

## 標準物質の値付けの実施について 標準物質（有機標準液）：揮発性有機化合物 25 種混合標準液

### 1. 背景

ベンゼンや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など幅広く使用されているが、環境中に排出されると公害や健康被害を引き起こすことから、環境基準や排水基準などの基準値が定められている。これら揮発性有機化合物の測定方法には「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」(JIS K 0125)が広く使われており、信頼性の高い標準液が望まれていたことから、計量法の規定に基づく標準液(JCSS)として揮発性有機化合物 23 種混合標準液(メタノール希釈のものであって、1,1-ジクロロエチレン、*trans*-1,2-ジクロロエチレン、*cis*-1,2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、*cis*-1,3-ジクロロプロペン、*trans*-1,3-ジクロロプロペン、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン、トリブromメタン、1,4-ジクロロベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン及びトルエンの各濃度が 1 グラム毎リットルのもの)が供給されている。

一方、有機合成用溶媒や各種溶剤などに用いられている揮発性有機化合物である 1,4-ジオキサンは、吸入によるめまいや吐き気等の急性毒性を示すため、ヒトの健康に係わる物質として水道法における水質基準項目(基準値: 0.05 mg/L)に挙げられている。また、低沸点溶剤やガソリンのオクタン価向上剤などに用いられている揮発性有機化合物である *t*-ブチルメチルエーテルは、発がん性が示唆されており、水道法における水質管理目標設定項目(目標値: 0.02 mg/L)に挙げられている。

水道法における水質基準項目等に設定されている、これら揮発性有機化合物の濃度を適切に評価するには、公定法に即した適切な測定を行うと同時に、国際単位系にトレーサブルな標準物質の使用が不可欠であり、信頼性の高い標準液の供給が水道水検査機関等から望まれていた。平成 27 年 4 月 1 日施行の水道水質基準に関する省令の改正によって、水質検査方法における標準原液として JCSS を用いることができるようになったことから、供給済の揮発性有機化合物 23 種混合標準液に 1,4-ジオキサン及び *t*-ブチルメチルエーテルの 2 成分を加えた標準液の供給が待望されている。

今般、産業技術総合研究所より国際単位系にトレーサブルな 1,4-ジオキサン及び *t*-ブチルメチルエーテルが標準物質として開発され、これら 2 成分を加えた揮発性有機化合物 25 種混合標準液に関して標準物質の値付けの実施が技術的に可能となったので、特定標準物質を用いて行う標準物質の値付け(特定標準器による校正等)を開始することとしたい。

## 2. 特定標準物質

揮発性有機化合物 25 種混合標準液であって、一般財団法人化学物質評価研究機構が保管する標準液製造用精密天びん及び分析計測装置を用いて製造されたもの

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

特定標準物質を用いて行う標準物質の値付けの不確かさは、以下に示す基準物質の特性値、特定標準物質の調製に用いる溶媒、特定標準物質の調製、特定標準物質の保存安定性、標準物質の濃度測定それぞれの不確かさを合成して求めた。

特定標準物質の製造に際しては、国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター（NMIJ）において値付けがなされた認証標準物質（NMIJ CRM）を基準物質として用いる。基準物質の特性値の不確かさは、NMIJ CRM の認証書に記載されており、表 1 に示したとおりである。

特定標準物質の調製に用いる溶媒の不確かさは、溶媒中に不純物として含まれる値付け対象成分について考慮したものであり、調製に用いた溶媒をガスクロマトグラフ質量分析計で測定し、定量下限値以下であることを確認し、溶媒による定量妨害が 0 から定量下限値までの矩形分布であるとして求めた。

特定標準物質の調製の不確かさは、各成分濃度が約 1000 mg/L（溶媒：メタノール）の標準液を質量比混合法で 4 組調製し、そのうちの 3 組を用いて、残りの 1 組の濃度をガスクロマトグラフにより測定し、得られた結果に対して一元配置の分散分析を行い評価した。この不確かさは、検量線間の不偏分散から検量線内の不偏分散（繰返し誤差）を差し引き、測定回数で除して計算したが、差し引きの結果が負となる場合の扱いは、JIS Q 0035 7.9 「測定方法の併行精度が不十分な場合」に従った。なお、各基準物質に不純物として含まれる相互の成分については、濃度算出に影響を与える場合には補正を行うこととしているが、その濃度補正による不確かさは充分小さく無視できると判断した。また、質量比混合法で得られた質量分率を質量濃度にする際の密度測定に伴う不確かさも同様に無視できると判断した。

標準物質の濃度測定の不確かさは、各成分濃度が約 1000 mg/L の標準液（溶媒：メタノール）をガスクロマトグラフにより 20 回繰返し測定した濃度の実験標準偏差から、3 回測定の平均値に対する標準不確かさとして計算したものをを用いた。

特定標準物質の保存安定性の不確かさは、各成分濃度が約 1000 mg/L（溶媒：メタノール）の標準液を質量比混合法で調製したものを保存試料とし、調製直後（保存 0 か月目）、保存 6 か月目、保存 12 か月目に保存試料からそれぞれ 3 本取り出し、新たに質量比混合法で調製した標準液（検量線）を用いて、ガスクロマトグラフ法で測定した。得られた結果について、回帰分析を行い、単回帰係数及び単回帰係数のばらつきから 6 か月間の保存安定性の不確かさを評価した。なお、容器はほうけい酸ガラス製褐色アンプル、保存温度

は5 の条件とした。

以上の不確かさは、全て濃度に対する相対標準不確かさ(%)として求め、それらを二乗和した正の平方根を合成標準不確かさとし、包含係数 ( $k=2$ ) を乗じて拡張不確かさを求めた(下記、表1参照)。

表1 特定標準物質を用いて行う標準物質の値付けの不確かさバジェット表

成分	基準物質 の特性値 の不確か さ (%)	調製に 用いる 溶媒の 不確か さ (%)	特定標 準物質 の調製 の不確 かさ (%)	標準物 質の濃 度測定 の不確 かさ (%)	特定標準 物質の保 存安定性 の不確か さ(6か月) (%)	合成標 準不確 かさ (%)	拡張不 確かさ ( $k=2$ ) (%)
1,1-ジクロロエチレン	0.035	0.03	0.1190	0.1389	0.21	0.28	0.6
ジクロロメタン	0.005	0.03	0.0389	0.1161	0.2004	0.24	0.5
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.015	0.03	0.0416	0.1172	0.1091	0.17	0.4
<i>t</i> ブチルメチルエーテル	0.015	0.03	0.0347	0.1115	0.1066	0.16	0.4
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.035	0.03	0.0488	0.1117	0.1689	0.21	0.5
クロロホルム	0.01	0.03	0.1271	0.1059	0.1492	0.23	0.5
1,1,1-トリクロロエタン	0.02	0.03	0.0491	0.1152	0.1850	0.23	0.5
四塩化炭素	0.005	0.03	0.2048	0.1984	0.2223	0.36	0.8
ベンゼン	0.001167	0.03	0.0328	0.1107	0.2142	0.25	0.5
1,2-ジクロロエタン	0.007782	0.03	0.0357	0.1117	0.1633	0.20	0.5
トリクロロエチレン	0.1	0.03	0.0250	0.1134	0.1900	0.25	0.5
1,2-ジクロロプロパン	0.15	0.03	0.0567	0.1109	0.1479	0.25	0.5
プロモジクロロメタン	0.06	0.03	0.1182	0.1054	0.1588	0.23	0.5
<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.15	0.03	0.0886	0.1078	0.76	0.79	1.6
トルエン	0.003023	0.03	0.1058	0.1061	0.1603	0.22	0.5
<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.15	0.03	0.1485	0.1096	1.17	1.19	2.4
テトラクロロエチレン	0.005	0.03	0.1112	0.1161	0.1625	0.23	0.5
ジブロモクロロメタン	0.025	0.03	0.1066	0.1153	0.1579	0.23	0.5
<i>o</i> -キシレン	0.005	0.03	0.1229	0.1086	0.1796	0.25	0.5
トリプロモメタン	0.015	0.03	0.0916	0.1164	0.1735	0.23	0.5
1,4-ジクロロベンゼン	0.015	0.03	0.1093	0.1166	0.1598	0.23	0.5
1,4-ジオキサン	0.005	0.03	0.7897	0.6608	0.2237	1.05	2.2
<i>p</i> -キシレン	0.005	0.03	0.0633	0.1143	0.0879	0.16	0.4
<i>m</i> -キシレン	0.007782	0.03	0.1805	0.1133	0.0686	0.23	0.5
1,1,2-トリクロロエタン	0.01	0.03	0.1667	0.1179	0.0942	0.23	0.5

#### 4. 計量法第135条1項に基づく校正実施機関

一般財団法人化学物質評価研究機構

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

計量器の校正等を行う標準物質	期間
揮発性有機化合物25種混合標準液のうちメタノール希釈のものであって、1,1-ジクロロエチレン、 <i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン、 <i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、 <i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン、 <i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン、トリブromメタン、1,4-ジクロロベンゼン、 <i>o</i> -キシレン、 <i>m</i> -キシレン、 <i>p</i> -キシレン、トルエン、 <i>t</i> -ブチルメチルエーテル、1,4-ジオキサンの各濃度が1 g/Lのもの	6月

## 6. トレーサビリティの体系図

