

## 標準物質校正システムを用いた国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質の迅速な供給方法の確立と応用

Establishment and Application of Rapid Supply Method for SI-traceable Organic Standard Materials Using Standard Materials Calibration System

佐々木 智啓

Tomohiro SASAKI

渡邊 卓朗

Takuro WATANABE

井原 俊英

Toshihide IHARA

芳村 智孝

Tomotaka YOSHIMURA

鳴上 翔士

Shoji NARUKAMI

分析値の国際的な整合性を得るために国際単位系へのトレーサビリティ確保は必須だが、有機混合標準物質の濃度の多くはトレーサビリティが確保されていない。今回、産業技術総合研究所と共同研究を行い、GC分析により限られた標準物質から素早く簡単にSI-トレーサビリティの確保を行う手法を検討し、有機混合標準を迅速に供給するシステムを確立したので報告する。

In order to ensure international consistency of analytical values, it is necessary to assure metrological traceability to international system of units (SI), whereas most of organic standard materials are not assured SI-traceability.

New system, Standard Materials Calibration System, was developed in collaboration with HORIBA STEC Co., Ltd. and National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). In this report, we studied new determination method which was easy and quick to assure SI-traceability to various analytes using this system.

### はじめに

有機化合物の定量には数多くの分析装置が使われているが、その1つにガスクロマトグラフ(GC)を用いる手法がある。GCは多種類の化学物質を分離して一回の分析で同時に定量できる機能を有している。一方で、化学物質1つ1つは性質が異なることからGCの検出器での感度も化学物質ごとに異なる。そのため、定量結果の信頼性を確保するためには化学物質1つ1つに対して検出器の感度の校正を行う必要がある。

分析機器の校正を行う際には、地球上のどこで、誰が、いつ校正を行っても普遍性のあることが求められる。この要求に対しては、国際単位系(SI)へのトレーサビリティ(SIトレーサビリティ)の確保された標準物質を用いて機器の校正を行うことで実現する。実際に、国際規格(試験及び校正を行う試験所の能力に関する一般要求事項: ISO/IEC 17025<sup>[1, 2]</sup>)としてSIトレーサビリティが挙げられている。また、日本工業規格(JIS)では、分析法や分析装置に関して、SIトレーサビリティの確保された標準物質を用いて分析機器の校正を行うことが記載されており、得られた分析値を計量証明に用いる場合はSIトレーサビリティがとれていることが望ましいと記載されている<sup>[3]</sup>。

しかし、化学物質の数は膨大であるため多種多様な分析の

要求に対して化学物質1つ1つに対してSIトレーサブルな標準物質を用意することは現実的ではない。この理由として、種類が膨大ということに加えて、標準物質の生産には多くの技術的課題が存在するためである<sup>[4, 5]</sup>。課題の詳細については文献を参照頂きたいが、技術・手間・費用を要することや、そもそも入手が困難なこと等が理由として挙げられる。

### 課題の解決方法

これらの課題の解決を目的とした研究が国立研究開発法人産業技術総合研究所(以下、産総研)で行われ、多種類の測定対象の化学物質からなる有機混合液、もしくは、有機混合ガスに対して、測定対象の化学物質毎に標準物質を必要としないで直接SIトレーサブルな値付けを行う手法が世界で初めて実現した<sup>[4-8]</sup>。今回、産総研と共同で上記手法を実現する製品である標準物質校正システム(型式: TE-1000)を開発した。装置の詳細については既報<sup>[9]</sup>を参照頂きたい。

### 測定方法

測定は、Figure 1の手順で行う。

Figure 1に記載されている順に詳細を以下で説明する。

①質量比混合法を用いた校正用混合標準物質の調製

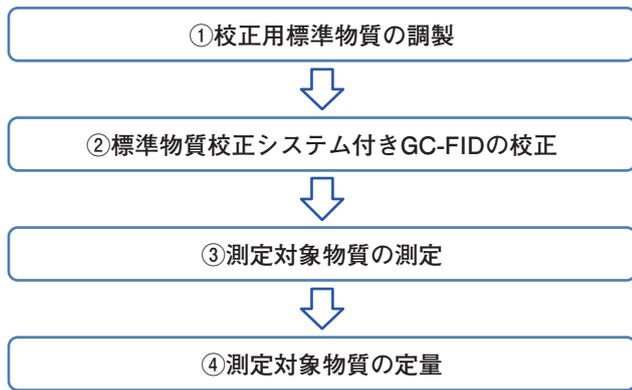


Figure 1 Analysis procedure using Standard Materials Calibration System

校正用混合標準物質を調製するためには質量と純度のSIトレーサビリティが確保されている必要がある。市販されている試薬の純度は%で記載されていることが多いが、それら市販品のほとんどは純度が面積百分率で表示されており、SI単位ではない。そこで、SIトレーサビリティが確保された高純度物質を用いた質量比混合法での校正用混合標準物質の調製方法をFigure 2で説明する。

Figure 2では標準物質A, B, Cを溶媒へ溶解する。この例で標準物質Aの濃度 (mol/kg) を求めるためにはFigure 2記載の計算式で算出するが、物質Aの質量 (kg) とモル質量 (kg/mol) と純度 (kg/kg) の3つの値が必要であることが分かる。

標準物質は産総研から頒布されている認証標準物質 (NMIJ CRM) 等を用いることで純度のSIトレーサビリティを確保する。調製する際に用いる電子天秤は、JCSS校正証明書付き分銅を用いた校正を行うことで質量のSIトレーサビリティを確保する。このように質量と純度の

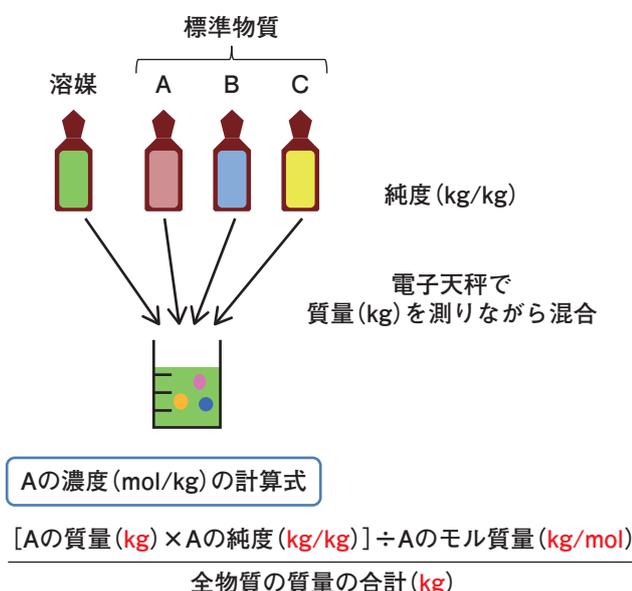


Figure 2 Preparation procedure of mixed standard material for calibration

SIトレーサビリティを確保した上で、3成分以上の標準物質を質量比混合法で正確に調製し、校正用混合標準物質を用意する。

②標準物質校正システム付きGC-FID<sup>\*1</sup>の校正  
校正用混合標準物質を用いて標準物質校正システム付きGC-FIDで分析する。横軸をCH<sub>4</sub>(メタン)換算濃度、縦軸をGCの面積値とした検量線を作成する。

③測定対象物質を標準物質校正システム付きGC-FIDで分析する。

④②の検量線を用いて各測定対象物質の面積値からそれぞれのCH<sub>4</sub>換算濃度を算出する。CH<sub>4</sub>換算濃度を各測定対象物質の炭素数で割ることで濃度を算出する。

\*1 : FID (Flame Ionization Detector) : 水素炎イオン化検出器

### 標準物質と測定対象物質

今回は標準物質としてデカン (C10)、ドデカン (C12)、ペンタデカン (C14)、ヘキサデカン (C16) を用いた。これらは、産総研の計量標準総合センターと委託研究契約を交わして、凝固点降下法によるSIトレーサブルな純度評価 (質量分率) を行い、Table 1の純度 (質量分率) と不確かさの値を得た。

測定対象物質は、香料や食品分野等で使用されているγ-テルピネン、ゲラニオール、デカン酸メチル、β-カリオフィレンを用意した。Table 1の標準物質と測定対象の化学物質を同一のヘキサン溶媒に溶解させた。混合後の標準物質の濃度と不確かさの値をTable 2に記載する。

Table 1 Results of purity evaluation (mass fraction) at AIST

物質名	記号	純度		モル質量 <sup>[12]</sup>	
		中心値	標準不確かさ (k=1)	中心値	標準不確かさ (k=1)
		kg/kg	kg/kg	g/mol	g/mol
デカン	C10	0.998	0.002	142.282	0.005
ドデカン	C12	0.996	0.003	170.335	0.006
テトラデカン	C14	0.995	0.005	198.388	0.007
ヘキサデカン	C16	0.997	0.003	226.441	0.008

Table 2 Concentration and uncertainty value of mixed standard material

物質名	記号	濃度	
		中心値	標準不確かさ (k=1)
		kg/kg	kg/kg
デカン	C10	92.596	0.189
ドデカン	C12	11.906	0.038
テトラデカン	C14	38.387	0.175
ヘキサデカン	C16	68.023	0.173

## 装置

ガスクロマトグラフは、クールオンカラム注入口及びオートインジェクタを搭載したFID付きガスクロマトグラフ6890型(アジレント社)を使用した。キャピラリーカラムは、DB-5(長さ30 m, 内径0.53 mm, 膜厚1.0  $\mu\text{m}$ , アジレント社)を用いた。キャピラリーカラムと検出器の間に標準物質校正システムTE-1000型(堀場エステック社)を取り付けて使用した。FIDとTE-1000へ供給する水素は、水素発生器OPGU-7200型(堀場エステック社)で発生したガスを使用した。

## 測定条件

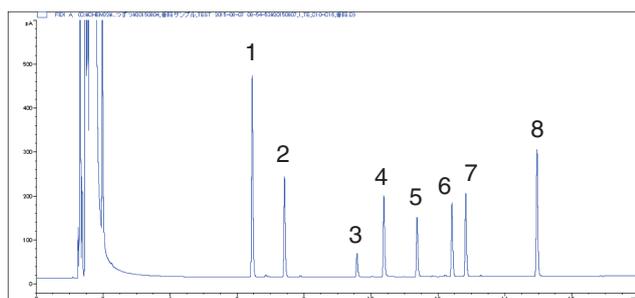
キャリアガスにはヘリウムを用い、注入口の圧力を70 kPa一定としてキャピラリーカラムへ供給した。クールオンカラムの昇温条件は、初期温度40 $^{\circ}\text{C}$  (0.5 min)  $\rightarrow$  10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\rightarrow$  285 $^{\circ}\text{C}$  (30 min), オープンの昇温条件は、初期温度35 $^{\circ}\text{C}$  (0.5 min)  $\rightarrow$  10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\rightarrow$  280 $^{\circ}\text{C}$  (30 min)とした。FIDの温度は300 $^{\circ}\text{C}$ , 水素30 mL/min, 高純度空気400 mL/min, メイクアップガス(窒素)25 mL/minとした。TE-1000での酸化反応用ガスとして高純度空気を2 mL/min, 還元反応用ガスとして水素を6 mL/minで供給した。試料は0.1  $\mu\text{L}$ を注入し、同じ試料を6回繰り返し測定した。

## 実験

標準物質と測定対象物質の混合液のクロマトグラムをFigure 3に示す。

標準物質と測定対象物質の完全分離が確認できた。標準物質C10, C12, C14, C16の各ピーク面積とTable 2の濃度を用いてFigure 4の検量線を得た。

検量線はISO 6143<sup>[10]</sup>の記載に従いDemingの最小二乗法<sup>[11]</sup>を用いて作成した。検量線の直線性を検定するため、Goodness-of-fitパラメーターを求めたところ2未満であった。この結果からFigure 4の検量線の直線性を確認できた。



1: デカン (C10), 2:  $\gamma$ -テルピネン, 3: ドデカン (C12), 4: ゲラニオール, 5: デカン酸メチル, 6: テトラデカン (C14), 7:  $\beta$ -カリオフィレン, 8: ヘキサデカン (C16)

Figure 3 Chromatogram of standard materials and analytes

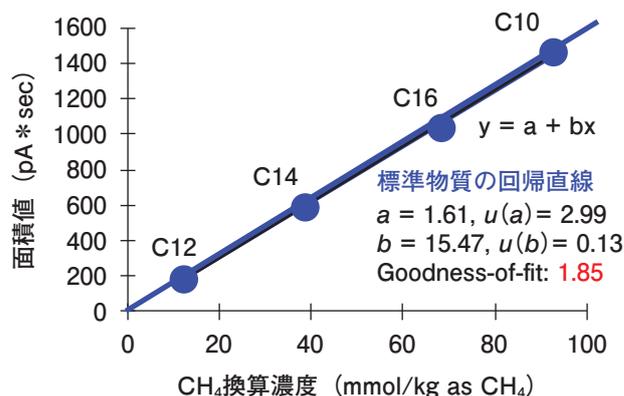


Figure 4 Calibration curve of standard material

Table 3 Quantitative result of analytes

測定対象化合物	濃度	
	中心値 mmol/kg as CH <sub>4</sub>	標準不確かさ (k=1) mmol/kg as CH <sub>4</sub>
$\gamma$ -テルピネン	47.3	0.7
ゲラニオール	41.3	0.7
デカン酸メチル	30.6	0.5
$\beta$ -カリオフィレン	43.0	0.7

Figure 4の検量線を用いて測定対象物質の濃度を算出する。Figure 3の各測定対象物質のクロマトグラムの面積とFigure 4の検量線からメタン換算濃度を算出する。定量結果をTable 3に示す。

このように、測定対象物質の各成分の純度評価を行うことなく、混合した後に各濃度と不確かさの値を得ることができた。すなわち本手法では、測定対象物質毎に標準物質は必要なく測定対象物質とは全く異なる物質から濃度と不確かさの値を付与できることとなる。

ここで得た $\gamma$ -テルピネン、ゲラニオール、デカン酸メチル、 $\beta$ -カリオフィレンの濃度と不確かさのSIトレーサビリティは確保できているので、この混合液を用いてさらに別の成分に値付けすることでSIへのトレーサビリティのとれた成分群を迅速に拡張することができる。

## おわりに

標準物質と測定対象物質が同一の溶媒に溶解している混合液に関して、標準物質校正システムを用いて、測定対象物質に濃度と不確かさの値を付与できた。従来のGC-FIDのみの手法で正確に濃度値を付与する場合、測定対象物質と同じ標準物質を用意する必要があった。これに対して、標準物質校正システムを用いた手法では測定対象物質とは全く異なる物質から濃度と不確かさの値を付与できることが示された。このシステムを使用することでSIにトレーサブル

な有機混合標準物質を迅速に供給できることが示された。ユーザー自身でトレーサビリティを確保し拡張できる世界初のシステムである。検量線を検定した結果、直線性が良好であることから実測定では1つの標準液から濃度と不確かさの値を決定できることも期待できる。

今後は有機混合液だけでなく、有機混合ガスへの拡張例も充実させる予定である。

このシステムを利用してSIにトレーサブルな有機標準物質が拡張し定量分析に利用されることで分析値の信頼性が確保されることを期待している。

## 参考文献

- [1] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, Second ed.(2005)
- [2] JIS Q 17025, 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項 (2005)
- [3] JIS K 0114, ガスクロマトグラフィー通則(2012)
- [4] 渡邊卓朗：産総研TODAY 2007-01
- [5] 渡邊卓朗, 加藤健次, 松本信洋, 前田恒昭：分析化学(Bunseki Kagaku), **62**, 183(2013)
- [6] T. Watanabe, K. Kato, N. Matsumoto, T. Maeda: *Chromatography*, **27**, 49-55(2006)
- [7] T. Watanabe, K. Kato, N. Matsumoto, T. Maeda: *Talanta*, **72**, 1655-1658(2007)
- [8] T. Watanabe, K. Kato, K. Tsunoda, T. Maeda: *Anal. Chim. Acta.*, **619**, 26-29(2008)
- [9] 佐々木智啓, 渡邊卓朗, 芳村智孝, 鳴上翔士 *Readout*, **45**, 62 (2015)
- [10] ISO 6143, "Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the comparison of calibration gas mixtures", Second ed.,(2001)
- [11] W. E. Deming: "Statistical Adjustment of Data", First ed.,(1943), (Wiley, New York)
- [12] M. E. Wieser, M. Berglund, *Pure Appl. Chem.*, **81**, 2131-2156 (2009)



### 佐々木 智啓

Tomohiro SASAKI

株式会社 堀場エステック  
開発本部 開発設計3部  
Development Design Dept. 3  
HORIBA STEC, Co., Ltd.



### 渡邊 卓朗

Takuro WATANABE

国立研究開発法人産業技術総合研究所  
博士(工学)  
National Institute of  
Advanced Industrial Science and Technology (AIST)  
Ph. D.



### 井原 俊英

Toshihide IHARA

国立研究開発法人産業技術総合研究所  
博士(工学)  
National Institute of  
Advanced Industrial Science and Technology (AIST)  
Ph. D.



### 芳村 智孝

Tomotaka YOSHIMURA

株式会社 堀場エステック  
開発本部 開発設計3部  
Development Design Dept. 3  
HORIBA STEC, Co., Ltd.



### 鳴上 翔士

Shoji NARUKAMI

株式会社 堀場エステック  
開発本部 開発設計3部  
Development Design Dept. 3  
HORIBA STEC, Co., Ltd.