

標準物質の値付けの実施について

標準物質（pH 標準液以外の標準液）：ハロ酢酸 4 種混合標準液

1. 背景

クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロゲン化酢酸類は、水道原水中の有機物質や臭素及び消毒剤（塩素）が反応して生成される消毒副生成物であり、水道水質基準として、クロロ酢酸に関しては 0.02 mg/L 以下、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸に関してはそれぞれ 0.03 mg/L 以下という基準値が定められている。また、ブロモ酢酸に関しては、要検討項目として挙げられている。

これらの物質の濃度を適切に評価するには、公定法に準拠した適切な測定の実施とともに、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ることから、信頼性の高い標準液の供給が望まれていた。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、計量法の規定に基づく標準液を用いることができるようになった。また、産業技術総合研究所より国際単位系にトレーサブルなハロ酢酸混合標準液の濃度測定技術が開発され、かつ標準物質の値付けの実施が技術的に可能となったので、ハロ酢酸 4 種混合標準液に関して、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）を開始することとしたい。

2. 特定標準物質

ハロ酢酸 4 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、以下に示す特定標準物質の特性値の不確かさ（産総研依頼試験における校正值の不確かさ、特定標準物質の均質性の不確かさ、特定標準物質の保存安定性の不確かさ）及び特定標準器による校正等を行う標準物質（特定二次標準物質）の濃度測定の不確かさを合成して求めた。

特定標準物質の特性値の不確かさの要因である、産総研依頼試験における校正值の標準不確かさ、特定標準物質の均質性の標準不確かさ、特定標準物質の保存安定性の標準不確かさは、下記のバジェット表に示したとおりである。

特定標準物質の製造周期は、後述する特定二次標準物質の校正等の周期に合わせて 6 か月に設定し、6 か月間の保存安定性の不確かさを次のように求めた。すなわち、ハロ酢酸 4 種混合標準液（約 1 g/L）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（0

か月目、2 か月目、3 か月目、6 か月目に保存試料から 3 本以上を取り出し、新たに質量比混合法で調製した標準液を検量線として、高速液体クロマトグラフを用いて測定した。得られた結果について回帰分析を行ったところ、回帰(B)と残差(e)の分散比はいずれの成分も有意差なしという結果となった。そこで、単回帰係数の標準誤差 ($s[b]$) を求め、JIS Q 0035 に基づき、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。

特定二次標準物質の濃度測定の不確かさは、高速液体クロマトグラフを用いて 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。

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値の正の平方根を合成標準不確かさとし、約 95 %の信頼の水準に相当する包含係数 ($k=2$) を乗じて拡張不確かさを求めた。

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	産総研依頼試験における校正値の標準不確かさ	特定標準物質の均質性の標準不確かさ	特定標準物質の保存安定性の標準不確かさ	特定二次標準物質の濃度測定の標準不確かさ	合成標準不確かさ	拡張不確かさ ($k=2$)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
クロロ酢酸	0.25	0.1848	0.2218	0.3241	0.5009	1.1
ジクロロ酢酸	0.15	0.2656	0.2592	0.4198	0.5801	1.2
トリクロロ酢酸	0.20	0.1890	0.2657	0.4435	0.5857	1.2
ブロモ酢酸	0.20	0.1955	0.2463	0.3612	0.5190	1.1

4. 計量法第135条第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
ハロ酢酸4種混合標準液 (<i>t</i> -ブチルメチルエーテル希釈のものであって、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸及びプロモ酢酸の各濃度が1 g/Lのもの)	6月

6. トレーサビリティの体系図

