

水試料中のベンゼン定量共同実験 ～再現精度向上のために～

村井幸男*・竹森利則**・箕田芳幸***

Report on Inter-Laboratory Testing for the Determination of
Benzen in Water Samples
～For Improving Reproducibility～

Yukio MURAI, Toshinori TAKEMORI, Yoshiyuki MINODA

1. はじめに

ベンゼンは、石油化学原料として多方面で用いられている。一般人が日常生活において液体試薬に触れる機会は少ないが、プラスチック、合成ゴム、ナイロン繊維、染料、農薬などの原料として欠くことのできない基礎化学物質の一つである¹⁾。一方、ベンゼンは変異原性の試験で染色体異常が報告されており、総合的に判断して遺伝子に対する障害があると考えられている。また、国際がん研究機関(IARC)はベンゼンをグループ1「人に対して発がん性がある」に分類している²⁾。結果、水質関係でも水質環境基準(健康項目)、地下水環境基準、水道水質基準、排水基準等が設けられ、極低濃度のベンゼンが規制されている。

極低濃度の規制が着実に進んでおり、極低濃度域での分析値の信頼性確保が欠かせない。更に、ベンゼンは、沸点が80.1°Cと低く揮発性が高いので、“試料採取”、“保管”、“標準溶液調製”、“機器による測定”等の分析操作全般に損失の問題が関係してくる。社会全体として、ベンゼンの環境問題改善を効率的に進めるためには分析値のマネジメントが必須であり、“分析操作全般の信頼性確保”の観点から、計画(Plan, 共同実験の計画)→調査(Do, 共同実験の実施)→評価(Check, 共同実験結果の解析)→対策実施(Action, 分析方法の改善)のサイクルを回す必要がある。

従来の共同実験は、アンプル入りの試料についてだけ

表1 共同実験(ベンゼン)参加事業所

番号	事業所名
1	エヌエス環境(株) 東京支社 東京技術センター
2	(財)化学物質評価研究機構
3	(株)環境科学コーポレーション 埼玉事業所
4	(株)環境管理センター 北関東支社
5	(株)環境総合研究所
6	(株)環境テクノ
7	関東化学(株) 草加工場 検査部
8	(株)関東環境科学
9	共和技術(株) JEPテクノセンター
10	共和技術(株) 水環境分析センター
11	(株)熊谷環境分析センター
12	(社)埼玉県環境検査研究協会
13	埼玉ゴム工業(株)
14	(株)産業分析センター
15	(株)ジャパンエナジー 精製技術センター
16	大日本インキ環境エンジニアリング(株) 戸田事業所
17	(株)高見沢分析化学研究所
18	中央開発(株) 土壌分析室
19	寺木産業(株)
20	(株)東京久栄
21	東邦化研(株)
22	内藤環境管理(株)
23	日本総合住生活(株) 技術開発研究所
24	(株)ビー・エム・エル 環境検査課
25	(株)メデカジャパンラボラトリー
26	三菱マテリアル資源開発(株) 環境技術センター

* (株)ジャパンエナジー

** 協和化工(株)

*** (株)産業分析センター

表2 水試料中のベンゼン定量共同実験結果一覧

分析機関	試料Aの測定結果(μg/L)				試料Bの測定結果(μg/L)				分析日 (開始日)
	1個目	2個目	平均	範囲	1個目	2個目	平均	範囲	
L-1	36.4	36.2	36.3	0.2	26.1	26.3	26.2	0.2	2/16
L-2	37.1	30.8	34.0	6.3	28.1	27.7	27.9	0.4	-
L-3	51.0	50.0	50.5	1.0	37.3	37.4	37.4	0.1	3/17
L-4	25.8	24.8	25.3	1.0	18.9	17.8	18.4	1.1	2/18
L-5	35.1	35.0	35.1	0.1	25.0	25.2	25.1	0.2	2/16
L-6	41.2	41.7	41.5	0.5	31.2	31.6	31.4	0.4	2/15
L-7	37.9	37.7	37.8	0.2	28.2	28.0	28.1	0.2	2/15
L-8	35.0	34.4	34.7	0.6	24.4	24.3	24.4	0.1	2/17
L-9	43.1	42.0	42.6	1.1	31.4	32.3	31.9	0.9	2/15
L-10	59.1	59.2	59.2	0.1	47.0	47.1	47.1	0.1	2/15
L-11	45.6	42.5	44.1	3.1	31.6	29.6	30.6	2.0	3/1
L-12	44.7	46.1	45.4	1.4	35.7	41.1	38.4	5.4	2/19
L-13	48.7	48.6	48.7	0.1	34.0	34.8	34.4	0.8	-
L-14	54.1	53.0	53.6	1.1	41.4	40.4	40.9	1.0	3/14
L-15	50.7	48.1	49.4	2.6	35.7	35.7	35.7	0.0	2/16
L-16	25.5	25.5	25.5	0.0	15.5	15.6	15.6	0.1	3/12
L-17	53.1	47.6	50.4	5.5	41.6	32.0	36.8	9.6	2/16, 2/19
L-18	40.9	40.3	40.6	0.6	29.4	29.4	29.4	0.0	2/16
L-19	27.7	27.7	27.7	0.0	20.7	20.9	20.8	0.2	2/16
L-20	33.6	33.4	33.5	0.2	25.6	25.2	25.4	0.4	3/12
L-21	38.0	37.7	37.9	0.3	28.1	27.4	27.8	0.7	2/16
L-22	22.7	21.6	22.2	1.1	17.8	16.6	17.2	1.2	3/12
L-23	39.3	39.2	39.3	0.1	28.5	27.2	27.9	1.3	2/24
L-24	46.8	47.5	47.2	0.7	37.6	38.9	38.3	1.3	3/9
L-25	43.0	41.9	42.5	1.1	31.5	30.2	30.9	1.3	3/13
L-26	39.1	39.9	39.5	0.8	29.3	28.7	29.0	0.6	3/15
総平均	40.6	39.7	40.2		30.1	29.7	29.9		

行われて来た。アンプル入りの試料の場合、“試料採取”及び“保管”操作は評価対象ではなかった。また、“標準溶液調製”操作についても、アンプル入りの市販標準溶液との比較であれば、評価できない。即ち、アンプル入りの試料による共同実験は、狭義の“機器による測定”操作の評価であり、ベンゼンの揮発性の懸念が先に立って、本来の形である“数十～数百mLの水試料を密閉容器に入れて配布し、分析操作全般の精度把握をする”ことが行われて来なかったと言える。

埼玉県環境計量協議会技術委員会は、測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることを目的として、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ることを使命としている。平成18年度第2回のテーマは、上述の観点から“数十～数百mLの水試料を配布してのベンゼン定量共同実験”とした。

2. 共同実験の実施内容

2.1 共同実験配布試料

(1) ガソリン

密度0.7436 g/cm³(15°C)、ベンゼン濃度0.667vol%の市販レギュラーガソリンを使用した。

(2) 試料A

グリフィンビーカー(容量4リットル)に超純水(ミリQ精製水)4Lを採り、冷蔵庫中で冷却した。常温の室内に取り出した後、スターラーで攪拌しながらマイクロシリンジを用いてガソリン80μLを添加した。引き続き攪拌しながら個々の容器(100mLのPTFE内張りキャップ付きガラス製ねじ口瓶)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。ベンゼンの選択的な揮発等がない前提で、調製目標濃度は次の計算により99μgベンゼン/Lになる。

$$80\mu\text{L} \times 0.7436 \times 0.667 / 100 \div 4 \times 1000 = 99\mu\text{g/L}$$

(採取) (密度) (ベンゼン比) (希釈水量)

(3) 試料B

グリフィンビーカー(容量4リットル)に超純水(ミリQ精製水)4Lを採り、冷蔵庫中で冷却した。常温の室内に取り出した後、スターラーで攪拌しながらマイクロシリ

表3 試料A-Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均(μ g/L) x_i	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	36.3	-0.420	-0.424
L-2	34.0	-0.677	-0.690
L-3	50.5	1.131	1.182
L-4	25.3	-1.622	-1.669
L-5	35.1	-0.557	-0.566
L-6	41.5	0.142	0.158
L-7	37.8	-0.256	-0.255
L-8	34.7	-0.595	-0.605
L-9	42.6	0.263	0.283
L-10	59.2	2.077	2.161
L-11	44.1	0.427	0.452
L-12	45.4	0.574	0.605
L-13	48.7	0.929	0.973
L-14	53.6	1.465	1.527
L-15	49.4	1.011	1.058
L-16	25.5	-1.600	-1.646
L-17	50.4	1.115	1.165
L-18	40.6	0.050	0.062
L-19	27.7	-1.360	-1.397
L-20	33.5	-0.726	-0.741
L-21	37.9	-0.251	-0.249
L-22	22.2	-1.967	-2.025
L-23	39.3	-0.098	-0.090
L-24	47.2	0.765	0.803
L-25	42.5	0.252	0.271
L-26	39.5	-0.071	-0.062
Σ	961.850		

←最大値

←最小値

Grubbs検定の棄却限界値

外れ値が1つの場合の基準(26;0.05)=2.841

外れ値が1つの場合の基準(26;0.01)=3.157

表4 試料A-統計量計算結果

データ数	n	26	中央値	\tilde{x}	40.1
平均値	\bar{x}	40.1	第3四分位数	Q_3	46.7
最大値	max	59.2	第1四分位数	Q_1	34.8
最小値	min	22.2	四分位範囲	IQR	11.9
範囲	R	37.0	0.7413 IQR		8.8
標準偏差	s	9.2			
変動係数	(%)	22.8			
分散	s^2	83.7			
ゆがみ	b_1	-0.09			
とがり	b_2	-0.28			

リングを用いてガソリン 60 μ Lを添加した。引き続き攪拌しながら個々の容器(100mLのPTFE内張りキャップ付きガラス製ねじ口瓶)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。ベンゼンの選択的な揮発等がない前提下で、調製目標濃度は、次の計算により 74 μ gベンゼン/Lになる。

$$60\mu\text{L} \times 0.7436 \times 0.667 / 100 \div 4 \times 1000 = 74\mu\text{g/L}$$

(採取) (密度) (ベンゼン比) (希釈水量)

2.2 共同実験参加事業所

表1の26事業所からの参加が得られた。

2.3 実験要領

(1) 送付試料

2.1で調製した試料A及びBを、各事業所宛に各1本送付した。

(2) 分析項目及び分析方法

配布した水溶液中のベンゼン濃度の報告を求めることとした。分析方法は特に指定せず、日頃採用している方法で行って欲しいと要請した。なお、A及び試料Bについて、2ヶ掛け並行測定による結果(濃度)を報告してもらった。

(3) 実験条件のアンケート調査

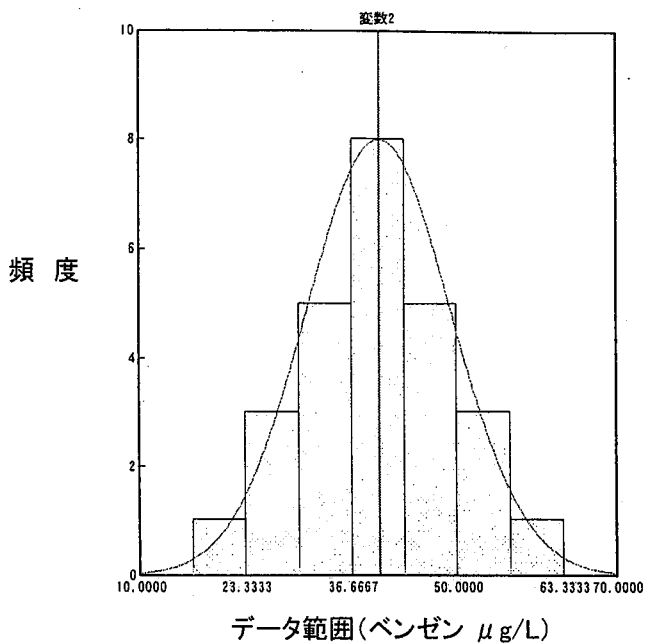


図1 試料Aのヒストグラム

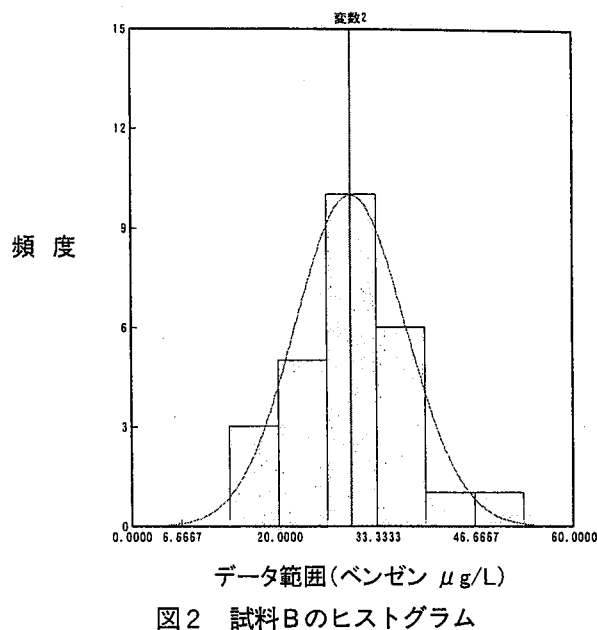


図2 試料Bのヒストグラム

表5 試料B - Grubbsの標準化係数とZスコア

ラボ番号	平均($\mu\text{g/L}$) x_i	標準化係数 (STANDARDIZE)	Zスコア
L-1	26.2	-0.488	-0.414
L-2	27.9	-0.262	-0.179
L-3	37.4	0.997	1.125
L-4	18.4	-1.533	-1.497
L-5	25.1	-0.635	-0.566
L-6	31.4	0.204	0.304
L-7	28.1	-0.235	-0.152
L-8	24.4	-0.734	-0.669
L-9	31.9	0.264	0.366
L-10	47.1	2.288	2.463
L-11	30.6	0.098	0.193
L-12	38.4	1.136	1.270
L-13	34.4	0.604	0.718
L-14	40.9	1.469	1.615
L-15	35.7	0.777	0.897
L-16	15.6	-1.906	-1.884
L-17	36.8	0.923	1.049
L-18	29.4	-0.062	0.028
L-19	20.8	-1.207	-1.159
L-20	25.4	-0.595	-0.524
L-21	27.8	-0.282	-0.200
L-22	17.2	-1.687	-1.656
L-23	27.9	-0.268	-0.186
L-24	38.3	1.117	1.249
L-25	30.9	0.131	0.228
L-26	29.0	-0.115	-0.028
Σ	776.5000		

←最大値

←最小値

Grubbs検定の棄却限界値
 外れ値が1つの場合の基準(26;0.05)=2.841
 外れ値が1つの場合の基準(26;0.01)=3.157

表6 試料B-統計量計算結果

データ数	n	26			
平均値	\bar{x}	29.9	中央値	\tilde{x}	29.2
最大値	max	47.1	第3四分位数	Q_3	35.4
最小値	min	15.6	第1四分位数	Q_1	25.6
範囲	R	31.5	四分位範囲	IQR	9.8
標準偏差	s	7.5	0.7413 IQR		7.2
変動係数	(%)	25.1			
分散	s^2	56.4			
ゆがみ	b_1	0.10			
とがり	b_2	0.02			

共同実験に参加した会員各事業所には、実験条件に関するアンケート調査を実施した。

3. 実験結果と考察

3.1 データ整理

3.1.1 回答内容

会員各事業所による試料の測定結果は、表2のとおりであった。なお、表1と表2の並び方は特に対応のないランダムの関係である。

3.1.2 外れ値及びZスコア

各事業所が報告した試料Aの平均値をヒストグラムと

して図1に示した。表3にはJIS Z 8402:1999によるGrubbsの標準化係数及びZスコアを載せ、統計計算のまとめは表4に示した。標準化係数は全て棄却限界内であり、Grubbs検定の外れ値はなかった。Zスコアが3を超えるラボもなかった。

試料Bの平均値のヒストグラムを図2に示した。表5にはJIS Z 8402:1999によるGrubbsの標準化係数及びZスコアを載せ、統計計算のまとめは表6に示した。標準化係数は全て棄却限界内であり、Grubbs検定の外れ値はなかった。Zスコアが3を超えるラボもなかった。

表7 試料Aの分散分析表

単位: $\mu\text{g/L}$

要因	平方和	自由度	不偏分散 (V)	分散比	検定	P値(上側)
A:事業所L	4187	25	167.5	89.4	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	48.73	26	1.874			σ_e^2
合計	4236	51				

並行精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{1.874} = 1.37 \mu\text{g/L}$

室間準精度 : σ_b として

再現精度 : $\sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 9.15 \mu\text{g/L}$

表8 試料Bの分散分析表

単位: $\mu\text{g/L}$

要因	平方和	自由度	不偏分散 (V)	分散比	検定	P値(上側)
A:事業所L	2820	25	112.8	42.8	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_b^2$
誤差e	68.51	26	2.635			σ_e^2
合計	2888	51				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{2.635} = 1.62 \mu\text{g/L}$

室間準精度 : σ_b として

再現精度 : $\sigma_L = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2/r)} = \sqrt{\{(V_L - V_e)/2 + V_e/2\}} = \sqrt{(V_L/2)} = 7.51 \mu\text{g/L}$

表9 分析精度及び許容差のまとめ

単位: $\mu\text{g/L}$

	項目	記号	全データ
試料A	平均値	\bar{x}	40.1
	並行精度	σ_w	1.37
	再現精度	σ_L	9.15
	並行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	3.79
	再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	25.3
試料B	平均値	\bar{x}	29.9
	並行精度	σ_w	1.62
	再現精度	σ_L	7.51
	並行許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	4.49
	再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	20.8

注) $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ の場合の2.77を用いた。

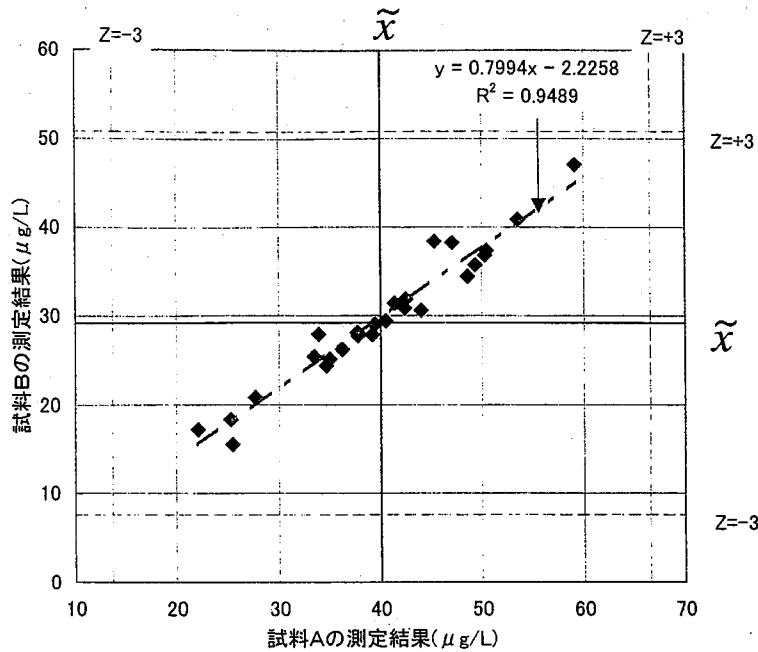


図3 ユーデンプロット(全データ)

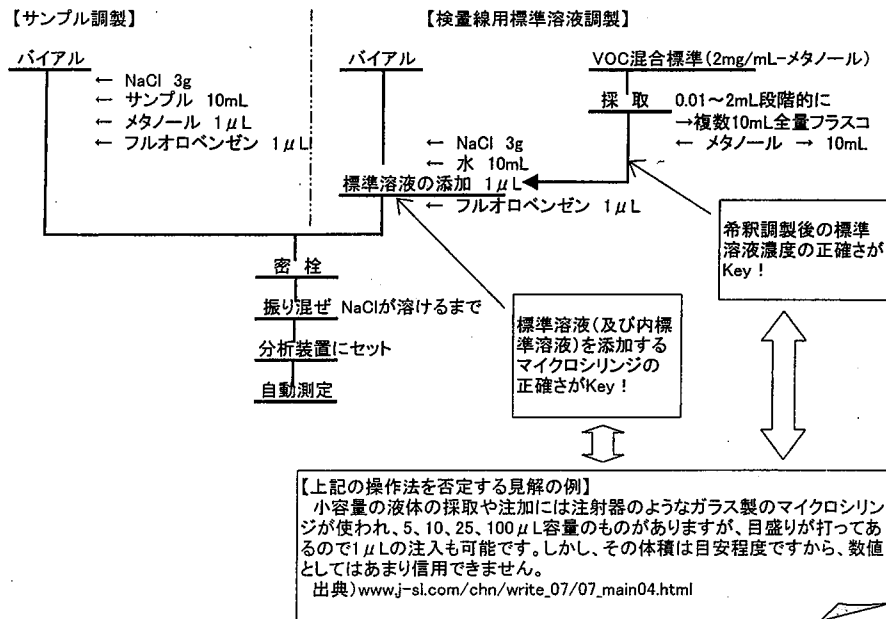


図4 JIS K 0125に則ったキャリブレーション操作(概要フローシート)とその問題点

3.1.3 並行分析精度及び再現精度の算出

並行分析精度(同じ事業所で並行分析した値の一致の程度)及び再現精度(異なる事業所間で測定した値の一致の程度)を算出するため、事業所を因子として分散分析を行った。試料Aの分散分析表を表7に、試料Bの分散分析表を表8に示した。

表7及び8で算出された分析精度及びこれらから導かれる許容差のまとめを表9に示す。並行精度は、平均値30~40 $\mu\text{g/L}$ に対し1.4~1.6 $\mu\text{g/mL}$ であり、良い数値であった。結果、算出される許容差は小さく、ppbレベルにも関わらずベンゼン定量の装置感度が十分であることが推察された。ただ、並行精度・許容差に比べて再現

精度・許容差が6.6倍及び4.7倍もあることが特異に思われた。

3.2 ユーデンプロットによる考察

試料Aの結果を横軸に試料Bの結果を縦軸に、各分析所のデータをプロットし、図3のようにユーデンプロットを作成した。

右上がりに相関性が強くプロットが展開している。試料Aと試料Bの測定値が同様の傾向を示している(試料Aが高ければ試料Bも高く、試料Aが低ければ試料Bも低い)。各事業所において発生するキャリブレーション由来の誤差(系統誤差)が、その他の誤差(偶然誤差)よりも格段に大きいと思われる。

表10 水試料中のベンゼン定量の再現精度をもっとよくするための方策一覧

	個々の分析ラボ	社会全体(メーカー、行政、協会等々)
		Zスコアをよくなる(他の事業所とかけ離れたデータを出さない)ために努力すべきこと
マイクロシリンジ [®] 本体	・ μ Lの注入が確実にできるマイクロシリンジ [®] を選別し、入手して使う	・マイクロシリンジ [®] の検定、認証
マイクロシリンジ [®] の取扱法	・マイクロシリンジ [®] 採取の操作スキルを正確さの面から向上させる	・マイクロシリンジ [®] を用いて正確な容量を採取する方法のガイドラインの発行、講習会の開催等々
マイクロシリンジ [®] の代替	・正確さを担保できるよう、JIS K 0125規定の標準溶液調製作業をサロゲートを使う(代理物質により回収率を求め補正する)方法に改善する	・JIS K 0125を改定し、標準溶液調製作業にマイクロシリンジ [®] を使わないようにする
標準溶液元液	・現状JCSS認証はないが、信頼できる標準溶液元液を入手する	・1mg/mL標準溶液のJCSS認証
希釈標準溶液	・希釈調製後の標準溶液の正確さをチェックする方法を立ち上げ、ルーチン分析の中で使う	・数 \sim 10 μ g/mL標準溶液の市販 \rightarrow JCSS認証

注*) マイクロシリンジの注入は、精度(ばらつき)の面ではなく、注入体積の正確さの担保について問題にしている。

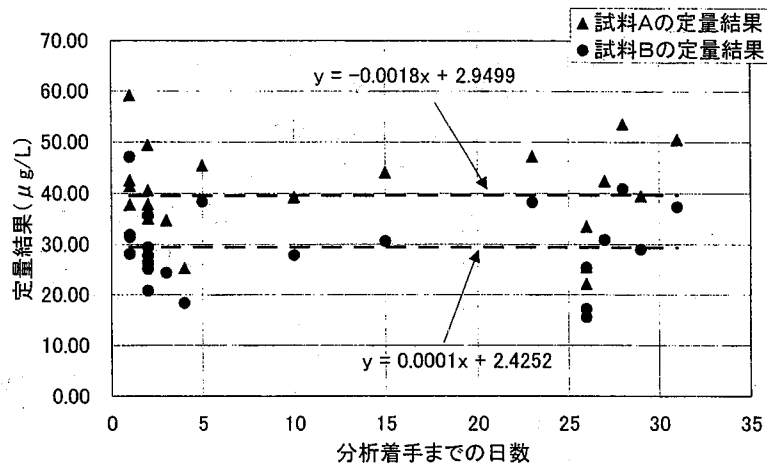


図5 分析着手までの日数と定量値の関係

3.3 考察

(1) JIS K 0125に則ったキャリブレーション操作とその問題点

JIS K 0125「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」5.2「ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法」に記載のキャリブレーション操作例に、正確さ確保のポイントを書き込んで図4に示した。

定量値の正確さが、“標準溶液の添加 1μ L”及び“VOC混合標準の $0.01\sim 2$ mL段階的採取”のマイクロシリンジの正確さに委ねられている。しかし、マイクロシリンジは計量法の対象ではなく、トレーサビリティが取れていないので、マイクロシリンジによって添加・採取した量の正確さは担保されていない。

また、ベンゼンの標準は認証標準物質 NMIJ CRM 4002-aとしてベンゼン純度 $99.992\text{mol/mol}\%$ の物質の提供が始まったばかりで、計量法認定事業者精度(JCSS)認証が付いた水質分析用標準物質(1mg/mL)の市販は未だ行われていない³⁾。定量値の正確さに直結する“自家で調製する希釈標準溶液の信頼性の担保”は、

希釈操作に伴う誤差が加算されるので、更に悩ましい問題になって来る。即ち、JIS K 0125には標準溶液の正確さを“担保あるいはチェック”する規定がないのに、そのような“濃度が疑わしいかもしれないベンゼン標準溶液”の上には立っていると云える。

[3.1項]“再現精度・許容差が大きい”, [3.2項]“各事業所において発生するキャリブレーション由来の誤差(系統誤差)が大きい”, この根本原因はJIS K 0125の規定にあると考える。再現精度を改善するための方策として、個々の分析ラボが努力すべきことと、社会全体(マイクロシリンジ及び標準溶液メーカー、行政、協会等々)が取り組むべきことを、表10に示して提案する。

(2) 調製試料の保存安定性

各事業所での分析着手までの日数と定量値との関係をプロットし(図5)、共同実験試料の保存安定性を評価した。

ベンゼンは沸点が 80.1°C と低く揮発性が高いが、この結果で見ると約1ヶ月の保存安定性はある。

表2の結果一覧の中でL-17は、日を変えて(3日後

表11 ベンゼン定量共同実験の条件報告一覧

分析機関	分析方法	前処理装置		分析装置		検量線用標準			試料採取量 (mL)
		メーカー	型式	メーカー	型式	メーカー	種類	濃度 (mg/mL)	
L-1	HS-GC-MS	PE	HS 40XL	島津	GC-17A, GCMS-QP5050	和光	VOC混合標準	1	10~20
L-2	HS-GC-MS	PE	HS-40	島津	QP-5000	関東	VOC混合標準	1	3~6
L-3	P&T-GC-MS	GLS	Tekmar 4000J	島津	GCMS-QP5050A	関東	VOC混合標準	1	10~20
L-4	HS-GC-MS	アジレント	G1888	アジレント	6890N/5973inert	関東	VOC混合標準	1	10~20
L-5	HS-GC-MS	アジレント	HP7694	アジレント	5973N	関東	VOC混合標準	1	1~3
L-6	HS-GC-MS	Tekmar	7000	日本電子	Automass AM II 50	GLS	排水、環境水分析用VOC11成分標準	1	1~3
L-7	P&T-GC-MS	DKK	GAS-30	HP/日本電子	5890 SERIES II / JMS-AM20	関東	VOC混合標準	1	1未満
L-8	HS-GC-MS	PE	Headspace Sampler TurboMatrix 40	島津	GCMS-QP2010	関東	VOC混合標準	1	10~20
L-9	HS-GC-MS	アジレント	G1888	アジレント	6890N/5973i	和光	VOC混合標準	1	10~20
L-10	HS-GC-MS	PE	Turbo Matrix 40	島津	GC-2010/GCMS-QP2010	関東	VOC混合標準	1	10~20
L-11	P&T-GC	Tekmar	4000J	日立	G-6000	GLS	VOC混合標準	1	6~10
L-12	HS-GC-MS	Tekmar	7000	日立	M-7100	GLS	VOC混合標準	20	10~20
L-13	HS-GC-MS	アジレント	G1888	アジレント	6890/5975	和光	VOC混合標準	1	1~3
L-14	P&T-GC-MS	Tekmar	4000J	島津	GCMS-QP5050A	関東	VOC混合標準	1	3~6
L-15	HS-GC-MS	アジレント	HP7694	アジレント	6890	和光	VOC混合標準	1	10~20
L-16	P&T-GC-MS	Tekmar	4000J	島津	2010plus	和光	VOC混合標準	1	20~40
L-17	HS-GC-MS	PE	Turbo Matrix 40	島津	GC-17A/GCMS-QP5050A	和光	VOC混合標準	1	1~3
L-18	HS-GC-MS	アジレント	G1888	アジレント	6890N/5975B	関東	VOC混合標準	1	1~3
L-19	HS-GC-MS	アジレント	Agilent 7694	アジレント	6890N/5973N	関東	VOC混合標準	1	10~20
L-20	HS-GC-MS	アジレント	Agilent 7694	アジレント	6890/5973N	関東	VOC混合標準	1	10~20
L-21	P&T-GC-MS	Tekmar	LSC2000	アジレント	5890 Series II / 5971Series	GLS	VOC混合標準	2.5	2mLをとって100mLに希釈
L-22	HS-GC-MS	アジレント	Agilent 7694	アジレント	5890/5971	関東	VOC混合標準	1	10~20
L-23	P&T-GC-MS	Tekmar	LSC2000	アジレント	5890/5971A	和光	ベンゼン標準	1	3~6
L-24	HS-GC-MS	アジレント	Agilent 7694	アジレント	5890/5972	和光	VOC混合標準	1	3~6
L-25	HS-GC-MS	アジレント	Agilent 7694	日本電子	MS 191587-0087	和光	VOC混合標準	1	3~6
L-26	HS-GC	-	-	日立	G-5000	和光	ベンゼン(特級)	-	10~20

に) 2回の分析を行っている。このとき、試料A、試料Bともに2回目が低くなっているが、一度、室温下で密閉容器を開放して試料を採取し、3日後に再採取しているので、別条件下のデータと推察した。

今回のように調製した試料に保存安定性があるならば、各事業所において所内精度管理試料の作成が可能になる。所内精度管理がレベルアップすることから、測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることに繋がると思われる。

(3) 調製目標濃度と実測値の差異

調製目標濃度は2.1項に記載のとおり、試料A：99 $\mu\text{g/L}$ 、試料B：74 $\mu\text{g/L}$ であったが、実測値(共同実験の測定結果の平均値)は3.1.2項の表4及び6から、試料A：40.1 $\mu\text{g/L}$ 、試料B：29.9 $\mu\text{g/L}$ であった。約40%の回収率であるが、約1時間に亘る試料調製を開放で行ったことと、試料容器の上部に1/4~1/3の空隙(ヘッドスペース)がある状態で配布したこと等が原因と推察し

ているが、はっきりしたことは分かっていない。

(4) アンケート回答(分析条件報告)と定量結果

アンケート方式で訊ねた各事業所で採用している分析条件一覧は、表11のとおりであった。

典型(最大公約数)的な分析条件は、次のとおりになる。分析方法：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法、前処理(ヘッドスペース)装置：アジレント製、分析装置：アジレント製、検量線用標準：関東化学製1 mg/mL、試料採取量：10~20mL。

4. まとめ

約100mLの水試料を密閉容器に入れて配布し、ベンゼン定量共同実験を行った。

(1) 並行精度は良い数値(平均値30~40 $\mu\text{g/L}$ に対し、並行精度1.4~1.6 $\mu\text{g/mL}$)であった。算出される許容差は小さく、ppbレベルにも関わらずベンゼン定量の装置感度が十分であると推察された。

- (2) 再現精度・許容差が並行精度・許容差に比べて4.7~6.6倍も大きく、ユーデンプロットによる解析からキャリブレーション由来の誤差(系統誤差)が大きいと推察された。
- (3) アンケートの結果から、各事業所は、総じて最新且つ高性能な分析装置を所有している。最大公約数的な分析条件は、ヘッドスペース装置：アジレント製、分析装置：アジレント製 GC-MS、検量線用標準：関東化学製 1mg/mL、試料採取量：10~20mLであった。
- (4) JIS K 0125 に規定の操作は、定量値の正確さを“当てにならないマイクロシリンジの正確さ”及び“濃度が疑わしいかもしれないベンゼン標準溶液”に委ねている。
- (5) 再現精度をもっと良くするための方策として、個々

の分析ラボが努力すべきことと、社会全体が取り組むべきことを提案した。

- (6) 調製した試料は、約1ヶ月保存しても安定であった。

参考文献

- 1) 環境省, リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート2005年版 ベンゼン,
<http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html>
- 2) 環境庁, 「今後の有害大気汚染物質対策のあり方・今後の自動車排ガス低減対策のあり方に関する中央環境審議会答申」(1996年).
- 3) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構, 標準物質総合情報システム(RMinfo), <http://www.rminfo.nite.go.jp/rminfo/jp/detailA190000004.do>

環境計量士への近道(上・下)第8版

●上巻 A5判 550頁 定価4,830円(本体4,600円) ●下巻 A5判 528頁 定価4,830円(本体4,600円)

環境計量士の国家試験は第1回が昭和50年3月に行われており、平成19年で第33回を数えます。当協会では試験の趣旨に添った受験参考書として、昭和52年に「環境計量士合格への近道」を発刊しました。その後、平成2年にこれを「環境計量士への近道」に改題し、時代に対応した内容に改めたものとして発刊しました。また、同時に姉妹編として「環境計量士への近道(演習編)」を発刊しました。

環境計量に関係した法規および測定方法は、社会情勢の変化と技術の進歩に応じて年々新たになりますので、国家試験も年ごとに新しい事項が加わり、出題傾向も変わっております。したがって、本書はこれらの変化に対応して内容を改訂することが望まれます。特に近年は、測定対象の変化も急速なので、本書は2~4年ごとに改めており、今回の第8版は平成17年度の第7版に2年間をおいての改版となります。第8版では、全体として、各科目に訂正または改訂がありますが、特に、「2.化学(基礎)」と「5.1化学分析」を全面改訂し、また、「5.3日本工業規格(JIS)による試験方法および環境庁告示による試験方法」について工業用水・工場排水等JIS改正に伴う修正を行い、さらに排ガス関係JISとともに、その詳細を記述しました。

環境計量士は難関な国家試験の一つで、要求される知識の範囲も広く、真摯な学習が望まれます。充実した実績のある本書によって十分な知識を身につけることが合格への近道です。

本書は、初版以来、環境計量士を志す方々の必須参考書として愛用いただきましたが、第8版についても、多数の合格者の誕生に役立つことを願っております。

上巻：物理(基礎)／化学(基礎)／環境関係法規／計量管理概論

下巻：化学分析概論及び濃度の計量／音響・振動の理論と計測／計量関係法規

●発売 丸 善

〒103-8244 東京都中央区日本橋3-9-2
TEL 03-3272-0521 FAX 03-3272-0693

●発行 (社)日本環境測定分析協会

〒134-0084 東京都江戸川区東葛西2-3-4
TEL 03-3878-2811 FAX 03-3878-2639

