのために、反応に関する追実験が必要と考えられる。なお、遮光や冷却によって、よう素の遊離への影響を軽減する処置が施されている。

2007年、田中らは、チオ硫酸ナトリウム溶液の安定性と、よう素酸カリウムの純度測定を行っている¹²⁷⁾。測定原理は、Maと同様である。支持電解質は、りん酸塩緩衝液とよう化カリウムを用いており、この場合の電流効率は100%と考えて問題ない。よう素の発生は、電量滴定の反応セルの外で硫酸酸性で約5分間かけて行い、チオ硫酸ナトリウム溶液を過剰量添加後に電量滴定セルに導入して逆滴定している。試料添加後の溶液のpHは約6.4であった。ところで、チオ硫酸ナトリウム溶液は、酸素や二酸化炭素の影響のほか、硫黄バクテリア、溶液pH、光によって分解することが分かっている。チオ硫酸ナトリウムの分解を避けるために、炭酸ナトリウムを加える方法がとられる。これは、空気酸化の触媒として働く銅を炭酸銅として沈殿させることによる。そのために、JISのチオ硫酸ナトリウム溶液の調製方法では、炭

酸ナトリウムを添加する指示や、溶液が安定するまでに(初期の水に含まれる不純物による分解がある)調製後2日～3日経過した溶液を使う指示が書かれていることが多い。また、日本のいくつかの試薬メーカーから販売されている容量分析用のチオ硫酸ナトリウム溶液には、安定剤として炭酸ナトリウムの代わりに0.5%～0.8%の3-メチル-1-ブタノールが添加されている。田中らは、報告の中でチオ硫酸ナトリウム溶液の安定性について考察している¹²⁷⁾。

よう素酸カリウムの純度決定の報告は、Ma及び田中らの報告くらいしかない。Maの報告では、溶液pHと各反応の効率に関する追実験が必要である。双方の報告で利用されたよう素酸カリウムによるよう素の遊離の過程は、よう素酸カリウムの量、よう化カリウムの量、酸の添加量、よう素発生のための放置時間に大きく影響を受ける。そのため、計量学的な反応過程の検討が必要である。また、双方の報告は、同じ反応経路によるので、同一のバイアス要因があった場合には見逃してしまう可能性がある。そこで、他の同一の反応をする物質(二クロム酸カリウムなど)を経由した別の経路からの純度決定を行うことも意味があると言える。

6.9 塩化カリウム及び塩化ナトリウム

塩化カリウム及び塩化ナトリウムは、ともに塩化物イオンの標準として用いられている。主に塩化銀(I)の沈殿を生成する沈殿滴定のための標準物質であり、JISでは塩化ナトリウムが硝酸銀溶液の銀イオンの標定に使われている。アメリカACS規格では塩化カリウムが硝酸銀溶液の濃度の基準である。アメリカNISTは、塩化カリウムを沈殿滴定用の標準として、塩化ナトリウムを臨床用の標準として供給している。塩化物の沈殿反応や、塩化物イオン標準液の調製などの観点からは、どちらの物質でも違いはないが、それぞれ特徴がある。

塩化カリウムは複合ガラス電極の内部液や電気伝導度の溶液として使われ、塩化物イオンとカリウムイオンのイオン半径が同じために¹²⁸⁾液間電位差を小さくするのに好都合な物質である。基幹比較では、CCQM-K48(塩化カリウムの塩化物の測定)、CCQM-K36.a(塩化カリウムの電気伝導度の測定)が行われている。

塩化ナトリウムは、細胞の浸透圧の関係で生理食塩水(0.9%の塩化ナトリウム溶液)として使われ、ナトリウム欠乏時にも利用される。例えば、特定非営利活動法人日本臨床検査標準協議会(JCCLM)、日本臨床化学会血液ガス・電解質専門委員会及び一般社団法人検査医学標準物質機構(ReCCS)(旧、有限責任中間法人HECTEF

スタンダードレファレンスセンター) が関係し供給するイオン電極用一次標準血清JCCRM111-5の認証において、他の標準とともに塩化ナトリウムの標準が使われている。標準としては、NIST SRM 918a (塩化カリウム) 及びNIST SRM 919a (塩化ナトリウム) が利用されている。SRM 918a (現行は918b) の塩化カリウムはClinical Standardで、乾燥条件が110 °C～120 °Cで4時間乾燥であり、SRM 999b (Primary Chemical) の塩化カリウムは500 °Cで4時間乾燥であり、用途と乾燥温度が異なる。臨床用としてのみ供給されているSRM 919bの塩化ナトリウムは、乾燥条件は110 °Cと低い条件を採用している。なお、ナトリウム、カリウムの認証には硫酸ナトリウム、硫酸カリウムの生成による重量分析法、塩化物の認証には電量滴定法を用いている。

さて、国内の初期の塩化ナトリウムの報告は、大阪工業技術試験所の製造と不純物分析に関するものがある¹²⁹⁾⁻¹³³⁾。塩化ナトリウムの精製法として、濃縮法(飽和塩化ナトリウム溶液の濃縮による再結晶)、合成法(炭酸ナトリウムと塩化水素による合成)、アルコールによる方法(飽和塩化ナトリウム溶液にアルコールを添加する方法)及び塩酸を用いる方法(飽和塩化ナトリウム溶液を塩酸酸性にして濃縮再結晶、または飽和塩化ナトリウム溶液に塩化水素を通ずる方法)があるという。

乾燥条件について、臨床用途を除いて500 °Cによる乾燥が多い。アメリカACS規格で硝酸銀溶液の標定を行う場合、その基準はNIST SRM 999を指定している。ただし、その乾燥温度は110 °Cとしているが、実際のSRMは500 °C乾燥である。塩化ナトリウム、塩化カリウムともに高温でも安定であり、含有水を完全に除去するためには、粉碎して高温で乾燥するのが望ましい。ただし、含有水を多く含むか、外気に多くの水分を含む場合で高温加熱をすると、塩化水素を発生して分解する可能性がある。

純度決定としては、1963年のNISTのMarinenkoらの報告が初期のものである¹³⁴⁾。作用電極として銀を用いて、電流を印加することによって銀イオンを発生し、測定対象のハロゲンを沈殿させて定量している。終点決定は双銀電極によるDead Stop法である。

1970年に吉森らも塩化ナトリウムの定量を精密電量滴定法で行っている¹³⁵⁾。終点決定は、銀-銀/塩化銀電極による電位差測定である。また、吉森らは1971年には塩化ナトリウムの単結晶の精製を試み、電量分析で純度を決めている¹³⁶⁾。

1971年には、Littleが重量法による塩化ナトリウム、塩化カリウムの定量についてまとめている¹³⁷⁾。塩化ナ

トリウム及び塩化カリウムに硝酸銀を添加し、沈殿の質量を測定することによって塩化物を定量することが可能で、その操作上の注意点などを報告している。

1989年には、BAMのBreitenbachらも、複数の機関と共同して塩化ナトリウム、塩化カリウムの電量滴定の検討を行っている¹³⁸⁾。

1990年には、中国のGB規格として塩化ナトリウム、塩化カリウムが発行されている^{39), 40)}。また、Tangらが塩化ナトリウムの純度決定について報告している¹³⁹⁾。塩化ナトリウムは、500 °Cで6時間乾燥し、固体試料を反応セルに加える前に少量の蒸留水で溶解して用いる。Tangらによると、電解によって銀イオンを発生し塩化銀の沈殿が生じるとき、塩化ナトリウムを固体の形で添加すると、塩化銀の沈殿が塩化ナトリウムを包み込んでしまつてバイアスが生じるという。また、0.5 g以上の試料では、大量の沈殿が生成し、終点決定が困難になるという。

1999年には、日本工業規格テクニカルレポートとして「沈殿反応を用いた電量滴定法による高純度物質の純度測定方法」が発行され、試料量の依存性と、溶液の放置時間に対する依存性が報告されている¹⁴⁰⁾。

塩化物イオンの電量滴定法による測定例は多いが、問題がないわけではない。Tangらが指摘しているように、塩化ナトリウムの形状(結晶の大きさ、溶液か固体か)や、試料の添加の方法などが、結果に大きく影響を与えている。また、日本工業規格のテクニカルレポートのように、試料量の測定結果への依存性が強いという報告がある。用いる銀電極の純度も影響する。塩化物イオンと銀イオンが1:1で沈殿を形成しているかの確証もない。そこで、電極から銀イオンを発生させたとき、何回かにわけて塩化物イオンの試料を添加するなどの方法で、沈殿生成の情報を得るなど、より詳細な沈殿の結果への影響を考察する必要がある。ところで、塩化ナトリウムに硝酸銀溶液を添加し、生成した塩化銀の質量を測定して塩化物量を決定する重量法も定量に活用できる^{137), 141)}。電量滴定法の結果と重量法の結果から、純度決定の精確さを議論することは意味があると考えられる。また、ユーザーの利便性のために、用途別(沈殿滴定、臨床利用)の認証も考慮する必要がある。そのためには、複数の乾燥温度による認証や不純物測定が必要である。

7. 総括

本稿では、高純度無機物質のうち、国内では容量分析用標準物質として分類されているストイキオメトリック

スタンダードについてまとめた。このような高純度無機物質は、それ自体が基準として用いられるだけでなく、マトリックス中の微量分析の基準としても利用されている。海外では、NMIが中心となってそれらの一次標準を供給し、それを基準に様々なメーカーが二次標準や規定液の値付けを行って販売している。国内では、JISを中心に体系が形作られてきたが、トレーサビリティの確立のために、これらの認証標準物質化が早急に必要と考えられる。

高純度無機物質の研究の初期は高純度試薬を得ることが主眼とされ、その精製方法や不純物測定が検討された。精製方法と同時に乾燥条件や安定性の研究が行われた。純度の測定では、1950年代から電量滴定法を中心に検討が重ねられてきたことを述べた。電量滴定法は一次標準測定法のひとつで、その繰り返し性は非常に高い。しかし、精確な結果を得るためには、電解液や電極の種類、電流効率、試料の安定性・前処理など検討項目は多い。

電量滴定法は、高純度無機物質だけでなく、他の応用範囲も広い。例えば、すずやガリウムなどの金属分析、D-グルコースなどの酵素反応に関係した物質の定量などにも応用可能である。電量滴定法を中心とした過去の検討に加えて、複数の分析手法を利用したさらなる精確さや不確かさの議論を通じ、ニーズの高い高純度無機物質の早急な認証標準物質としての供給とトレーサビリティの確立が必要である。また、利用範囲が広いこと、効果的な運用と各トレーサビリティ階層における技術的なサポート、技術情報の提供を行うことが、信頼性のある分析結果に寄与できるものと考えられる。

最後に、筆者を含む近年の報告について文献をあげておく¹⁴²⁾⁻¹⁵¹⁾。また、本調査研究ではストイキオメトリックスタンダードの標準物質開発の重要性についてまとめたが、2008年から2010年4月現在までに、新規でNMIJ CRMとして高純度無機標準物質が5物質（アミド硫酸、炭酸ナトリウム、三酸化二ヒ素、ニクロム酸カリウム、よう素酸カリウム）開発され、供給済みか近いうちに供給開始を予定している。これでフタル酸水素カリウムを含めた6物質の高純度無機標準物質が供給されることになる。これ以外にも急を要する物質はあり、測定技術の向上とともに開発を進めていく予定である。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、ご指導頂いた日置昭治無機標準研究室長、千葉光一副研究部門長、ならびに馬場

哲也上席研究員ほか関係者の皆様に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) JIS Q 17025:2005 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項、日本規格協会 (2005)。
- 2) M. Kubota, K. Kato, A. Hioki, H. Iijima and Y. Matsumoto: Development and supply system of reference materials based on the Measurement Law in Japan, *Accred. Qual. Assur.* 2 (1997) 130-136.
- 3) 産業構造審議会産業技術分科会・日本工業標準調査会合同会議 知的基盤整備特別委員会 標準物質の供給体制のあり方に関するワーキンググループ：今後の標準物質の供給体制について～新たな体制の構築に向けて～（経済産業省、2005）。
- 4) M. Kubota: Report on the CITAC '99 Japan Symposium (Held in Tsukuba) and Present Status of Chemical Metrology in Japan, *Anal. Sci.* 16 (2000) 445-447.
- 5) 中村進, 久保田正明: pH標準液の正確さ, *分析化学* 36 (1987) T58-T60.
- 6) 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) 281-285.
- 7) A. Hioki, N. Fudagawa, M. Kubota and A. Kawase: Examination of the EDTA titration of manganese (II) taking into consideration formation of 1:1 and 1:2 complexes with eriochrome black T indicator, *Talanta* 36 (1989) 1203-1208.
- 8) A. Hioki, M. Kubota and A. Kawase: Precise Coulometric Titration of Antimony (III) in a Highly Acidic Solution, *Analyst* 117 (1992) 997-1001.
- 9) E. Toda, A. Hioki and M. Kubota: Determination of impurities in high-purity selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry after acetate-form anion-exchange separation, *Anal. Chim. Acta* 333 (1996) 51-58.
- 10) E. Toda and A. Hioki: Determination of Impurities in High-Purity Selenium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Matrix Separation with Thiourea, *Anal. Sci.* 11 (1995) 115-118.
- 11) 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 (1990) 757-762.
- 12) A. Hioki, M. Kubota and A. Kawase: Accuracy in the precise coulometric titration of ammonia and ammonium ion with electrogenerated hypobromite, *Talanta* 38 (1991) 397-404.
 - 13) 独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター: 認証標準物質 (NMIJ CRM) (独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター, 2009).
 - 14) 産業構造審議会産業技術分科会・日本工業標準調査会合同会議: 知的基盤整備特別委員会とりまとめ 知的基盤整備目標 (平成18年度見直し) (経済産業省, 2006).
 - 15) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編: 化学辞典 (東京化学同人, 1994).
 - 16) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and S. Bruckenstein: *Quantitative Chemical Analysis* (The Macmillan Company Collier-Macmillan Limited, London, 1969).
 - 17) I. M. Kolthoff and R. Belcher: *Volumetric analysis, Vol. 3, Titration methods: Oxidation-reduction reactions* (Interscience Publishers, Inc., New York, 1957).
 - 18) 高木誠司: 定量分析の実験と計算 改訂版 第2巻 容量分析法 (共立出版株式会社, 東京, 1969)
 - 19) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 社団法人日本試薬協会: 試薬ガイドブック改訂第3版 (株式会社化学工業日報社, 東京, 2003).
 - 20) 日本工業標準調査会: 日本工業規格 (<http://www.jisc.go.jp/>).
 - 21) JIS K 8001:2009 試薬試験方法通則, 日本規格協会 (2009).
 - 22) JIS K 8007:1992 高純度試薬試験方法通則, 日本規格協会 (1992).
 - 23) JIS K 8008:1992 生化学試薬通則, 日本規格協会 (1992).
 - 24) ISO 6353-2, Reagents for chemical analysis - Part 2: Specifications - First series, ISO, Geneva (1983).
 - 25) ISO 6353-3 Reagents for chemical analysis - Part 3: Specifications - Second series, ISO, Geneva (1983).
 - 26) JIS K 8005:2006 容量分析用標準物質, 日本規格協会 (2006).
 - 27) JIS K 8005:1951 標準試薬, 日本規格協会 (1951).
 - 28) 加藤多喜雄: 標準試薬, *分析化学* 2 (1953) 402-407.
 - 29) JIS K 0101:1998 工業用水試験方法, 日本規格協会 (1998).
 - 30) 関東化学株式会社: *The Index of Laboratory Chemicals* (関東化学株式会社, 2006).
 - 31) 関東化学株式会社: 試薬カタログ (<http://www.kanto.co.jp/>).
 - 32) 和光純薬工業株式会社: *Chemicals* (和光純薬工業株式会社, 2007).
 - 33) 和光純薬工業株式会社: *Shiyaku.com* (<http://www.shiyaku.com/>).
 - 34) JIS H 1101:1990 電気銅地金分析方法, 日本規格協会 (1990).
 - 35) 日本伸銅協会: 銅及び銅合金工業分析方法 (日本伸銅協会, 1982).
 - 36) 日置昭治, 久保田正明: フッ化塩化鉛 (II) 沈殿法によるフッ化ナトリウムの純度決定, *分析化学* 43 (1994) 355-360.
 - 37) 中華人民共和国国家標準 GB 10730 Primary chemical - Potassium hydrogen phthalate (中国語), 国家質量技術監督局 (1989).
 - 38) 中華人民共和国国家標準 GB 10731 Primary chemical - Potassium dichromate (中国語), 国家質量技術監督局 (1989).
 - 39) 中華人民共和国国家標準 GB 10732 Primary chemical - Potassium chloride (中国語), 国家質量技術監督局 (1989).
 - 40) 中華人民共和国国家標準 GB 10733 Primary chemical - Sodium chloride (中国語), 国家質量技術監督局 (1989).
 - 41) 中華人民共和国国家標準 GB 10734 Primary chemical - Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (中国語), 国家質量技術監督局 (1989).
 - 42) 中華人民共和国国家標準 GB 10735 Primary chemical - Sodium carbonate (中国語), 国家質量技術監督局 (1989).
 - 43) American Chemical Society: *ACS - Specifications Reagent Chemicals*, 9th edn. (Oxford University Press, New York, 2000).
 - 44) Merck KGaA: *CertiPUR reference materials in volumetric analysis* (Merck KGaA, 2001).
 - 45) メルク株式会社: *メルク試薬カタログ2008-2010* (メルク株式会社, 2008).
 - 46) *Valid Analytical Measurement: the VAM bulletin*, No. 12 (Laboratory of the Government Chemist, UK, 1995).
 - 47) *Valid Analytical Measurement: the VAM bulletin*, No. 13 (Laboratory of the Government Chemist, UK, 1995).
 - 48) B. King: Review of the potential of titrimetry as a primary method, *Metrologia* 34 (1997) 77-82.
 - 49) The Analytical Chemists' Committee of Imperial

- Chemical Industries Limited: The Standardisation of Volumetric Solutions, Analyst 75 (1950) 577–604.
- 50) National Institute of Standards and Technology: Standard Reference Materials, SP 260 (National Institute of Standards and Technology, 2008).
- 51) National Institute of Standards and Technology: Standard Reference Materials (<http://www.nist.gov/ts/msd/srm/>).
- 52) Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM): Reference Materials (<http://www.bam.de/>)
- 53) Sigma-Aldrich Co.: product catalogue (<http://www.sigmaaldrich.com/>).
- 54) National Institute of Metrology (NIM): 国家標準物質 (<http://www.gbw114.com/>)
- 55) Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS): Certified Reference Materials (<http://www.kriss.re.kr/>).
- 56) ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers ISO, Geneva (2000).
- 57) JIS Q 0034:2001 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項, 日本規格協会 (2001).
- 58) Sigma-Aldrich: Analytix, Issue 3 (Sigma-Aldrich, 2008).
- 59) Bureau International des Poids et Mesures (BIPM): KCDB (<http://www1.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/>).
- 60) BIPM: 1st conference of the Consultative Committee for Amount of Substance (Paris, 1995).
- 61) W. Richter: Primary methods of measurement in chemical analysis, Accred. Qual. Assur. 2 (1997) 354–359.
- 62) ISO /IEC Guide 99 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), ISO, Geneva (2007).
- 63) Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) JCGM 200 : International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) (2008).
- 64) 内山俊一編: 高精度基準分析法 クーロメトリーの基礎と応用 (学会出版センター, 1998).
- 65) J. J. Lingane: Automatic Coulometric Titration with Electrolytically Generated Silver Ion Determination of Chloride, Bromide, and Iodide Ions, Anal. Chem. 26 (1954) 622–626.
- 66) J. S. Parsons, W. Seaman and R. M. Amick: Coulometric Titrations with Low-Inertia Integrating Motor, Anal. Chem. 27 (1955) 1754–1756.
- 67) J. N. Pitts, Jr., D. D. DeFord, T. W. Martin and E. A. Schmall: Coulometric Titrations with Externally Generated Chlorine, Bromine, and Iodine, Anal. Chem. 26 (1954) 628–631.
- 68) J. K. Taylor and S. W. Smith: Precise Coulometric Titration of Acids and Bases, J. Res. Natl. Bur. Std. 63A (1959) 153–159.
- 69) P. S. Tutundžić: Coulometrische titereinstellung und bereitung volumetrischer standardlösungen (ドイツ語), Anal. Chim. Acta 8 (1953) 182–183.
- 70) Commission on Electroanalytical Chemistry: STATUS OF THE FARADAY CONSTANT AS AN ANALYTICAL STANDARD, Pure & Appl. Chem. 45 (1976) 125–130.
- 71) P. J. Mohr, B. N. Taylor and D. B. Newell: CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006, Rev. Mod. Phys. 80 (2008) 633–730.
- 72) 吉森孝良, 田中龍彦: 標準試薬の乾燥と取り扱い, 分析化学 22 (1973) 1251–1260.
- 73) 吉森孝良: 化学分析の標準について –IUPAC の勧告案とファラデー定数–, ぶんせき 8 (1975) 551–554.
- 74) BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML: Guide to the expression of uncertainty in measurement (1993).
- 75) Eurachem / CITAC Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ed. (2000).
- 76) T. Yoshimori: Drying and weighing of standard reference materials for titrimetric analysis, and the status of the Faraday constant as an international standard, Talanta 22 (1975) 827–835.
- 77) T. Suzuki, D. Tiwari and A. Hioki: Precise Chelatometric Titrations of Zinc, Cadmium, and Lead with Molecular Spectroscopy, Anal. Sci. 23 (2007) 1215–1220.
- 78) C. N. Reilley and W. W. Porterfield: Coulometric Titrations with Electrically Released Ethylenediaminetetraacetic Acid, Anal. Chem. 28 (1956) 443–447.
- 79) T. Tanaka, K. Hotta and T. Yoshimori: Precise Complexometric Coulometric Titration of Disodium Dihydrogen Ethylenediaminetetraacetate Dihydrate and Aluminium, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 661–663.
- 80) T. Tanaka, H. Hasegawa, K. Oishi and T. Yoshimori: Precise coulometric complexometric titration of gallium and indium, 分析化学 33 (1984) E9–E15.
- 81) T. Tanaka: Electrolytic Generation of Cadmium(II) and Its Application to Coulometric Assays of Gallium and Indium, Anal. Sci. 5 (1989) 171–174.

- 82) 田中龍彦, 渡壁和彦, 黒岡和巳, 吉森 孝良: 電量滴定法によるヒ化ガリウムの化学量論組成の精密測定, 分析化学 38 (1989) 724-728.
- 83) Analytical Methods Committee: Sulphamic Acid as a Primary Standard in Acid-Base Titrimetry, Analyst 92 (1967) 587-592.
- 84) International union of pure and applied chemistry, Analytical chemistry division, Commission on analytical nomenclature in conjunction with The Society for analytical chemistry, Analytical methods committee: Sodium carbonate and sulphamic acid as acid-base primary standards, Pure & Appl. Chem. 19 (1969) 445-455.
- 85) 吉森孝良, 樋川いく子: 電量滴定法による標準試薬の純度の直接分析, 分析化学 16 (1967) 927-930.
- 86) T. Yoshimori, T. Tanaka: Preparation of sulphamic acid single crystals and their assay by precise coulometric titration, Anal. Chim. Acta 66 (1973) 85-91.
- 87) J. M. Notley: The Hydrolysis Rate of Sulphamic Acid, J. appl. Chem. Biotechnol. 23 (1973) 717-723.
- 88) A. Hioki, A. Kokubun and M. Kubota: Accuracy of the Measurement of Purity of Sulfamic Acid by Coulometric Titration, Analyst 119 (1994) 1879-1882.
- 89) Analytical Methods Committee: Sodium Carbonate as a Primary Standard in Acid-Base Titrimetry, Analyst 90 (1965) 251-255.
- 90) F. A. Cooper and J. C. Quayle: Precise Coulometry: The Titration of Pure Sodium Carbonate, Analyst 91 (1966) 363-373.
- 91) K. W. Pratt: Automated, high-precision coulometric titrimetry Part II. Strong and weak acids and bases, Anal. Chim. Acta 289 (1994) 135-142.
- 92) E. L. Eckfeldt and E. W. Shaffer, Jr.: Precise Acid Standardization by Coulometric Titration Using Simplified Equipment, Anal. Chem. 37 (1965) 1534-1540.
- 93) J. Knoeck and H. Diehl: A cell for high-precision constant-current coulometry with external generation of titrant, Talanta 16 (1969) 567-573.
- 94) Tang Gao-hua, Lin Da-wei and Li Zheng-dong: A Precise Coulometric Titration Method for the Determination of the Purity of Acid Potassium Phthalate (中国語), Acta Metrologica Sinica (計量学報) 6 (1985) 50-54.
- 95) M. Breitenbach, E. Eckardt, H. J. Jansky and V. Schröder: Präzisionscoulometrische Neutralisationstiteration (ドイツ語), Metrologische Abhandlungen 8 (1988) 137-149.
- 96) S. M. Tuthill, R. S. Sprague and W. C. Stoecker: Precise Method for Assay of Potassium Iodate by Comparison with (Primary Standard) Arsenic Trioxide, Anal. Chem., 36 (1964) 1994-1996.
- 97) W. J. Ramsey, P. S. Farrington and E. H. Swift: Coulometric Titrations with Iodine, Anal. Chem. 22 (1950) 332-335.
- 98) J. J. Lingane and A. J. Bard: Coulometric titration of antimony with electrogenerated iodine, Anal. Chim. Acta 16 (1957) 271-273.
- 99) G. Marinenko and J. K. Taylor: High-Precision Coulometric Iodimetry, Anal. Chem. 39 (1967) 1568-1571.
- 100) 斎藤真一, 田中龍彦, 吉森孝良: サブリマトグラフによる亜ヒ酸の精製と電量滴定によるその純度決定, 分析化学 22 (1973) 1460-1465.
- 101) 李正東, 沈迂: 精密電量滴定法を用いた三酸化二ヒ素の純度決定 (中国語タイトルから翻訳, タイトル及び本文中国語), 分析化学 第9巻 第5期 (1979) 571-573.
- 102) 田中龍彦, 黒岡和巳, 池田幸太郎, 小倉郁史: ヒ素(III)標準溶液の調製方法と安定性の検討, 日本化学会誌 8 (1998) 535-538.
- 103) 成川知弘, 黒岩貴芳, 千葉光一: 原子スペクトル分析におけるヒ素化合物の化学形態に依存する分析感度差, 分析化学 58 (2009) 185-195.
- 104) A. Hioki: A Coulometric Analysis Method and an Ion-exclusion Chromatographic Method for the Determination of Antimony(V) in Large Excess of Antimony(III), Anal. Sci. 24 (2008) 1099-1103.
- 105) 鈴木俊宏, 大畑昌輝, 三浦勉, 日置昭治: LC-ICP-MSによる大過剰As(III)共存下での微量As(V)の定量, 日本分析化学会第57年会(福岡大学)(2008).
- 106) 中村修一, 大角泰章: 標準試薬シュウ酸ナトリウムの製造研究(第1報)-炭酸ナトリウムとシュウ酸とによる方法並にシュウ酸ナトリウムの再結晶について, 大阪工業技術試験所季報 4 (1953) 141-146.
- 107) 中村修一, 大角泰章, 佐藤清: 標準試薬シュウ酸ナトリウムの製造研究(第2報)-乾燥温度について, 大阪工業技術試験所季報 8 (1957) 41-45.
- 108) W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis 10th ed., p. 145 (John Wiley & Sons, Inc., 1948).
- 109) National Bureau of Standards: NBS Special Publication 260-24, Standard Reference Materials, Comparison of Redox Standards (National Bureau of Standards, Maryland,

- 1972).
- 110) M. Breitenbach: Präzisionscoulometrische Redoxtitration von Natriumoxalat (ドイツ語タイトルの翻訳: 酸化還元滴定を用いたしゅう酸ナトリウムの精密電量滴定, 本文ドイツ語), Metrologische Abhandlungen 8 (1988) 335-342.
- 111) T. Tanaka, A. Takahashi, S. Kobayashi and A. Muzuike: Coulometric Titration of Sodium Oxalate with Electrogenerated Lead(II), Anal. Sci. 9 (1993) 455-457.
- 112) 遠山一郎, 高内啓一: 標準試薬重クロム酸カリウムの製造について (第1報) - 精製方法および結晶実験について, 大阪工業技術試験所季報 10 (1959) 48-52.
- 113) 佐藤清, 遠山一郎, 中村富三: 標準試薬重クロム酸カリウムの製造について (第2報) - 製造条件および溶液の安定性について, 大阪工業技術試験所季報 13 (1962) 40-47.
- 114) T. Yoshimori, T. Tanaka, M. Ogawa and T. Horikoshi: Purification of potassium dichromate and its assay by precise coulometric titration, Anal Chim Acta 63 (1973) 351-357.
- 115) T. Yoshimori and K. Kamijoh: Drying conditions for potassium dichromate, Talanta 29 (1982) 343-344.
- 116) G. Marinenko and J. K. Taylor: Precise Coulometric Titration of Potassium Dichromate, J. Res. NBS (Phys. Chem.) 67A (1963) 453-459.
- 117) J. Knoeck and H. Diehl: Coulometric assay of the primary standards potassium dichromate and ammonium hexanitratocerate, Talanta 16 (1969) 181-193.
- 118) C. E. Champion, G. Marinenko, J. K. Taylor and W. E. Schmidt: Determination of Submicrogram Amounts of Chromium by Coulometric Titrimetry, Anal. Chem. 42 (1970) 1210-1213.
- 119) 李正東, 沈迂: 精密電量滴定法を用いた二クロム酸カリウムの純度決定 (中国語タイトルから翻訳, タイトル及び本文中国語), 分析化学 第6巻 第5期 (1978) 347-351.
- 120) K. W. Pratt: Automated, high-precision coulometric titrimetry part I Engineering and implementation, Anal. Chim. Acta 289 (1994) 125-134.
- 121) Betty-Jayne de Vos: Aqueous Ethanol and Fluoride Certified Reference Materials (Tenth International Symposium on Biological and Environmental Reference Materials, South Carolina, 2006).
- 122) 鳥養栄一, 石井英一, 川見洋二: ヨウ素酸およびその塩類に関する研究 (第2報) - 高純度ヨウ素酸カリウムの製造, 大阪工業技術試験所季報 11 (1960) 298-306.
- 123) V. A. Stenger: Requirements for Primary Redox Standards, Anal. Chem. 23 (1951) 1540-1543.
- 124) Valid Analytical Measurement: Meeting the Traceability requirements of ISO 17025, An Analyst's Guide Third Edition September 2005 (Laboratory of the Government Chemist, UK, 2005).
- 125) K. Rowley and E. H. Swift: Coulometric Titration of Thiosulfate with Iodine, Anal. Chem. 26 (1954) 373-375.
- 126) L. Ma: Determination of the purity of potassium iodate by constant-current coulometry, Accred. Qual. Assur. 7 (2002) 163-167.
- 127) 田中龍彦, 林裕也, 小宮佳和, 奈部川英則, 林英男: チオ硫酸ナトリウム溶液の安定性とヨウ素酸カリウムの電量ヨウ素滴定, 分析化学 56 (2007) 327-332.
- 128) P. W. Atkins 著, 千原秀昭, 中村亘男訳: アトキンス物理化学 (下) 第4版 (東京化学同人, 1993).
- 129) 遠山一郎: 高純度塩化ナトリウムの製造に関する研究 (第2報) - 塩酸ガスに依る精製法に就いて, 大阪工業技術試験所季報 5 (1954) 107-111.
- 130) 佐藤清, 大角泰章: 高純度塩化ナトリウム塩中の微量カルシウムの定量に就いて, 大阪工業技術試験所季報 5 (1954) 235-238.
- 131) 佐藤清, 高内啓一: 標準試薬塩化ナトリウム中の微量マグネシウムの定量について (第1報), 大阪工業技術試験所季報 8 (1957) 35-40.
- 132) 遠山一郎: 高純度塩化ナトリウムの製造 (第3報) - イオン交換樹脂による精製法について, 大阪工業技術試験所季報 8 (1957) 180-183.
- 133) 佐藤清, 高内啓一: 標準試薬塩化ナトリウム中の微量マグネシウムの定量 (キシリジルブルーによる光電比色方法), 大阪工業技術試験所季報 10 (1959) 293-300.
- 134) G. Marinenko and J. K. Taylor: Precise Coulometric Titration of Halides, J. Res. NBS (Phys. Chem.) 67A (1963) 31-35.
- 135) 吉森孝良, 松原いく子, 広沢顕二, 田中龍彦: 精密電量滴定法による純度分析と標準溶液の標定, 分析化学 19 (1970) 681-687.
- 136) T. Yoshimori, T. Tanaka: Coulometric investigation on the use of single crystals of sodium chloride as a primary standard, Anal. Chim. Acta 55 (1971) 185-191.
- 137) K. Little: Practical analysis of high purity chemicals-V: Precision silver chloride gravimetry, Talanta 18 (1971)

- 927-933.
- 138) M. Breitenbach, H. J. Jansky, J. N. Levchenkow and A. A. Proskurnikov: Gemeinsame präzisionscoulometrische Arbeiten des ASMW und des VNIIMSO für die Argentometrie (ドイツ語), Metrologische Abhandlungen 9 (1989) 197-204.
- 139) Tang Gao-hua and Lin Da-wei: 精密電量滴定法を用いた塩化ナトリウムの純度決定(中国語タイトルの翻訳, 本文中国語), Acta Metrologica Sinica (計量学報) 第2巻 第3期 (1981) 233-237.
- 140) TR Z 0010-1999 沈殿反応を用いた電量滴定法による高純度物質の純度測定方法, 日本規格協会 (1999).
- 141) 高木誠司: 定量分析の実験と計算 改訂版 第1巻 定量分析概論 重量分析法 (共立出版株式会社, 東京, 1987)
- 142) TR Z 0020-2002 電量滴定法による高純度物質の純度測定方法—中和反応, 日本規格協会 (2002).
- 143) TR Z 0021-2002 電量滴定法による高純度物質の純度測定方法—酸化還元反応, 日本規格協会 (2002).
- 144) Toshiaki Asakai, Ryota Minegishi, Norie Inaba, Yutaka Ishimura, Mariko Murayama, Tatsuhiko Tanaka: Investigation of the Drying Conditions for Amidosulfuric Acid, Anal. Sci. 22 (2006) 461-463.
- 145) Toshiaki Asakai, Yoshihiro Kakihara, Yasuharu Kozuka, Sadao Hossaka, Mariko Murayama, Tatsuhiko Tanaka: Evaluation of Certified Reference Materials for Oxidation-Reduction Titration by Precise Coulometric Titration and Volumetric Analysis, Anal. Chim. Acta, 567 (2006) 269-276.
- 146) Toshiaki Asakai, Hisao Hara, Mariko Murayama, Tatsuhiko Tanaka: Influence of AgCl Precipitates on the Precipitation Titration of Sodium Chloride by Constant-Current Coulometry, Anal. Sci. 22 (2006) 1121-1124.
- 147) Toshiaki Asakai, Mariko Murayama, Tatsuhiko Tanaka: Determination of the purity of acidimetric standards by constant-current coulometry, and the intercomparison between CRMs, Accred. Qual. Assur. 12 (2007) 151-155.
- 148) Toshiaki Asakai, Mariko Murayama, Tatsuhiko Tanaka: Precise coulometric titration of sodium thiosulfate and development of potassium iodate as a redox standard, Talanta 73 (2007) 346-351.
- 149) 朝海敏昭, 小倉辰徳, 村山真理子, 田中龍彦: 高純度炭酸ナトリウムの乾燥条件の検討, 分析化学 57 (2008) 49-53.
- 150) Toshiaki Asakai, Mariko Murayama: Scheme and studies of reference materials for volumetric analysis in Japan, Accred. Qual. Assur. 13 (2008) 351-360.
- 151) Toshiaki Asakai, Akiharu Hioki: Investigation on drying conditions and assays of amidosulfuric acid and sodium carbonate by acidimetric coulometric titration and gravimetric titration, Accred. Qual. Assur. 15 (2010) 391-399.