

# VOC測定のリッジットシートの作成

株式会社ジーエス環境科学研究所

<http://www.gskankyo.com/>

発表日 2015/2/27

分析方法(VOC トリクロロエチレン濃度測定)

- ①混合標準液と内部標準液を調製
- ②混合標準液と内部標準液を採取し検量線試料を5段階調製する
- ③標準列試料として塩化ナトリウム4g量り取ったバイアルビンに水10mlを採取し、そこに検量線試料を2μ l加える
- ④測定対象試料として、試料水10mlを塩化ナトリウム4g量り取ったバイアルビンに採取し、内部標準液2μ l加える
- ⑤アルミシールの蓋をしてバイアルビンを密封する
- ⑥GC/MSで測定する。



標準液調製の不確かさ

不確かさの推定

No.	要因	工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	相対標準不確かさ			
①	試料調整	試料採取(10mL) 10mLホールビペット	目盛の不確かさ	10	三角分布	√6	0.030	0.001225	0.00387	0.00387			
			操作	10	正規分布	1	0.00529	0.000529					
			温度(25°C±3°C)	10	矩形分布	√3	0.0063	0.003637					
②	試料用内部標準液調整	内標採取(100μ L) 100μ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	-	-	0.00132	0.09538			
			操作	0.1	正規分布	1	0.00013	0.001321					
			温度(25°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.000063	0.000036					
			目盛の不確かさ	0.025	三角分布	√6	-	-			0.00528		
			操作	0.025	正規分布	1	0.00013	0.005283					
			温度(25°C±3°C)	0.025	矩形分布	√3	1.58E-05	0.000009					
		内標定容(10mL) 10mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	10	三角分布	√6	0.04	0.001633	0.00404				
			操作	10	正規分布	1	0.00640	0.000640					
			温度(25°C±3°C)	10	矩形分布	√3	0.0063	0.003637					
		内標採取(2μ L) 10μ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.002	三角分布	√6	-	-	0.09514				
			操作	0.002	正規分布	1	0.00019	0.095135					
			温度(25°C±3°C)	0.002	矩形分布	√3	1.26E-06	0.000001					
③	検量線用標準液調整	標準原液(1mg/mL) 試料採取(1mL) 1mLホールビペット	濃度の不確かさ	1.006mL	矩形分布	√3	0.00905	0.00520	0.00520	0.095820			
			目盛の不確かさ	1	三角分布	√6	0.010	0.004082					
			操作	1	正規分布	1	0.00106	0.001056					
		試料定容(2mL) 2mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	2	三角分布	√6	0.015	0.003062	0.00509				
			操作	2	正規分布	1	0.00800	0.004000					
			温度(25°C±3°C)	2	矩形分布	√3	0.00126	0.000727					
		試料採取(20μ L) 100μ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.02	三角分布	√6	-	-	0.00660				
			操作	0.02	正規分布	1	0.00013	0.006604					
			温度(25°C±3°C)	0.02	矩形分布	√3	1.26E-05	0.000007					
		試料定容(10mL) 10mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	10	三角分布	√6	0.04	0.001633	0.00404				
			操作	10	正規分布	1	0.00640	0.000640					
			温度(25°C±3°C)	10	矩形分布	√3	0.0063	0.003637					
		試料採取(2μ L) 10μ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.002	三角分布	√6	-	-	0.09514				
			操作	0.002	正規分布	1	0.00019	0.095135					
			温度(25°C±3°C)	0.002	矩形分布	√3	1.26E-06	0.000001					
		④	検量線用内部標準液調整	内標採取(1mL) 1mLホールビペット	目盛の不確かさ	1	三角分布	√6	0.010		0.004082	0.00423	0.00918
					操作	1	正規分布	1	0.00106		0.001056		
					温度(25°C±3°C)	1	矩形分布	√3	0.00063		0.000364		
				内標採取(250μ L) 500μ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.25	三角分布	√6	-		-	0.00568	
					操作	0.25	正規分布	1	0.00142		0.005674		
					温度(25°C±3°C)	0.25	矩形分布	√3	0.000158		0.000091		
				内標定容(10mL) 10mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	10	三角分布	√6	0.04		0.001633	0.00404	
					操作	10	正規分布	1	0.00640		0.000640		
					温度(25°C±3°C)	10	矩形分布	√3	0.0063		0.003637		
内標採取(1mL) 1mLホールビペット	目盛の不確かさ			1	三角分布	√6	0.010	0.004082	0.00423				
	操作			1	正規分布	1	0.00106	0.001056					
	温度(25°C±3°C)			1	矩形分布	√3	0.00063	0.000364					
⑤	検量線	GC/MS測定	ばらつき	4.9681 ng/L	正規分布	1	0.17782	0.035792	0.035792	0.03579			
①~⑤の合成標準不確かさ				0.005mg/L	正規分布	1	0.000701mg/L	0.14021		0.14021			

①~⑤の不確かさ  $U(c)/C = 0.14021$

合成標準不確かさ  $U(c) = 0.14021 \times 0.005 \text{ mg/L} = 0.00070105 \text{ mg/L}$

拡張不確かさ  $0.000701 \text{ mg/L} \times 2 = 0.0014021 \text{ mg/L}$  (包含係数  $k=2$ )

水中のVOC(トリクロロエチレン)の濃度  
0.0051 mg/L ± 0.0014 mg/L ( $k=2$ )

①~⑤の工程の不確かさ

不確かさ×値(0.005mg/L)  
(合成標準不確かさはU(c)/Cのため)

測定値をn5測定の平均値とする

## 標準液調製の不確かさ

### ① 試料調整のバジェット

工程	要因	値(mL)	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	全工程
試料採取(10mL) 10mLホールピペット	目盛の不確かさ	10	三角分布	$\sqrt{6}$	0.030	0.001225		
	操作	10	正規分布	1	0.00529	0.000529	0.00387	<b>0.00387</b>
	温度(25°C ± 3°C)	10	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.0063	0.003637		

許容誤差(mL)器具、あるいはカタログ記載値

計量器10回測定 of 標準偏差「繰返測定シート」参照

水の体膨張係数 = 0.00021

標準液調製の不確かさ

② 試料用内部標準液調整

工程	要因	値(mL)	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	全工程
内標採取(100 $\mu$ L) 100 $\mu$ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	$\sqrt{6}$	-	-	0.00132	0.09538
	操作	0.1	正規分布	1	0.00013	0.001321		
	温度(25 $^{\circ}$ C $\pm$ 3 $^{\circ}$ C)	0.1	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.000063	0.000036		
内標採取(25 $\mu$ L) 100 $\mu$ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.025	三角分布	$\sqrt{6}$	-	-	0.00528	
	操作	0.025	正規分布	1	0.00013	0.005283		
	温度(25 $^{\circ}$ C $\pm$ 3 $^{\circ}$ C)	0.025	矩形分布	$\sqrt{3}$	1.58E-05	0.000009		
内標定容(10mL) 10mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	10	三角分布	$\sqrt{6}$	0.04	0.001633	0.00404	
	操作	10	正規分布	1	0.00640	0.000640		
	温度(25 $^{\circ}$ C $\pm$ 3 $^{\circ}$ C)	10	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.0063	0.003637		
内標採取(2 $\mu$ L) 10 $\mu$ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.002	三角分布	$\sqrt{6}$	-	-	0.09514	
	操作	0.002	正規分布	1	0.00019	0.095135		
	温度(25 $^{\circ}$ C $\pm$ 3 $^{\circ}$ C)	0.002	矩形分布	$\sqrt{3}$	1.26E-06	0.000001		

許容誤差の記載なし

水の体膨張係数 = 0.00021  
0.1ml  $\times$  3 $^{\circ}$ C  $\times$  0.00021

標準液調製の不確かさ

④検量線用内部標準液調整

工程	要因	値(mL)	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	全工程
内標採取(1mL) 1mLホールピペット	目盛の不確かさ	1	三角分布	$\sqrt{6}$	0.010	0.004082	0.00423	0.00918
	操作	1	正規分布	1	0.00106	0.001056		
	温度(25°C±3°C)	1	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.00063	0.000364		
内標採取(250μ L) 500μ Lマイクロシリンジ	目盛の不確かさ	0.25	三角分布	$\sqrt{6}$	-	-	0.00568	
	操作	0.25	正規分布	1	0.00142	0.005674		
	温度(25°C±3°C)	0.25	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.000158	0.000091		
内標定容(10mL) 10mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	10	三角分布	$\sqrt{6}$	0.04	0.001633	0.00404	
	操作	10	正規分布	1	0.00640	0.000640		
	温度(25°C±3°C)	10	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.0063	0.003637		
内標採取(1mL) 1mLホールピペット	目盛の不確かさ	1	三角分布	$\sqrt{6}$	0.010	0.004082	0.00423	
	操作	1	正規分布	1	0.00106	0.001056		
	温度(25°C±3°C)	1	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.00063	0.000364		

許容誤差(mL)器具、あるいはカタログ記載値  
計量器10回測定 of 標準偏差

⑤検量線のバジェット

検量線データ

						平均
検量線標準液濃度(ng/L) x	0	0.2	1	5	10	3.24
トリクロロメタン面積	8780	209294	4143737	19459245	40826256	12929462.4
内標面積	3536530	5714871	7746849	8084434	8036494	6623835.6
y (トリクロロメタン/内標)	0.00248266	0.0366227	0.5348932	2.40700153	5.08010782	1.61222158

測定試料のデータ

測定濃度(ng/L)	4.968
トリクロロメタン面積	19912982
内標面積	8004850
y (トリクロロメタン/内標)	2.48761463

検量線

$$y=0.50658x-0.029113$$

$$s_{x_0} = \frac{s_{y_0}}{b} \left[ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{[y_0 - \bar{y}]^2}{b^2 \sum [x_i - \bar{x}]^2} \right]^{1/2}$$

$$s_{y_0} = \sqrt{[\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2]/(m-2)}$$

$s_{x_0}$  : 測定濃度の不確かさ

$$s_{x_0} = 0.177818347$$

$s_{y_0}$  : 縦軸の不確かさ

$$s_{y_0} = 0.072609455$$

b : 検量線の傾き

$$0.50658$$

a : 検量線の切片

$$-0.029113$$

n : 測定試料の測定の繰り返し数

$$1$$

m : 検量線の濃度数

$$5$$

$y_0$  : 測定試料の測定値(機器出力)

$$2.4876146$$

$\bar{y}$  : 検量線縦軸測定値の平均値

$$1.6122216$$

$x_i$  : 検量線標準液の各濃度

$\bar{x}$  : 検量線標準液の各濃度の平均値

$$3.24$$

検量線から求めた $x_0$ の濃度は  $x_0 = (2.487615+0.02911)/0.50658 = 4.968070196$  ng/L

$s_{x_0}$ の値を $u_{(x_0)}$ とすると

$$\frac{u_{(x_0)}}{x_0} = \frac{0.1778 \text{ mg/L}}{4.9681 \text{ mg/L}} = 0.03579223$$

## 標準液調製の不確かさ

### ⑤GC/MS測定のパジエット

工程	要因	値 (mg/L)	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	全工程
GC/MS測定	ばらつき	0.005	正規分布	1	0.00026	0.052612	0.052612	<b>0.05261</b>

日内変動5回測定(0.005mg/mL)の標準偏差

n	測定値(mg/L)
1	0.00521048
2	0.00489957
3	0.00505744
4	0.00500564
5	0.00557547
標準偏差	0.000263061
平均	0.00514972

①～④までの要因も含まれた不確かさになるので、却下

## 操作の不確かさ算出に用いた値(繰り返し精度)

### 10mLホールピペット

n	重測(g)
	15mL
1	14.9524
2	14.9503
3	14.9513
4	14.9566
5	14.9453
6	14.9533
7	14.9597
8	14.9448
9	14.9455
10	14.9448

19.4°C  
密度0.998323g/cm<sup>3</sup>



n	体積(mL)
	15mL
1	14.9775
2	14.9754
3	14.9764
4	14.9817
5	14.9704
6	14.9784
7	14.9848
8	14.9699
9	14.9706
10	14.9699
平均	14.9755
標準偏差	0.005289

本来は10mLホールピペットでデータ取得すべきだったが、この時点では、15mLで分析していた

操作の不確かさ

### マイクロシリンジ 100μ L

26.0°C  
密度0.996782g/cm<sup>3</sup>

n	マイクロシリンジ重量(g)	メスアップ後重量(g)	蒸留水の重量(g)	体積換算(mL)
1	5.3969	5.4971	0.1002	0.1005
2	5.3969	5.497	0.1001	0.1004
3	5.3969	5.4973	0.1004	0.1007
4	5.3969	5.4972	0.1003	0.1006
5	5.3969	5.4969	0.1000	0.1003
6	5.3969	5.4971	0.1002	0.1005
7	5.3969	5.4972	0.1003	0.1006
8	5.3969	5.4969	0.1000	0.1003
9	5.3969	5.4971	0.1002	0.1005
10	5.3969	5.4970	0.1001	0.1004
平均				0.1005
標準偏差				0.00013

メスフラスコ10mL

24.4°C  
密度0.997194g/cm<sup>3</sup>

n	メスフラスコ 重量(g)	メスアップ後 重量(g)	蒸留水の 重量(g)	体積換算 (mL)
1	11.2383	21.2065	9.9682	9.9962
2	11.2383	21.2211	9.9828	10.0109
3	11.2383	21.2083	9.9700	9.9981
4	11.2383	21.2115	9.9732	10.0013
5	11.2383	21.2178	9.9795	10.0076
6	11.2383	21.2229	9.9846	10.0127
7	11.2383	21.2031	9.9648	9.9928
8	11.2383	21.2154	9.9771	10.0052
9	11.2383	21.2165	9.9782	10.0063
10	11.2383	21.2147	9.9764	10.0045
平均				10.0035
標準偏差				0.00640

### マイクロシリンジ 10 $\mu$ L

24.4°C  
密度0.997194g/cm<sup>3</sup>

n	マイクロシリンジ 重量(g)	メスアップ後 重量(g)	蒸留水の 重量(g)	体積換算 (mL)
1	7.7571	7.7685	0.0114	0.0114
2	7.7571	7.7682	0.0111	0.0111
3	7.7571	7.7681	0.0110	0.0110
4	7.7571	7.768	0.0109	0.0109
5	7.7571	7.7681	0.0110	0.0110
6	7.7571	7.7685	0.0114	0.0114
7	7.7571	7.7681	0.0110	0.0110
8	7.7571	7.7683	0.0112	0.0112
9	7.7571	7.7685	0.0114	0.0114
10	7.7571	7.7683	0.0112	0.0112
平均				0.0112
標準偏差				0.00019

### 1mLホールピペット

n	重測(g)	n	体積(mL)
	1mL		1mL
1	0.9964	1	0.9983
2	0.9947	2	0.9966
3	0.9960	3	0.9979
4	0.9959	4	0.9978
5	0.9964	5	0.9983
6	0.9941	6	0.9960
7	0.9951	7	0.9970
8	0.9939	8	0.9958
9	0.9952	9	0.9971
10	0.9935	10	0.9954
平均		0.9970	
標準偏差		0.001056	

20.3°C  
密度 0.998131g/cm<sup>3</sup>

メスフラスコ2mL

20.1°C  
密度0.998181g/cm<sup>3</sup>

n	メスフラスコ 重量(g)	メスアップ後 重量(g)	蒸留水の 重量(g)	体積換算 (mL)
1	9.4697	11.4965	2.0268	2.0305
2	9.4697	11.4845	2.0148	2.0185
3	9.4697	11.4774	2.0077	2.0114
4	9.4697	11.4734	2.0037	2.0074
5	9.4697	11.4757	2.006	2.0097
6	9.4697	11.4747	2.005	2.0087
7	9.4697	11.4903	2.0206	2.0243
8	9.4697	11.4801	2.0104	2.0141
9	9.4697	11.475	2.0053	2.0090
10	9.4697	11.489	2.0193	2.0230
平均				2.0156
標準偏差				0.00800

マイクロシリンジ 500μ L

25.4°C  
密度0.996939g/cm<sup>3</sup>

n	マイクロシリンジ 重量(g)	メスアップ後 重量(g)	蒸留水の 重量(g)	体積換算 (mL)
1	18.6810	19.1760	0.4950	0.4965
2	18.6810	19.1757	0.4947	0.4962
3	18.6810	19.1786	0.4976	0.4991
4	18.6810	19.1764	0.4954	0.4969
5	18.6810	19.1757	0.4947	0.4962
6	18.6810	19.1787	0.4977	0.4992
7	18.6810	19.1762	0.4952	0.4967
8	18.6810	19.1776	0.4966	0.4981
9	18.6810	19.1793	0.4983	0.4998
10	18.6810	19.1785	0.4975	0.4990
平均				0.4978
標準偏差				0.00142