

標準物質の値付けの実施について (揮発性有機化合物 14 種混合標準ガス)

- 2003 年土壤汚染対策法の第一種特定有害物質として、揮発性有機化合物 12 種類が指定されたことを受け、揮発性有機化合物 12 種混合標準ガスが開発され、2008 年に指定校正機関による値付けが開始された。
- 2016 年（塩化ビニル）及び 2019 年（*trans*-1,2-ジクロロエチレン）の第一種特定有害物質の追加指定を受け、この 2 種を追加した揮発性有機化合物 14 種混合標準ガスの標準物質の値付けを開始することとしたい。

1. 背景

揮発性有機化合物は環境中に排出されると健康や環境に対して影響が懸念される物質であり、2003 年に施行された土壤汚染対策法において、揮発性有機化合物 12 種類（*cis*-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、*cis*-1,3-ジクロロプロペン、*trans*-1,3-ジクロロプロペン、テトラクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン）が第一種特定有害物質として指定された。これに伴い、当該成分の揮発性有機化合物 12 種混合標準ガスが開発され、2008 年に指定校正機関の校正業務範囲に追加された。

その後の改正で、2016 年に第一種特定有害物質に塩化ビニルが、2019 年に *trans*-1,2-ジクロロエチレンが追加された。土壤ガスの測定に用いる標準ガスには、計量法に基づく証明書が添付された標準ガスを使用することが求められている（環境省告示第 16 号）ため、新たに追加された 2 成分を加えた信頼性の高い揮発性有機化合物 14 種混合標準ガスの需要が高まっている。

以上のことから、揮発性有機化合物 14 種混合標準ガス（*cis*-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、*cis*-1,3-ジクロロプロペン、*trans*-1,3-ジクロロプロペン、テトラクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、塩化ビニル、*trans*-1,2-ジクロロエチレン）について、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）を行うこととしたい。

2. 特定標準物質

揮発性有機化合物 14 種混合標準ガスであって、一般財団法人化学物質評価研究機構が保管する標準ガス製造用精密天びん、標準ガス調製装置及び分析計測装置を用いて製造されたもの。

3. 特定標準物質の概要

(1) 特定標準物質の成分と希釈ガス

揮発性有機化合物 14 種混合標準ガス

cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、*cis*-1,3-ジクロロプロペン、*trans*-1,3-ジクロロプロペン、テトラクロロエチレン、1,1,2-

トリクロロエタン、塩化ビニル、*trans*-1,2-ジクロロエチレンを含む窒素希釈の標準ガス。各成分の濃度は1 vol ppm である。

(2) 特定標準物質の原料

原料はNMIJ CRM（認証標準物質）を用いる。希釈ガスは、純度99.9999%以上の高純度窒素を用いる。

(3) 特定標準物質製造用容器の選定

事前に特定標準物質の製造に適切な容器を選定する。容器選定は、候補容器に揮発性有機化合物14種混合標準ガスを約1 MPa 充てんし、充てん直後（0か月目）及び充てんから1か月後に測定を行い、濃度変化が小さい容器を選ぶ。

(4) 特定標準物質の製造方法

標準ガスを製造するための標準ガス製造用精密天びん（原料容器測定用、及び高圧ガス容器測定用）、標準ガス調製装置及び分析計測装置であって指定校正機関の保管するものを用いて、質量比混合法により三段希釈で特定標準物質を製造する。特定標準物質の製造周期は6か月とする。

質量比混合法は、ISO 6142-1 (Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1 Gravimetric method for Class I mixtures) に規定され、国際的に認められている最も高精度な気体の一次標準物質製造方法である。特定標準物質は、原料及び希釈ガスを高圧ガス容器に充てんし、混合して製造する。一段希釈で特定標準物質を製造することは困難であるため、三段希釈で製造する。すなわち、一段目で原料を希釈した単成分の中間原料①を14本製造し、二段目で中間原料①を2～6種類ずつ混合した中間原料②を3本製造し、三段目ですべての中間原料②を混合することにより特定標準物質を製造する。中間原料①の製造では、原料は小型ステンレス鋼容器（原料容器）を用いて測り取り、高圧ガス容器に充てんする。各成分の充てん量は充てん前後の原料容器又は高圧ガス容器の秤量値より計算される。標準物質の特性値は、原料の純度、希釈ガス中の不純物濃度、各成分のモル質量及び各成分の充てん量により計算された値である。

(5) 特定標準物質の製造

特定標準物質の製造周期は、「7.特定標準器による校正等を行う標準物質の校正等の期間（校正等の周期）及び不確かさ」で示す周期に合わせて6か月に設定する。

4. 特定二次標準物質の値付けの不確かさ

特定二次標準物質の値の不確かさは、4.1及び4.2で後述する「特定標準物質の濃度の不確かさ」と、「特定二次標準物質への測定の不確かさ」を合成して求めた。図1に、特定二次標準物質の値の不確かさのフィッシュボーンダイアグラムを示す。

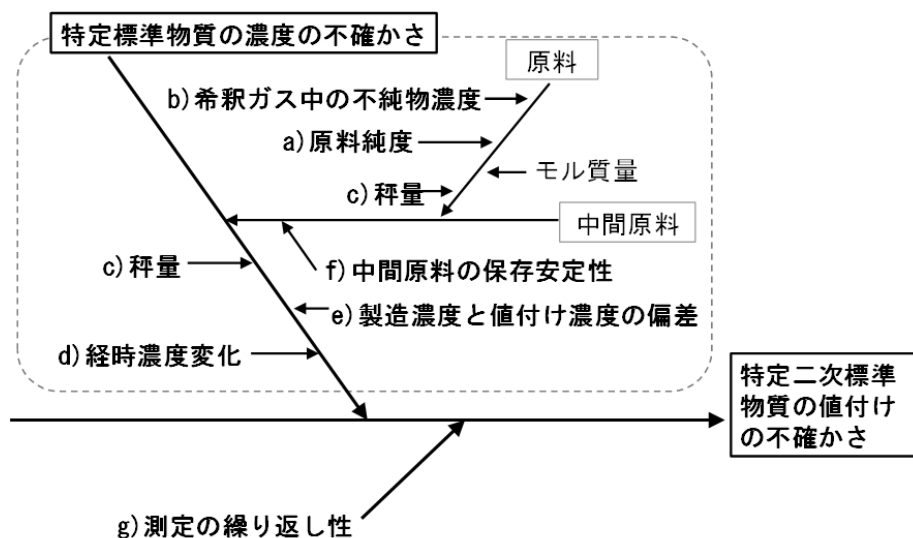


図1 特定二次標準物質の値付けの不確かさのフィッシュボーンダイアグラム

4.1 特定標準物質の濃度の不確かさ

特定標準物質の濃度の不確かさは、ISO 6142-1 を参考にして求めた。a)～f)に示した原料純度、希釈ガス中の不純物濃度、質量比混合法における秤量、経時濃度変化、製造濃度と値付け濃度の偏差、中間原料の保存安定性に起因する不確かさを合成して特定標準物質の濃度の不確かさを求めた。

a) 原料純度による不確かさ

原料純度による不確かさは、NMIJ CRM の認証値の不確かさを用いた。原料中の不純物による不確かさは、NMIJ CRM の技術報告書に記載されている原料中の不純物情報から、特定標準物質濃度へ与える影響を評価した。

b) 希釈ガスによる不確かさ

希釈ガスである市販の高純度窒素中の揮発性有機化合物 14 種の濃度をそれぞれ測定し、いずれも定量下限の 0.1 volppb 以下であった。14 種の濃度が 0 volppb ~0.1 volppb で一様分布していると考え、希釈ガスによる標準不確かさを $0.1/\sqrt{12}$ volppb = 0.03 volppb とした。特定標準物質の各成分濃度が 1 volppm であるので、相対標準不確かさは 0.003 % とした。

c) 秤量による不確かさ

指定校正機関保有の標準ガス製造用精密天びん（原料容器測定用、及び高压ガス容器測定用）は、NMIJ により校正された分銅を用いて校正されている。また、秤量はタラ法^{*}により行うため、温度・湿度及び気圧の変化による浮力の変化が秤量値及び秤量値の不確かさに与える影響は小さくなる。質量比混合法における不確かさの主要因である秤量の繰り返し性は、実際に繰り返して秤量を行って評価した。

^{*} 試料容器と参照容器（タラ容器）との質量差を測定し、その質量差同士から充填されたガスの質量を算出する方法。

d) 経時濃度変化による不確かさ

評価用ガス（各成分 1 volppm）を 4 本製造し、製造直後、製造から 1 か月後、3 か月後及び 8 か月後に定量した。定量時の校正ガスは、定量直前に製造した。経時変化を回帰分析し、本特定標準物質の製造周期である 6 か月での変化量を不

確かさとした。

e) 製造濃度と値付け濃度の偏差による不確かさ

4本の評価用ガスを同時に製造した校正ガスで定量した。製造濃度と値付け濃度の偏差を求め、それを不確かさとした。

f) 中間原料の保存安定性による不確かさ

製造後時間が経過した中間原料を、新たに製造した中間原料で値付けることにより評価した。

4.2 特定二次標準物質の測定の不確かさ

特定二次標準物質の測定の不確かさは、測定の繰り返し性の不確かさとした。

g) 測定の繰り返し性の不確かさ

評価用ガスを、校正用標準ガスを基準とし11セットの値付けを行い、その結果から特定二次標準物質への値付けの不確かさを評価した。

4.3 特定二次標準物質の値付けの不確かさ

特定標準物質の濃度の不確かさと測定の繰り返し性の不確かさを合成して求めた結果を表1に示す。得られた不確かさは、必要とされる5%（拡張不確かさ、 $k=2$ ）と比較して技術的に問題ないことを確認した。

表1 特定二次標準物質の値付けの相対不確かさバジェット表（算出値）

単位：%

成分名	a)原料純度	b)希釈ガス中の不純物濃度	c)秤量	d)経時濃度変化	e)製造濃度と値付け濃度の偏差	f)中間原料保存安定性	g)測定の繰り返し性	合成標準不確かさ	拡張不確かさ ($k=2$)
塩化ビニル	0.05	0.03	0.09	0.05	0.08	0.17	0.25	0.34	0.7
1,1-ジクロロエチレン	0.035	0.03	0.09	0.17	0.07	0.18	0.45	0.52	1.0
ジクロロメタン	0.005	0.03	0.09	0.27	0.07	0.33	0.62	0.76	1.5
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.03	0.03	0.09	0.13	0.17	0.20	0.25	0.40	0.8
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.067	0.03	0.09	0.16	0.12	0.14	0.31	0.41	0.8
1,1,1-トリクロロエタン	0.02	0.03	0.09	0.28	0.19	0.25	0.42	0.60	1.2
四塩化炭素	0.005	0.03	0.09	0.63	0.61	0.25	0.91	1.29	2.6
ベンゼン	0.0015	0.03	0.09	0.09	0.16	0.23	0.32	0.44	0.9
1,2-ジクロロエタン	0.02	0.03	0.09	0.32	0.27	0.29	0.32	0.61	1.2
トリクロロエチレン	0.05	0.03	0.09	0.11	0.28	0.34	0.24	0.53	1.1
cis-1,3-ジクロロプロペン	0.175	0.03	0.09	0.19	0.24	0.97	0.20	1.06	2.1
テトラクロロエチレン	0.01	0.03	0.09	0.31	0.32	0.42	0.32	0.70	1.4
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.301	0.03	0.09	0.39	0.2	0.34	0.45	0.78	1.6
1,1,2-トリクロロエタン	0.01	0.03	0.09	0.21	0.07	0.42	0.38	0.61	1.2

5. 運用時の中間原料の不確かさ

特定標準物質の製造に使用する中間原料は、表2に示した「f)中間原料の保存安定性による不確かさ」の許容範囲内のものを用いる。特定二次標準物質への値付けを実際に運用するときは、この許容範囲を中間原料の保存安定性による不確かさとする。

表2 特定二次標準物質の値付けの相対不確かさバジェット表（申請値）

単位：%

成分名	a)原料純度	b)希釈ガス中の不純物濃度	c)秤量	d)経時濃度変化	e)製造濃度と値付け濃度の偏差	f)中間原料保存安定性	g)測定の繰り返し性	合成標準不確かさ	拡張不確かさ (k=2)
塩化ビニル	0.05	0.03	0.09	0.05	0.08	1.80	0.25	1.82	3.6
1,1-ジクロロエチレン	0.035	0.03	0.09	0.17	0.07	1.80	0.45	1.87	3.7
ジクロロメタン	0.005	0.03	0.09	0.27	0.07	1.80	0.62	1.93	3.9
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.03	0.03	0.09	0.13	0.17	1.80	0.25	1.83	3.7
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.067	0.03	0.09	0.16	0.12	1.80	0.31	1.84	3.7
1,1,1-トリクロロエタン	0.02	0.03	0.09	0.28	0.19	1.80	0.42	1.88	3.8
四塩化炭素	0.005	0.03	0.09	0.63	0.61	1.50	0.91	1.96	3.9
ベンゼン	0.0015	0.03	0.09	0.09	0.16	1.80	0.32	1.84	3.7
1,2-ジクロロエタン	0.02	0.03	0.09	0.32	0.27	1.80	0.32	1.88	3.8
トリクロロエチレン	0.05	0.03	0.09	0.11	0.28	1.80	0.24	1.84	3.7
cis-1,3-ジクロロプロペン	0.175	0.03	0.09	0.19	0.24	1.80	0.20	1.85	3.7
テトラクロロエチレン	0.01	0.03	0.09	0.31	0.32	1.80	0.32	1.88	3.8
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.301	0.03	0.09	0.39	0.2	1.80	0.45	1.93	3.9
1,1,2-トリクロロエタン	0.01	0.03	0.09	0.21	0.07	1.80	0.38	1.85	3.7

6. 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

7. 特定標準器による校正等を行う標準物質の校正等の期間（校正等の周期）及び不確かさ

特定標準器による校正等を行う標準物質	期間	拡張不確かさ（相対値）(k=2) (%)	
揮発性有機化合物14種混合標準ガス (窒素希釈のものであって、濃度は各1 volppm)	6月	塩化ビニル	3.6
		1,1-ジクロロエチレン	3.7
		ジクロロメタン	3.9
		trans-1,2-ジクロロエチレン	3.7
		cis-1,2-ジクロロエチレン	3.7
		1,1,1-トリクロロエタン	3.8
		四塩化炭素	3.9
		ベンゼン	3.7
		1,2-ジクロロエタン	3.8
		トリクロロエチレン	3.7
		cis-1,3-ジクロロプロペン	3.7
		テトラクロロエチレン	3.8
		trans-1,3-ジクロロプロペン	3.9
		1,1,2-トリクロロエタン	3.7

8. トレーサビリティ体系図

