

## 標準物質の値付けの実施について

### (揮発性有機化合物 12 種混合標準ガス、揮発性有機化合物 7 種混合標準ガス、アセトアルデヒド標準ガス)

#### 1. 背景

環境保全や安全・安心な社会を構築するために大気汚染防止法、水質汚濁防止法、土壌汚染対策法、水道法等、広範囲にわたり各種法令で有害物質の種類と測定方法が規定されている。それらの測定方法は、日本工業規格 (JIS) の引用あるいは規制省庁による測定マニュアル等で規定されており、その中で分析機器の校正や検量線の作成に用いられる標準物質の調製方法あるいは使用方法が定められている。信頼性のある測定結果を得るためには、トレーサビリティのある標準物質の利用が必要である。1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-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、テトラクロロエチレン、cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン、アセトアルデヒド、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンは、土壌あるいは室内大気中に放散される揮発性有機化合物であるが、これらは有害物質であり健康あるいは環境に対する悪影響が懸念される物質である。そこで、これらの物質は、大気汚染防止法、水質汚濁防止法、土壌汚染対策法、水道法等により規制されている。今回開発された揮発性有機化合物 12 種混合標準ガス、揮発性有機化合物 7 種混合標準ガス、アセトアルデヒド標準ガスは、これらの物質の土壌中あるいは室内大気中の濃度測定において、正確な測定を行うために国家計量標準へのトレーサビリティが確保された標準物質の供給が望まれている物質である。

以上のことから、環境測定データの信頼性の向上による安全・安心な社会の構築に資するため、平成 18 年度から 19 年度に掛けて、開発研究を行った結果、今回、新たに 3 種類の標準物質を追加するものである。

#### 2. 特定標準物質

- (1) 揮発性有機化合物 12 種混合標準ガス
- (2) 揮発性有機化合物 7 種混合標準ガス
- (3) アセトアルデヒド標準ガス

#### 3. 特定標準物質の概要

##### (1) 特定標準物質の成分等

###### 揮発性有機化合物 12 種混合標準ガス

1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-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、テトラクロロエチレン、cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペンの 12 種の成分および希釈ガスである窒素を含む標準ガスであり、土壌汚染対策法に指定されている成分である。各成分の濃度は、約 1 vol ppm である。

###### 揮発性有機化合物 7 種混合標準ガス

アセトアルデヒド、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンの 7 種の成分および希釈ガスである窒素を含む標準ガスであり、室内空気汚染において問題となる成分である。各成分の濃度は、約 1 vol ppm である。

###### アセトアルデヒド標準ガス

アセトアルデヒドおよび希釈ガスである窒素を含む標準ガスであり、室内空気汚染において問題となる成分である。アセトアルデヒドの濃度は、約 1 vol ppm である。

(2) 特定標準物質の製造方法等

標準ガスを製造するための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製造されたものである。

質量比混合法は、ISO/IEC 6142 (質量比混合法による標準ガスの調製) などに規定されている方法であり、最も高い精確さを持つ標準物質を調製しうる一次標準物質の調製法として国際的に認められている手法である。標準物質の特性値は、原料の純度、希釈物質中の不純物などの濃度、各成分の分子量、各成分の秤量値により計算された値である。

今回の3種類の標準物質の製造に際しては、(独)産業技術総合研究所(以下、産総研)において純度の値付けをされた原料物質あるいは産総研において開発された方法を用いて純度の値付けをされた原料を用いている。混合標準物質の対象成分の濃度およびその不確かさの算出方法は次の通り。

希釈物質も含めて P 種の原料を混合した場合の混合標準物質内の成分 i の濃度のモル分率 (mol/mol)  $x_i (i = 1, \dots, n)$  は以下の式により計算できる。

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left( \frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left( \frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)} \quad (1)$$

ここで、

P は原料物質の総数、

n は最終的に調製された混合標準物質に含まれている成分の総数、

$m_A$  は原料物質 A の質量 ( $A = 1, \dots, P$ )、

$M_i$  は成分 i のモル質量、

$x_{i,A}$  は原料物質 A に含まれている成分 i のモル分率、

である。また、モル分率  $x_i$  の標準不確かさ  $u(x_i)$  は、以下の式から求められる。

$$u^2(x_i) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial x_i}{\partial M_i} \right)^2 \cdot u^2(M_i) + \sum_{A=1}^P \left( \frac{\partial x_i}{\partial m_A} \right)^2 \cdot u^2(m_A) + \sum_{A=1}^P \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial x_i}{\partial x_{i,A}} \right)^2 \cdot u^2(x_{i,A}) \quad (2)$$

原料物質の質量  $m_A$  およびその標準不確かさ  $u(m_A)$  は、精密天秤を用いて秤量用容器に秤り込まれた原料物質の質量およびその不確かさに相当する。原料物質 A に含まれている成分 i のモル分率  $x_i$  および  $u(x_{i,A})$  は、原料物質の純度あるいは不純物濃度であり、これらは、産総研により値づけられた値あるいは、産総研により開発された方法により求められた値を用いている。モル質量  $M_i$  およびその標準不確かさ  $u(M_i)$  は、IUPAC “Commission on atomic weights and isotopic abundances : Atomic Weights of the Elements” の日本語版である「原子量表 日本化学会原子量小委員会」の最新版に記載されている各元素の原子量および不確かさのデータから計算する。

以上で、原料純度、秤量にともなう不確かさが評価されているが、さらに、複数の調製をおこなって調製毎のばらつきを考慮した調製の再現性、保存安定性試験に基づく安定性の不確かさ等を合成して、最終的な不確かさを算出する。

#### 4. 計量法第135条1項に基づく校正実施機関

財団法人 化学物質評価研究機構

#### 5. 不確かさの見積もり

それぞれの標準ガスの不確かさの見積もったバジェット表を表1～表3に示す。

表1 揮発性有機化合物12種混合標準ガスの不確かさバジェット表 単位：%

	原料		調製 (天秤)	調製の再現性		測定	保存安 定性	合成不 確かさ	拡張不 確かさ	申請値
	成分	希釈		中間	1 ppm					
1,1-ジクロロエチレン	0.08	0.003	0.1	0.09	0.33	0.29	0.27	0.54	1.08	1.1
ジクロロメタン	0.05	0.003	0.1	0.07	0.30	0.34	0.11	0.48	0.97	1.0
c-1,2-ジクロロエチレン	0.61	0.003	0.1	0.07	0.29	0.20	0.13	0.73	1.46	1.5
1,1,1-トリクロロエタン	0.02	0.003	0.1	0.07	0.30	0.22	0.22	0.45	0.90	1.0
四塩化炭素	0.01	0.003	0.1	0.11	0.20	0.39	0.95	1.06	2.12	2.2
ベンゼン	0.01	0.003	0.1	0.14	0.42	0.17	0.11	0.50	1.00	1.0
1,2-ジクロロエタン	0.03	0.003	0.1	0.24	0.62	0.21	0.13	0.72	1.43	1.5
トリクロロエチレン	0.13	0.003	0.1	0.06	0.86	0.25	0.28	0.95	1.91	2.0
c-1,3-ジクロロプロペン	0.41	0.003	0.1	0.17	0.34	0.50	0.19	0.78	1.56	1.6
テトラクロロエチレン	0.05	0.003	0.1	0.15	0.39	0.25	0.13	0.52	1.03	1.1
t-1,3-ジクロロプロペン	0.09	0.003	0.1	0.20	0.41	0.33	0.55	0.81	1.61	1.7
1,1,2-トリクロロエタン	0.06	0.003	0.1	0.22	0.44	0.40	0.20	0.67	1.35	1.4

表2 揮発性有機化合物7種混合標準ガスの不確かさバジェット表 単位：%

成分名	原料		調製 (天秤)	調製の再現性		測定	保存安 定性	合成不 確かさ	拡張不 確かさ	申請値
	成分	希釈		中間	1 ppm					
アセトアルデヒド	0.7*	0.003	0.1	0.34	2.54	0.50	5.08	5.76	11.51	12
トルエン	0.02	0.003	0.1	0.10	0.14	0.14	0.32	0.40	0.81	1.0
エチルベンゼン	0.10	0.003	0.1	0.28	0.19	0.11	0.34	0.51	1.03	1.1
p-キシレン	0.18	0.003	0.1	0.40	0.10	0.24	0.22	0.56	1.13	1.2
m-キシレン	0.20	0.003	0.1	0.30	0.39	0.27	0.33	0.69	1.38	1.4
o-キシレン	0.07	0.003	0.1	0.44	0.20	0.22	0.22	0.59	1.18	1.2
スチレン	0.1*	0.003	0.1	0.18	0.63	0.22	0.51	0.87	1.74	1.8

表3 アセトアルデヒド標準ガスの不確かさバジェット表 単位：%

	原料		調製 (天秤)	調製の再現性		測定	保存安 定性	合成不 確かさ	拡張不 確かさ	申請値
	成分	希釈		中間	1 ppm					
アセトアルデヒド	0.7*	0.003	0.1	0.34	0.57	0.47	1.74	2.05	4.09	4.1

\*:平成18年度経済産業省委託調査研究 中小企業知的基盤整備事業「環境分野における標準物質の実態調査及び研究開発」の中のNMIJの報告値

注：拡張不確かさ以外の不確かさは、相対標準不確かさである。拡張不確かさは、相対拡張不確かさ( $k=2$ )である。

表に示すとおり、不確かさの要因を合成して特定2次標準ガスへの値付けの不確かさを求めた。なお、校正周期は、6ヶ月である。結果については表1～表3に示した通りである。

a) 揮発性有機化合物 12 種混合標準ガスの不確かさの評価の結果

四塩化炭素の不確かさが他の成分と比較して若干大きかった。これは、保存安定性に由来する不確かさが大きく寄与しており、容器の前処理等により経時濃度変化を減少させる必要性が示唆される。この成分以外については、不確かさは 2 % 以下であり、問題ない不確かさの範囲である。

b) 揮発性有機化合物 7 種混合標準ガスの不確かさの評価の結果

7 成分中ではアセトアルデヒドは保存安定性に由来する不確かさが大きく寄与しており、容器の前処理等により経時濃度変化を減少させる必要性が示唆された。また調製の再現性に関しても、次に示すアセトアルデヒド標準ガス中のアセトアルデヒドよりも不確かさが大きくなっており、揮発性有機化合物 7 種混合標準ガスに加えるか否かは議論が必要である。アセトアルデヒド以外は、すべて不確かさが 2 % 以内であり問題ないと考えられる。

c) アセトアルデヒド標準ガスの不確かさの評価の結果

アセトアルデヒドは今回調査した他の成分と比較して最も不確かさが大きかった。これは、保存安定性に由来する不確かさが大きく寄与しており、容器の前処理等により経時濃度変化を減少させる必要性が示唆された。

以上のごとく、アセトアルデヒドに関しては、混合、単成分ともに安定性が悪い。また、四塩化炭素もこれまでの国家標準と比較して不確かさが若干大きい。既存の物質の中で、安定性の良くないアクリロニトリルと同程度あるいはそれ以下であり、不確かさは大きい。必要性に鑑みてこれら 3 種の標準ガスの供給を開始し、今後の改善を行うこととしたい。

## 6. トレーサビリティ

### 揮発性有機化合物 12 種混合標準ガス

揮発性有機化合物 12 種混合標準ガス(以下、標準ガスという)は、高純度の揮発性有機化合物(以下、高純度 VOC という) 12 種(1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-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、テトラクロロエチレン、cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン)および高純度窒素を原料として、指定校正機関が保管する標準ガス製造装置を用いて製造する。

### 揮発性有機化合物 7 種混合標準ガス

揮発性有機化合物 7 種混合標準ガス(以下、標準ガスという)は、高純度 VOC 7 種(アセトアルデヒド、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン)および高純度窒素を原料として、指定校正機関が保管する標準ガス製造装置を用いて製造する。

### アセトアルデヒド標準ガス

アセトアルデヒド標準ガス(以下、標準ガスという)は、高純度アセトアルデヒドおよび高純度窒素を原料として、指定校正機関が保管する標準ガス製造装置を用いて製造する。

具体的には NMIJ において校正された分銅との比較により正確に秤取った高純度の揮発性有機化合物(産業技術総合研究所において純度が校正されたもの)および高純度窒素を高圧ガス容器内で混合することによりそれぞれの分子量、純度および秤取った質量から国際単位系にトレーサブルな標準ガス(特定標準ガス)を製造する。さらに、これにより校正された高精度なガスクロマトグラフを用いてより下位の標準ガスに対する値付けを行う。

トレーサビリティを図 1 に示す。

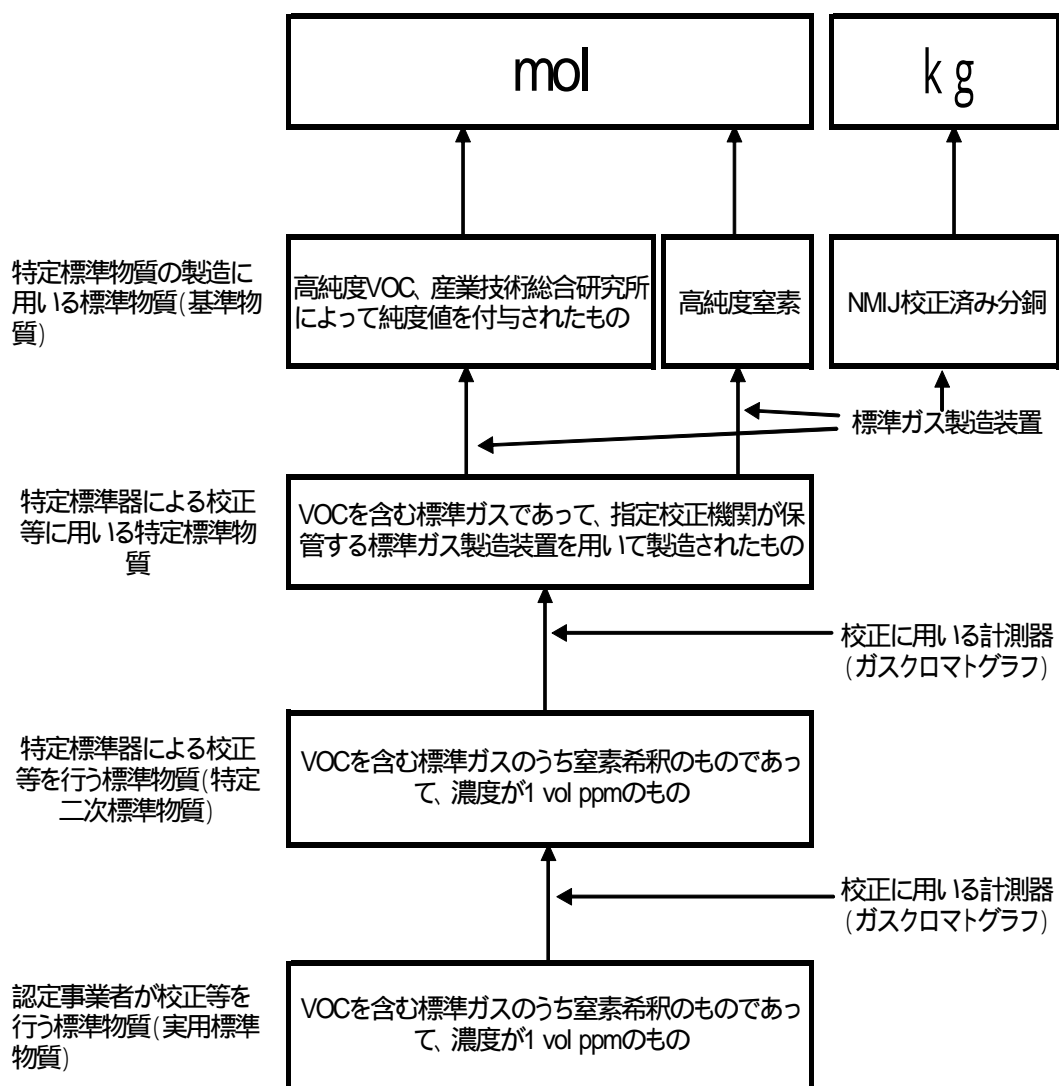
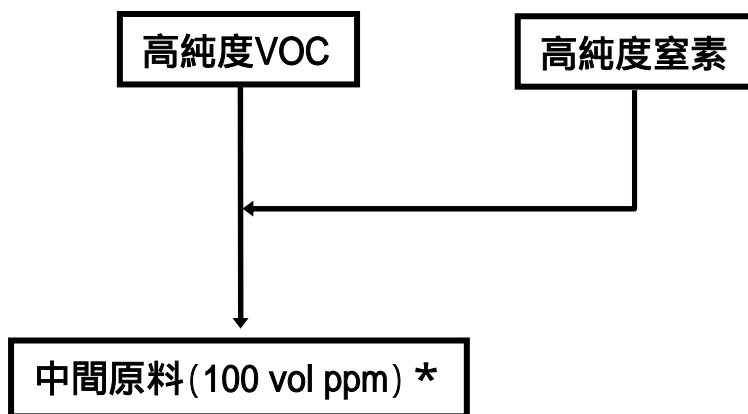


図1. 標準ガスのトレーサビリティの図

### 7. 標準ガス（特定標準ガス）の調製法

標準ガスは、高純度 VOC および高純度窒素を、高圧容器において秤取り、混合して製造する。今回申請する揮発性有機化合物 12 種混合標準ガス、揮発性有機化合物 7 種混合標準ガス、およびアセトアルデヒド標準ガスの濃度範囲は、それぞれ 1 vol ppm である。中間原料は、高純度 VOC、および高純度窒素を 1 本の高圧容器に秤取り混合することで調製した（1 段希釈）。揮発性有機化合物 12 種混合標準ガスおよび揮発性有機化合物 7 種混合標準ガスは、1 段希釈により調製された各々の中間原料と高純度窒素を混合することにより調製した（2 段希釈）。アセトアルデヒド標準ガスは、中間原料ガス（200 vol ppm）をさらに窒素で希釈することにより 5 vol ppm の試料を調製し（2 段希釈）、その 2 段目の中間原料ガス（5 vol ppm）を再度窒素で希釈することにより調製した。



\* : アセトアルデヒド標準ガスの 1 段目の中間原料濃度は 200 vol ppm であり、2 段目の中間原料 5 vol ppm が試料及び校正用ガスの原料となる。

図 2 . 中間原料調製方法の概要

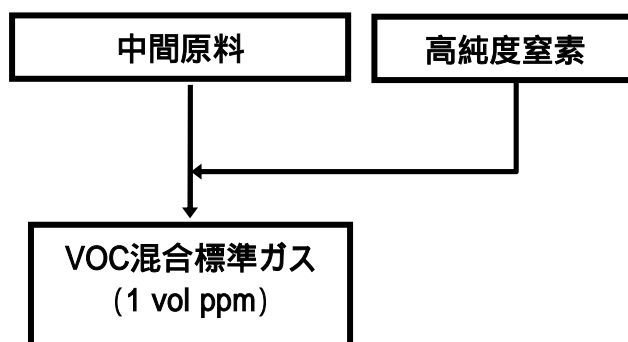


図 3 . 標準ガス開発における試料および校正用ガスの調製手順

## 8 . 原料の純度

原料となる基準物質は、産総研より供給されている高純度の VOC であり、一部は認証標準物質としても頒布されている。以下に産総研（計測標準研究部門）において分析された基準物質の純度およびその不確かさを示す。

表 4 純度及び不確かさ 単位：mol/mol %

成分	純度及び不確かさ
トルエン	99.984±0.013 ( $k=4.30$ )
o-キシレン	99.933±0.002 ( $k=1.96$ )
m-キシレン	99.80±0.02 ( $k=2.57$ )
p-キシレン	99.82±0.03 ( $k=2.04$ )
エチルベンゼン	99.90±0.05 ( $k=4.30$ )
四塩化炭素	99.99±0.03 ( $k=1.96$ )
1,2-ジクロロエタン	99.97±0.02 ( $k=2.57$ )
1,1-ジクロロエチレン	99.92±0.04 ( $k=2.16$ )
cis-1,2-ジクロロエチレン	99.39±0.07 ( $k=2.18$ )
cis-1,3-ジクロロプロペン	99.59±0.05 ( $k=2.05$ )
trans-1,3-ジクロロプロペン	98.44±0.21 ( $k=2.31$ )
ジクロロメタン	99.95±0.04 ( $k=2.23$ )
トリクロロエチレン	99.87±0.03 ( $k=1.96$ )
テトラクロロエチレン	99.95±0.03 ( $k=1.96$ )
1,1,1-トリクロロエタン	99.98±0.02 ( $k=1.96$ )
1,1,2-トリクロロエタン	99.94±0.04 ( $k=2.23$ )
ベンゼン	99.992±0.003 ( $k=2.57$ )
アセトアルデヒド	99.3±1.2 ( $k=2$ )
スチレン	99.9±0.2 ( $k=2$ )