

技術論文

計量法トレーサビリティ制度により供給される
揮発性有機化合物標準液の開発上野 博子^{®1}, 山澤 賢¹, 四角目和広¹, 角田 欣一²

計量法トレーサビリティ制度 (Japan Calibration Service System, JCSS) により供給するトリプロモメタン, ジプロモクロロメタン, プロモジクロロメタン, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, 1,4-ジクロロベンゼン, 6物質の特定標準液の開発を行った。標準液の調製方法, 濃度測定方法を開発し, 6か月間の保存安定性を評価した。また, JCSS 制度においては特定標準液から特定二次標準液への値付けが行われるため, その値付け結果に対する不確かさを併せて評価した。保存安定性試験を行う際, 各測定月において測定の度に複数の標準液を調製して測定を行い, 全測定値から枝分かれ分散分析を行うことにより, 保存安定性, 調製, アンプルへの小分け, 測定の各標準不確かさを求めた。各物質の拡張不確かさは0.2~0.5% ($k=2$) であり, この結果により不確かさの評価された標準物質の供給が可能となった。

1 緒 言

ベンゼン, ジクロロメタンなどの揮発性有機化合物は産業界において洗浄剤や溶剤として幅広く使われているが, 環境中に排出されると公害や健康被害を起すことから大気汚染防止法, 水質汚濁防止法などにより規制されている。

一方, 近年の化学分析において, 「データの信頼性」が重要なキーワードのひとつとなっている。更に, 現在の化学分析の主流となっている機器分析では検量線の作成に必要な標準物質の信頼性が「データの信頼性」に影響を与える重要な因子と考えられる。

日本の国内においては, 1993年より計量法トレーサビリティ制度 (Japan Calibration Service System, JCSS) が施行され, 国家標準にトレーサブルな標準物質が供給されているが, 当初はその制度により供給される標準物質は, 無機系の標準物質であり, 特に有機系標準物質については, 国家標準にトレーサブルな標準は供給されていなかった。そのため, 測定データの信頼性, データの相互比較・受け入れに支障をきたすことがあり, 産業界から基準となる標準物質の供給が強く望まれていた。そこで, 有機系標準物質の開発計画が立てられ¹⁾, 1期目はジクロロメタンや四塩化炭素等の7物質を, 2期目はキシレンやベンゼン等の10物質の開発が行われた。化学物質評価研究機構は

JCSS 制度における指定校正機関として特定標準物質 (国家標準物質) の製造, 維持管理を行い, 更に登録事業者が製造する特定二次標準物質について特定標準物質による値付けを行っている。そのため, 標準液の開発で求められるのは, 特定標準液 (特定標準物質に相当) の開発とそれを用いて特定二次標準液 (特定二次標準物質に相当) へ値付けを行った場合の値付け結果に対する不確かさの評価である。

今回は, 第3期として, トリプロモメタン, ジプロモクロロメタン, プロモジクロロメタン, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, 1,4-ジクロロベンゼンについて, 市販の試薬を原料物質として特定標準液の調製方法を確立した。また, その保存安定性を評価して特定標準液の不確かさを求めた。更に, 特定二次標準液への値付け方法を確立し, その場合の不確かさを評価した。なお, 実際に供給される特定標準液は独立行政法人産業技術総合研究所で開発された基準物質を用いている。

2 実 験

2.1 試 薬

トリプロモメタン (>95.0%), *trans*-1,2-ジクロロエチレン (>98.0%), 1,4-ジクロロベンゼン (>99.0%) は関東化学製, 1,2-ジクロロプロパン (98%) は ACROS ORGANICS 製, ジプロモクロロメタン (>98.0%), プロモジクロロメタン (>98.0%) は和光純薬工業製トリハロメタン測定用を, 希釈溶媒のメタノール (>99.8%) 及びヘキサン (>96.0%) は関東化学製水質試験用を用いた。

¹ 財団法人化学物質評価研究機構: 345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600

² 群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻: 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

2.2 装置

保存試料及び検量線用標準液の調製には、メトラー・トレド製てんびん、AT-400 (ひょう量 400 g, 感度 0.1 mg) 及び PR5003 (ひょう量 5000 g, 感度 1 mg), 及び京都電子工業製密度計 DA-510 (製造メーカーの仕様書による測定の繰り返し性 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$) を用いた。試料の保存には三洋電機製 MEDICOOL MPR-311 型冷蔵庫を用いた。

濃度の測定にはヒューレット・パッカード製ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器 HP6890 を用いた。試料の注入にはヒューレット・パッカード製オートインジェクタ 7683 (製造メーカーの仕様書による面積の繰り返し性 0.3%) を用いた。カラムはヒューレット・パッカード製 HP-624 (75 m \times 0.53 mm i.d., 3.0 μm), J & W 製 DB-WAX (60 m \times 0.53 mm i.d., 1.0 μm) を用いた。

2.3 保存安定性試験用試料の調製

試料は質量比混合法により調製し、密度を測定して mg L^{-1} の単位に換算した。

トリプロモメタン標準液中間原料：質量を測定したガラス容器にメタノール (又はヘキサン) 約 100 mL を入れひょう量し、更にトリプロモメタン約 1 g を加えひょう量した。これを中間原料 A (10000 mg L^{-1}) とした。中間原料 A (10000 mg L^{-1}) を溶媒で希釈して中間原料 B (1000 mg L^{-1}) を調製した。

トリプロモメタン標準液 (1000 mg L^{-1})：質量を測定した全量フラスコにメタノール (又はヘキサン) 約 270 mL を入れひょう量し、更にトリプロモメタン中間原料 A を約 30 mL 加えひょう量した。試料は呼び容量 10 mL のホウケイ酸ガラス製褐色アンプルに 8 mL ずつ充填した後、パーナーを用いて熔封した。試料は各物質とも 300 mL ずつ調製し、30 本のアンプルに小分けした。

トリプロモメタン標準液 (100 mg L^{-1})：質量を測定した全量フラスコにメタノール (又はヘキサン) 約 270 mL を入れひょう量し、更にトリプロモメタン中間原料 B を約 30 mL 加えひょう量した。トリプロモメタン標準液 (1000 mg L^{-1}) と同様にアンプルへ小分けした。試料はすべて冷蔵庫 ($5^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$) に保存した。

trans-1,2-ジクロロエチレン、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、1,2-ジクロロプロパンもトリプロモメタンと同様に調製した。

1,4-ジクロロベンゼン標準液中間原料：質量を測定したガラス容器に 1,4-ジクロロベンゼン (固体) 約 1 g を入れひょう量し、更にメタノール (又はヘキサン) 約 100 mL を加えひょう量した。これを中間原料 A (10000 mg L^{-1}) とした。中間原料 B (1000 mg L^{-1}), 1,4-ジクロロベンゼン標準液 (1000 mg L^{-1}) 及び 1,4-ジクロロベンゼン標準液 (100 mg L^{-1}) はトリプロモメタン標準液と同様に調製

した。

2.4 検量線用標準液の調製

3.1 で述べる調製方法の検討の結果、検量線用標準液はすべてポリテトラフルオロエチレン (商品名：テフロン) 製ピストンシール型スクリューキャップ (商品名：ミニナートバルブ SC-100, ジーエルサイエンス製) 付きガラス容器を用いて質量比混合法により調製した。調製手順は 2.3 保存安定性試験用試料の調製と同様であるが、調製量はすべて 100 mL とした。検量線用標準液は保存安定性試験の 0 か月目, 6 か月目の測定の度に中間原料を含め 4 ロットずつ調製した。

3 結果及び考察

前述のように、JCSS 制度においては特定標準物質から特定二次標準物質へ値付けが行われる。そのため、特定標準液の調製、特定二次標準液への値付け (測定) を精確に行う必要がある。また、標準物質は調製濃度や値付け濃度などの初期に付与された濃度を用いて後の測定に用いられるため、特定標準液の保存安定性を評価しておく必要がある。特定標準液の不確かさの要素として以下の項目が挙げられる。

- ① 特定標準液の原料物質の不確かさ
原料純度の不確かさ・希釈溶媒の不確かさ
- ② 特定標準液の調製の不確かさ
- ③ 特定標準液の小分け (均質性) の不確かさ
- ④ 特定標準液の保存安定性の不確かさ

更に、特定標準液から特定二次標準液へ値付けた場合の値付け結果に対する不確かさの評価には以下の項目が必要になる。

- ⑤ 特定標準液で特定二次標準液を値付けたときの測定の不確かさ

ここで特定標準液の原料物質の不確かさ (①) のうち、原料純度の不確かさに関しては独立行政法人産業技術総合研究所で評価された。一方、希釈溶媒の不確かさ、及び ②～⑤ の不確かさについては本研究で評価した。具体的には、標準液の調製によるロット間のばらつき (②), 調製した標準液のアンプルへの小分けによるばらつき (③), 特定標準液の保存安定性によるばらつき (④), 特定標準液から特定二次標準液へ値付け時の測定によるばらつき (⑤) を同時に評価した。そのため、実験計画法に基づいた実験を行った。すなわち、保存安定性試験での測定における検量線用標準液を複数ロット調製し、それぞれの調製ロットの検量線用標準液で保存安定性試験用に小分けしたアンプルの濃度測定を行った。これを枝分かれ分散分析²⁾³⁾で処理し、各要因の不確かさの評価を行った。保存安定性試験は特定標準液の保存安定性を評価しているが、その濃

Table 1 Result of the repeatability of preparation for calibration standard solutions of bromodichloromethane

	Measured concentration/mg L ⁻¹			
	Calibration solution			
	1	2	3	4
	99.50	99.45	99.61	99.38
	99.38	99.37	99.50	99.48
	99.61	99.38	99.52	99.41
	99.45	99.60	99.37	99.46
	99.36	99.58	99.63	99.51
Mean	99.46	99.48	99.53	99.45

度測定は特定二次標準液へ値付けする場合と同様であると想定されたため、測定結果のばらつきは⑤の値付けの不確かさとして評価した。

3.1 標準液の調製方法の妥当性の検討

揮発性の高い有機標準液の調製においては、調製容器の密閉性が重要であると考えた。無機系の標準液の調製に広く用いられる全量フラスコのようなスリつきのふたの容器においては、溶媒等の揮発による質量変化が心配された。そこで、ミニナートバルブ付きガラス容器を用いた。使用前に実際の容器の密閉度を確認するため、ヘキサンを入れ質量の経時変化を測定したところ、各容器により質量変化の大きいものがあった⁴⁾。無作為に選んだキャップと容器の組み合わせによる密閉性はそれぞれ異なった。更に質量変化の大きかった組み合わせのキャップを交換して同様に質量変化を確認すると、変化せず密閉性が保たれていることが確認された(5日後, -0.01%)。そこで、使用前にすべての容器にヘキサンを入れて質量変化のないことを確認し、キャップと瓶に番号を付け、毎回同じ組み合わせで使用することとした。

調製は、質量比混合法を用いた。質量を測定した調製容器に溶媒を入れてひょう量し、原料物質を加えて10000 mg L⁻¹の原液とした。ただし、1,4-ジクロロベンゼンは原料物質が固体であるため、原料物質を先に加えてひょう量した後、溶媒を加えた。密度の測定は、濃度単位を g g⁻¹ から mg L⁻¹ に換算するために行った。更に、この原液を同溶媒で希釈し1000 mg L⁻¹の中間原料とした。原液を希釈して1000 mg L⁻¹標準液を、中間原料を希釈して100 mg L⁻¹標準液を調製した。

以上の調製方法の妥当性の確認を行った。プロモジクロロメタン標準液を上記の方法で各5組調製し、そのうちの1組を試料として他の4組の標準液で濃度の値付けを行った。測定結果をTable 1にまとめる。この測定値について、更に一元配置の分散分析を行った結果をTable 2に示す。

Table 2 Analysis of variance table for bromodichloromethane

Source	S	f	V
Between	0.01765	3	0.005885
Within	0.14192	16	0.008870
Total	0.15957	19	

S: sum of squares; f: degree of freedom; V: varian

各標準液により値付けられた測定結果は、各標準液の調製のばらつき(級間変動, V_B)によるものと考えた。Table 2の結果から標準液の調製のばらつき(V_B)は、繰り返し測定(級内変動, V_W)より小さい値を示した。更に、その比($F_0 = V_B/V_W$)を求め、有意差検定した結果、 $F_0 = 0.66$, $F(3,16, 0.05) = 3.24$ より $F_0 < F$ となり、5%の有意水準で有意差なしという結果となった。これらの評価に基づき、今回用いた調製方法は用いる容器の密閉度を確認して使用することを含め、揮発性の高い標準液の調製に適切であると判断した。

3.2 ガスクロマトグラフィーの測定条件の検討

標準液の調製方法の検討、保存安定性試験を行う上で、濃度の測定による評価が必要になるため、精確な濃度の測定条件の検討を初めに行った。

ガスクロマトグラフの分離条件は、溶媒中の微量不純物との分離を考慮して決定した。また、繰り返し性の良い結果が必要となるためオンカラム注入法を用いた。Table 3にその条件を示す。

Table 3の条件で標準液の濃度付近における検量線を作成したところ(100 mg L⁻¹で80 mg L⁻¹~120 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹で800 mg L⁻¹~1200 mg L⁻¹)原点を通る良い直線関係を示し、相関係数 r は100 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹共に0.9995以上であった。更に、値付けされる標準液が検量線用標準液の濃度値に近いものであることから1点検量線を用いることとした。また、繰り返し測定におけるピーク面積の相対標準偏差は100 mg L⁻¹で0.1~0.2% (各 $n = 10$), 1000 mg L⁻¹で0.1~0.3% (各 $n = 10$)であり、濃度測定による保存安定性試験等の評価を行う上で問題ないと判断した。

3.3 保存安定性試験

保存安定性試験により得られた結果をTable 4に示した。5°Cで保存した場合の6か月後の濃度変化はトリプロモメタンの場合-0.04~0.03%, ジプロモクロロメタンの場合-0.1~0.07%, プロモジクロロメタンの場合0.01~0.1%, *trans*-1,2-ジクロロエチレンの場合-0.07~0.05%, 1,2-ジクロロプロパンの場合0.05~0.13%, 1,4-ジクロロベンゼンの場合-0.14~0.07%であった。本実験で評価

Table 3 GC-FID conditions for analysis

	Solvent	
	Methanol	Hexane
Carrier gas	Helium	
Flow rate	5 mL min ⁻¹	
Injection	On column	
Sample volume	2 μL	
Injector temperature	Column temp. + 3°C	
Column	HP-624	DB-WAX
Detector temperature	250°C	
Oven temperature		
tribromomethane	40°C (5 min) to 160°C (9 min) at 20°C min ⁻¹	40°C (5 min) to 130°C (11.5 min) at 20°C min ⁻¹
bromodichloromethane	40°C (5 min) to 94°C at 3°C min ⁻¹	40°C (5 min) to 130°C at 5°C min ⁻¹
dibromochloromethane	40°C (5 min) to 120°C (11 min) at 20°C min ⁻¹	40°C (5 min) to 120°C (9 min) at 20°C min ⁻¹
<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene	40°C (5 min) to 105°C at 5°C min ⁻¹	40°C (5 min) to 100°C at 5°C min ⁻¹
1,2-dichloropropane	40°C (7 min) to 65°C at 1°C min ⁻¹	30°C (7 min) to 50°C at 1°C min ⁻¹
1,4-dichlorobenzene	40°C (5 min) to 170°C (8.5 min) at 20°C min ⁻¹	40°C (5 min) to 160°C (6 min) at 20°C min ⁻¹

Table 4 Results of the storage stability test of standard solutions

	Solvent	Measured concentration/mg L ^{-1 a)}	
		Storage (month)	
		0	6
Tribromomethane	Methanol	1008.5 ± 0.5	1008.5 ± 0.3
		100.45 ± 0.02	100.41 ± 0.06
	Hexane	989.7 ± 0.4	989.6 ± 0.3
		99.08 ± 0.07	99.11 ± 0.06
Dibromochloromethane	Methanol	1002.5 ± 0.3	1002.9 ± 0.4
		101.12 ± 0.03	101.19 ± 0.06
	Hexane	998.0 ± 0.6	998.6 ± 0.4
		99.31 ± 0.06	99.21 ± 0.13
Bromodichloroethane	Methanol	1018.7 ± 0.3	1018.8 ± 0.9
		101.31 ± 0.07	101.35 ± 0.05
	Hexane	999.9 ± 0.7	1000.5 ± 0.6
		99.68 ± 0.08	99.78 ± 0.03
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	Methanol	999.8 ± 1.3	1000.3 ± 0.6
		99.59 ± 0.21	99.52 ± 0.10
	Hexane	987.4 ± 0.9	987.0 ± 0.8
		99.67 ± 0.06	99.65 ± 0.07
1,2-Dichloropropane	Methanol	1004.0 ± 0.5	1004.5 ± 0.3
		99.89 ± 0.04	99.95 ± 0.09
	Hexane	991.6 ± 0.2	992.9 ± 0.7
		99.51 ± 0.06	99.60 ± 0.06
1,4-Dichlorobenzene	Methanol	1005.8 ± 0.2	1005.2 ± 0.6
		100.47 ± 0.08	100.54 ± 0.05
	Hexane	993.7 ± 0.6	993.4 ± 0.9
		99.80 ± 0.07	99.66 ± 0.03

a) Mean ± standard deviation (n = 4)

した6物質はいずれも、溶媒や標準液の濃度に関係なくアンフル充填の5°C保存で経時変化を起さず安定であることが分かった。したがって、特定標準液の場合も、アンフル充填の後冷蔵庫保存することで6か月間濃度の保存安定性を確保でき、その間は調製濃度を用いた濃度の値付けが可能であると判断した。

4 値付けの不確かさの評価

4.1 原料物質の不確かさ

原料物質の不確かさには、原料純度の不確かさと、希釈溶媒の不確かさが挙げられる。本試験で開発した標準液はJCSS制度で特定標準物質として使用される。その特定標準物質の原料は独立行政法人産業技術総合研究所が純度を

Table 5 Measured concentrations of the storage stability test for 1,2-dichloropropane standard solution^{a)}

Storage 0 month			Measured concentration/mg L ⁻¹			
Concentration of calibration solution/mg L ⁻¹	<i>n</i>	Sample				
		1	2	3	4	
1	100.44	1	99.96	99.73	99.95	99.87
		2	99.98	100.11	99.98	100.08
		3	99.70	99.89	99.96	99.65
2	100.24	1	99.91	99.82	100.09	99.93
		2	99.54	100.06	100.07	99.70
		3	99.80	99.88	100.02	99.87
3	100.50	1	99.94	99.85	99.81	100.05
		2	99.86	100.22	99.88	100.26
		3	99.83	100.03	100.06	99.77
4	100.11	1	100.03	100.10	99.85	100.04
		2	99.81	99.40	99.50	99.67
		3	99.68	99.87	99.85	99.79
Storage 6 month			Measured concentration/mg L ⁻¹			
Concentration of calibration solution/mg L ⁻¹	<i>n</i>	Sample				
		1	2	3	4	
1	100.08	1	100.09	100.08	100.13	100.01
		2	100.09	99.90	99.86	100.06
		3	99.83	99.83	100.00	100.00
2	100.07	1	100.18	99.79	100.01	99.85
		2	100.16	99.98	100.09	99.48
		3	99.82	100.20	100.09	99.51
3	100.19	1	99.98	99.87	99.97	100.19
		2	99.90	100.01	99.83	99.96
		3	100.34	99.90	100.15	99.80
4	100.13	1	100.26	100.17	100.07	99.84
		2	99.86	99.79	99.90	99.81
		3	99.82	99.77	100.05	99.40

a) Solvet; Methanol

確定した高純度物質を用いる。そこで、前述のように、原料純度とその不確かさは産業技術総合研究所で決定されたものをそのまま用いた。

一方、希釈溶媒の不確かさは溶媒中に不純物として含まれる目的成分の量で表した。用いた希釈溶媒を濃度測定と同様の測定条件で測定した場合のクロマトグラムから定量成分の面積値の算出を妨害する大きさを基に評価した。各標準液をメタノール及びヘキサンで希釈してそれぞれ 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 溶液を調製し、その標準液と希釈に用いた溶媒をガスクロマトグラフで分析した。このとき、希釈溶媒のクロマトグラムの同成分のピーク面積が、100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 溶液を測定したクロマトグラムの定量成分のピーク面積より小さいことを確認した。そこで、この希釈溶媒による定量妨害が 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 以下であると、定量成分の濃度が 0~100 $\mu\text{g L}^{-1}$ の範囲で一様分布していると仮定した⁵⁾。

a から b の範囲で一様分布している場合の標準偏差は $(b-a)/2\sqrt{3}$ で表されるため、 $(100-0)/2\sqrt{3} = 30 \mu\text{g L}^{-1}$ とした。

4.2 その他の不確かさ

前述のように、調製の不確かさ、小分け（均質性）の不確かさ、保存安定性の不確かさ、測定の不確かさは保存安定性試験の結果の三段枝分かれ分散分析の結果から評価した²⁾³⁾。

Table 5 に 1,2-ジクロロプロパンのメタノール溶液、概略濃度 100 mg L^{-1} の保存安定性試験の全測定値をまとめた。また、その結果を三段枝分かれ分散分析した分散分析表を Table 6 に示した。

要因 A は 6 か月の保存による変動（保存安定性） $p = 2$ 、要因 B は測定ごとに調製した検量線用標準液による変動

Table 6 Analysis of variance table for 1,2-dichloropropane (methanol, 100 mg L⁻¹)

Source	S	f	V
A	0.09250	1	0.09250
B	0.24724	6	0.04121
C	0.90235	24	0.03760
W	2.02707	64	0.03167
Total	3.26916	95	0.03441

S: sum of squares; f: degree of freedom; V: variance; A: between storage stability variation, B: between concentration of calibration solution variation, C: between ampoule variation, W: measurement repeatability

(調製間変動) $q = 4$, 要因 C は測定に用いたアンプル間の変動 $r = 4$, 要因 W はアンプルごとの繰り返し測定の変動 $n = 3$ とする。

p, q, r, n は各要因における水準の標本数である。

要因 A の分散を MSp , 要因 B の分散を MSq , 要因 C の分散を MSr , 要因 W の分散を MS_e とすると, 各要因の推定値は, Table 6 から以下のように計算できる。

$$\text{保存による変動 } \sigma_p^2 = (MSp - MSq)/nrq = 0.001069$$

$$\text{調製間変動 } \sigma_q^2 = (MSq - MSr)/nr = 0.0003008$$

$$\text{アンプル間変動 } \sigma_r^2 = (MSr - MS_e)/n = 0.001975$$

$$\text{測定誤差変動 } \sigma_e^2 = MS_e = 0.003167$$

更に, 通常の標準液の値付けの状況に合わせて標準不確かさ (相対) を求めた。1 回調製した標準液から小分けされたアンプル 1 本で, 3 回測定した場合のその平均値の不確かさとする。

$$\text{保存による標準不確かさ } u_p = \sigma_p = \sqrt{0.001069} = 0.0327\%$$

$$\text{調製による標準不確かさ } u_q = \sigma_q = \sqrt{0.0003008} = 0.0173\%$$

$$\text{アンプル間の標準不確かさ } u_r = \sigma_r = \sqrt{0.001977} = 0.0444\%$$

$$\text{測定の標準不確かさ } u_e = \sigma_e/\sqrt{n} = \sqrt{0.003167}/\sqrt{3} = 0.1028\%$$

となる。以上の方法で各標準液の不確かさを求め, Table 7 にまとめた。

4.3 不確かさの合成

4.1 及び 4.2 で求めた各不確かさを合成して特定標準物質で測定二次標準物質に値付けた場合の値付け (測定) 値

の不確かさ u を求めた。

それぞれの不確かさは単位が異なるため相対標準偏差を求めて合成し合成標準不確かさを求めた。ここで, 最終値 y が測定値 a, b, c, \dots の独立な測定量であり, a, b, c, \dots の標準偏差がそれぞれ s_a, s_b, s_c, \dots であるとき, 相対標準偏差の平方の間には次のような関係がある⁶⁾⁷⁾。

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \dots}$$

よって, これまで求めたそれぞれの相対標準不確かさから, 合成標準不確かさは次式によって求めることができる。

$$u_c = \sqrt{u_p^2 + u_s^2 + u_p^2 + u_q^2 + u_r^2 + u_e^2}$$

$$u_c = 0.1333\%$$

95% の信頼の水準として包含係数 $k = 2^8)$ とした場合の拡張不確かさは

$$U = 0.27\%$$

となる。各物質の不確かさをバジェット表として Table 7 にまとめた。

バジェット表から, それぞれの不確かさを確認すると, 測定の不確かさがいずれの物質に対しても大きく寄与しているため, 更に精度を向上させるためには分析条件等の改善も今後の検討課題の一つといえる。また, 次の大きな要因としてアンプル間の不確かさが挙げられる。こちらもアンプルの充填方法等の改善が必要と思われる。しかし, 全体の拡張不確かさは包含係数 $k = 2$ のとき 0.5% 以下であり, これまで開発された同様の揮発性有機化合物の拡張不確かさ 0.4~2.3% ($k = 2$)⁴⁾⁹⁾ と比較して高精度であり, 揮発性の高い物質の標準液による値付けの不確かさとしては信頼に十分足るものであると判断される。

5 結 言

本実験により, 不確かさの評価された揮発性有機化合物標準液の供給のための基礎データを取得することができた。機器校正用の標準物質の信頼性は分析値の信頼性に大きく寄与するものであり, 本実験で得た結果を基に計量法トレーサビリティ制度において国家標準にトレーサブルな揮発性有機化合物標準液の供給が可能となった。

本研究は, 独立行政法人産業技術総合研究所からの委託により実施したものであり, 産業技術総合研究所 (当時, 物質工学工業技術研究所) のご協力により実施したことを付記し, 野村 明博士,

Table 7 Uncertainty budget for analysis of secondary standard solution

Solvent	Concentration mg L ⁻¹	Standard uncertainty, %							Expanded uncertainty (<i>k</i> = 2), %	
		Purity of raw material	Impurity of solvent	Storage stability of the calibration solution	Concentration of the calibration standard solution	Homogeneity of ampoule	Measurement (<i>n</i> = 3)	Combined standard uncertainty, %		
Tribromomethane	Methanol	1000	0.022	0.003	0	0.0676	0.0277	0.1068	0.1313	0.26
		100	0.022	0.03	0	0.0590	0	0.1084	0.1286	0.26
	Hexane	1000	0.022	0.003	0	0	0.0743	0.1123	0.1365	0.27
		100	0.055	0.03	0	0.0680	0.0732	0.1126	0.1628	0.33
Dibromochloromethane	Methanol	1000	0.011	0.003	0.0261	0	0.0637	0.0534	0.0879	0.18
		100	0.011	0.03	0.0351	0	0	0.1193	0.1281	0.26
	Hexane	1000	0.011	0.003	0.0259	0.0348	0.0353	0.1047	0.1192	0.24
		100	0.011	0.03	0.0612	0	0.0666	0.1536	0.1809	0.36
Bromodichloromethane	Methanol	1000	0.018	0.003	0	0.0618	0.0746	0.0823	0.1284	0.26
		100	0.018	0.03	0	0	0	0.1525	0.1563	0.31
	Hexane	1000	0.018	0.003	0.0307	0.0398	0	0.1132	0.1252	0.25
		100	0.018	0.03	0.0683	0.0328	0.0668	0.0975	0.1444	0.29
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	Methanol	1000	0.022	0.003	0.0160	0	0.0986	0.0786	0.1290	0.26
		100	0.022	0.03	0.0425	0	0.1728	0.1037	0.2092	0.42
	Hexane	1000	0.022	0.003	0	0.0699	0.0871	0.1184	0.1642	0.33
		100	0.022	0.03	0	0	0.0605	0.0979	0.1207	0.24
1,2-Dichloropropane	Methanol	1000	0.055	0.003	0.0263	0.0366	0.0178	0.0726	0.1032	0.21
		100	0.055	0.03	0.0327	0.0173	0.0444	0.1028	0.1333	0.27
	Hexane	1000	0.055	0.003	0.0860	0.0496	0.0329	0.1000	0.1548	0.31
		100	0.055	0.03	0.0377	0.0602	0.0807	0.0941	0.1558	0.31
1,4-Dichlorobenzene	Methanol	1000	0.015	0.003	0	0.0785	0.0827	0.0723	0.1359	0.27
		100	0.015	0.03	0	0.0796	0	0.1389	0.1634	0.33
	Hexane	1000	0.015	0.003	0	0	0.0677	0.1315	0.1487	0.30
		100	0.015	0.03	0.0887	0.0773	0	0.1150	0.1677	0.34

井原俊英博士ら関係者の皆様に感謝いたします。

文 献

- 1) 松本保輔, 丸山正暁, 四角目和広: *ぶんせき (Bunseki)*, **2005**, 401.
- 2) JIS Q 0035, 標準物質の認証—一般的及び統計的原則 (1997).
- 3) 石川 馨, 米山高範: “分散分析法入門”, (1967), (日科技連).
- 4) 上野博子: THE CHEMICAL TIMES, No. 1 (2003).
- 5) ISO6143, Gas analysis-comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures, (2001).
- 6) 宗森 信訓: “データのとり方とまとめ方—分析化学のための統計学”, (1991), (共立出版); J. N. Miller, J. C. Miller: “*Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*”, Second Edition, (1988), (Ellis Horwood Limited).
- 7) 林 茂雄, 馬場 涼訳: “計測における誤差解析入門”, (2000), (東京化学同人); J. R. Taylor: “*An Introduction to ERROR ANALYSIS The Study of Uncertainties in Physical Measurement*”, Second Edition, (1982), (University Science Books).
- 8) 飯塚幸三監修: “計測における不確かさの表現のガイド”, (1996), (日本規格協会).
- 9) 化学物質評価研究機構: “ダイオキシン簡易分析技術等研究開発成果報告書”, (2000).

Development of Volatile Organic Compound Standard Solutions based on Japan Calibration Service System

Hiroko UENO¹, Masaru YAMAZAWA¹, Kazuhiro SHIKAKUME¹ and Kin-ichi TSUNODA²

¹ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600, Shimo-takano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043

² Department of Chemistry and Chemical Biology, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515

(Received 10 December 2007, Accepted 8 February 2008)

Specified standard solutions of six kinds of volatile organic compounds (tribromomethane, dibromochloromethane, bromodichloromethane, *trans*-1,2-dichloroethylene, 1,2-dichloropropane and 1,4-dichlorobenzene) have been developed based on Japan Calibration Service System (JCSS). Two concentration levels of standard solutions for each organic compound, 100 mg L⁻¹ and 1000 mg L⁻¹, were prepared. The concentration of the prepared standard solution was calculated based on weighing the pure organic compound and the solvent, methanol or hexane (gravimetric method). A storage stability test of six months was carried out, where the standard solutions were subdivided to ampoules and stored at 5°C. The concentration change of all the solutions tested for six months was within -0.2~0.2%. In JCSS, the specified standard solution calibrate the concentration of the secondary standard solution; thus, the uncertainty of the concentration of a secondary standard solution calibrated by the specified standard solution was evaluated. Concretely, the values of the uncertainty coming from the following five components were counted: 1) the purity of raw materials and solvents, 2) the preparation process of the specified standard solution, 3) subdivision of the specified standard solution to ampoules, 4) the storage stability of the specified standard solution, and 5) GC measurements for calibration of the secondary standard solution. The uncertainties from the above components except for 1), were calculated by an analysis of the variance for all data of the storage stability test; 0.2~0.5% of the expanded uncertainties ($k = 2$) for the calibrated values of all the secondary standard solutions were obtained.

Keywords : volatile organic compound standard solution ; gravimetric method ; gas-chromatography-flame ionization detection ; storage stability ; uncertainty.