

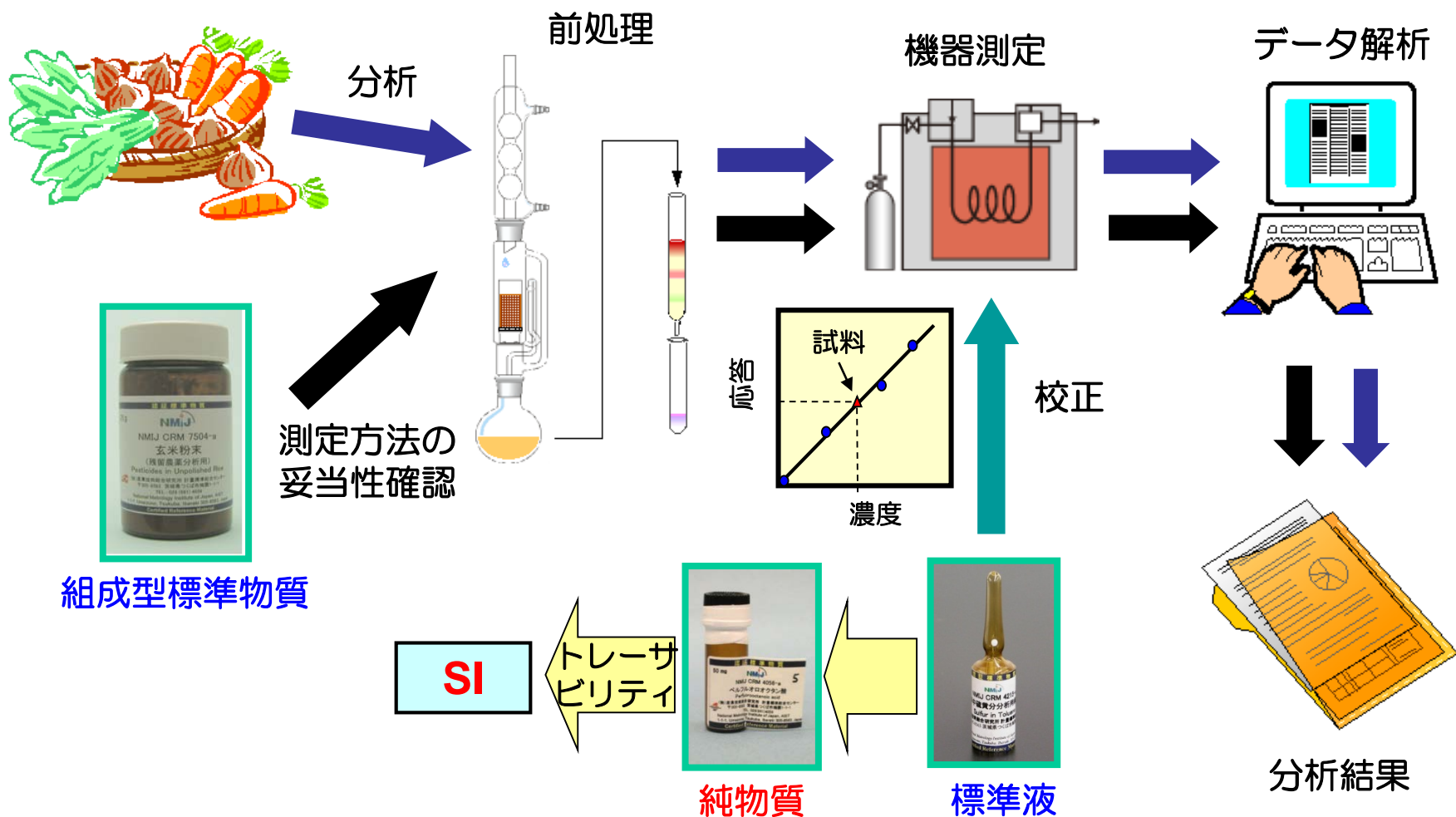
環境分析のための標準物質

羽成修康(産総研計量標準総合センター:
NMIJ)

アウトライン

- 1.はじめに
- 2.NMIJ製認証標準物質(NMIJ CRM)の紹介
～環境分析用～
- 3.NMIJ CRMの開発概要
- 4.開発過程での諸問題
～有機ふっ素化合物を中心に～
- 5.おわりに

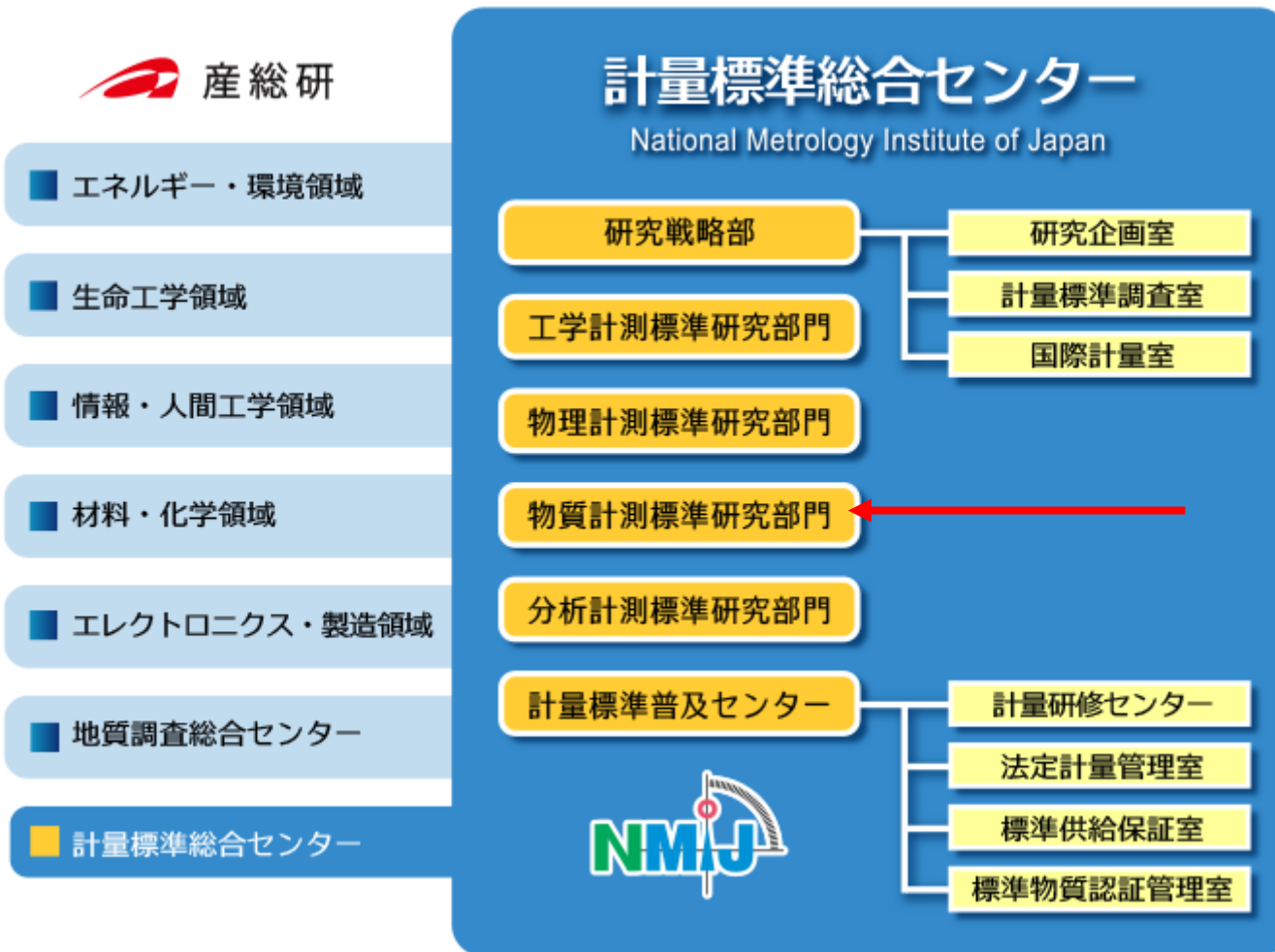
環境分析の一般的なスキーム



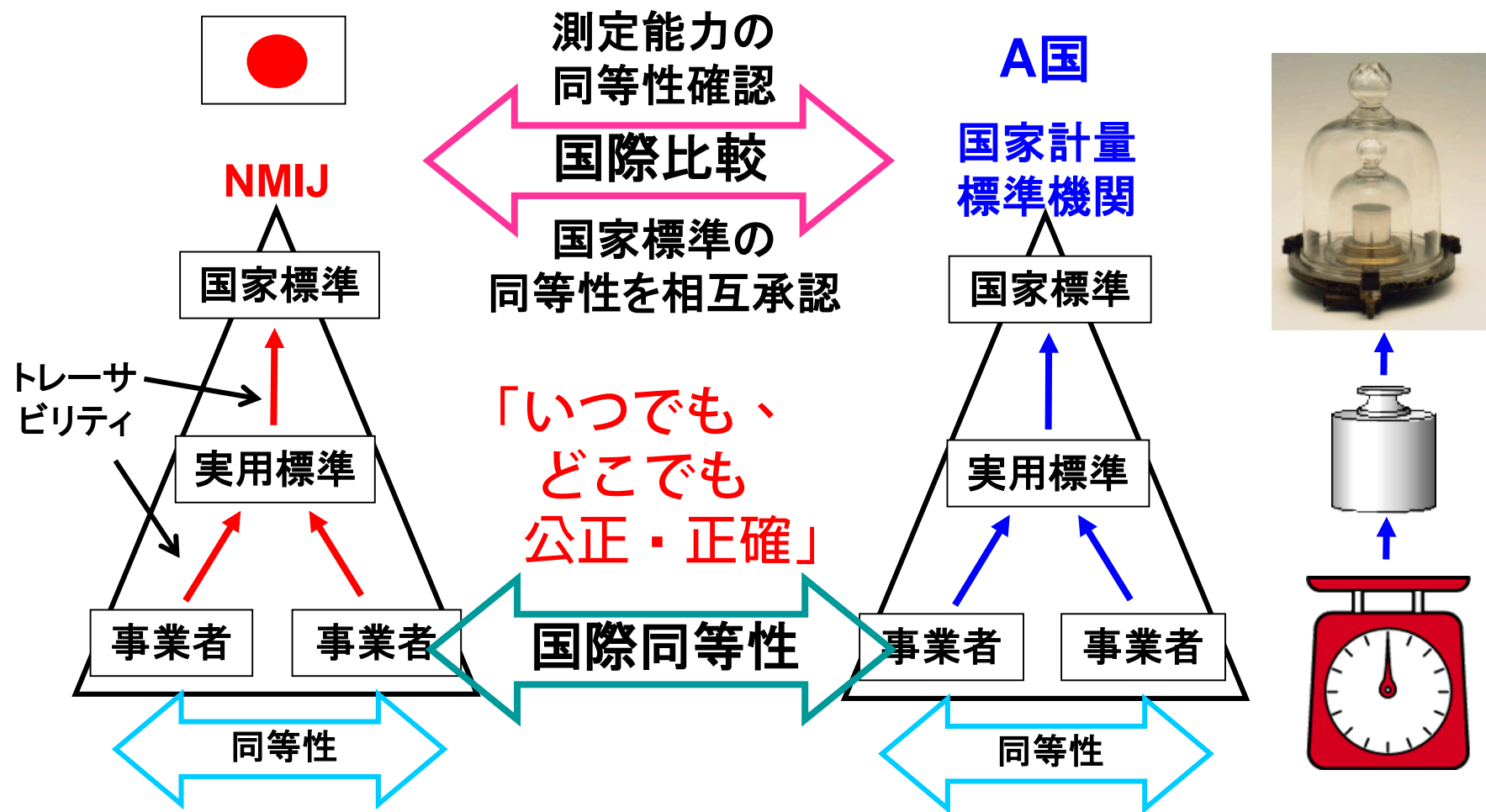
標準物質・試薬

- いろいろな研究機関・学会などから頒布
国家計量標準機関
研究機関
大学
学協会
試薬会社 ……
- 信頼性のある定量値算出には、用いる標準物質の質を理解することが重要

NMIJ



計量のトレーサビリティと国際同等性



一次標準測定法

- “最高の質を有し、その操作が完全に記述され、理解され、かつ不確かさがSI単位を用いて完全に記述される方法で、その量についての他の標準を参照せずに測定結果を標準として使用できる方法”
- 重量法／電量法／滴定法／凝固点降下法
／同位体希釈質量分析法 (IDMS)

純物質

物質群	物質名・サービス	値付けに使用した機器及び手法等
揮発性有機化合物 (VOC)	トルエン, エタノール 他 (JCSS)*	断熱型熱量計, 示差走査熱量計(DSC), 差数法**
フタル酸エステル類	フタル酸ジ- <i>n</i> -ヘキシル 他 (JCSS)*	DSC, 差数法**
アルキルフェノール類	4- <i>n</i> -ノニルフェノール 他 (JCSS)*	DSC, 差数法**
有機ふっ素化合物	PFOA	滴定装置, 差数法**
残留農薬	[NMIJ校正サービス]	NMR, DSC, クロマトグラフ
臨床検査用	17β-エストラジオール 他	滴定装置, NMR, 差数法**
定量NMR用	3,5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸	DSC, 滴定装置, 差数法**

*計量法校正事業者登録制度

**不純物総和を差引く純度評価手法で、可能な限り不純物を検出するため複数機器を組合せる

標準液

物質群	物質名	値付けに使用した機器及び手法等
PCB, 塩素系農薬	γ -HCH標準液, カネクロール混合標準液 他	DSC, 差数法, 質量比混合法*
PAH	ベンゾ[a]ピレン標準液	DSC, 質量比混合法*
有機ふっ素化合物	K-PFOS標準液	DSC, 差数法, 質量比混合法*
硫黄分	チオフェン標準液 他	DSC, 差数法, 質量比混合法*
水分分析用	水標準	滴定装置

*溶質・溶媒を天秤ではかり取り、質量での希釈分率を調製値とする手法

組成型

測定対象	マトリックス	値付けに使用した機器及び手法等
残留農薬	リンゴ粉末, 大豆, ネギ, キャベツ, 玄米	Homogenizing, 固相抽出(SPE), 同位体希釈(ID)-GC(LC)/MS
PFOS	ABS樹脂, スズキ[参考情報]	溶解/再沈殿, ID-LC/MS
PCB	鉱物油, スズキ, 海底質	加圧液体抽出(PFE), マイクロ波支援抽出(MAE), SPE/LC, ID-GC/MS
塩素系農薬 (DDT 他)	スズキ, 海底質	PFE, MAE, SPE/LC, ID-GC/MS
PAH	トンネル粉塵, 湖底質	PFE, MAE, SPE, ID-GC/MS
燃料系	バイオエタノール, バイオディーゼル燃料(2015年頒布予定)	滴定装置, 紫外蛍光分析計, ID-ICP-MS, ID-GC/MS 他

技能試験

- 技能試験に関する国際規格 (ISO/IEC 17043) に準拠した試験。参加者の分析方法の妥当性や分析能力を、客観的に評価可能。

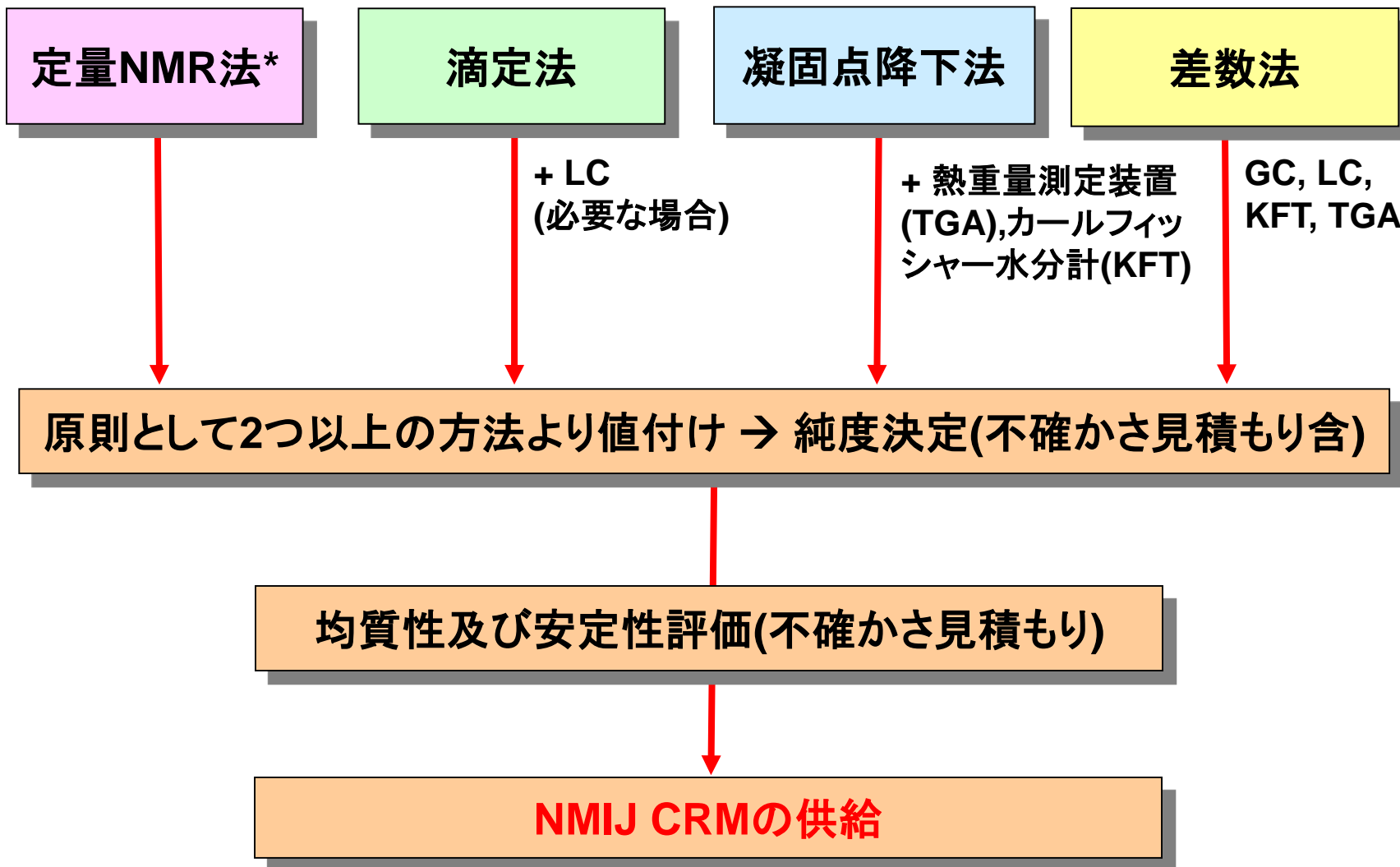
NMIJ分析技能向上支援プログラム

農薬残留分析の信頼性向上のための技能試験

(第4回)

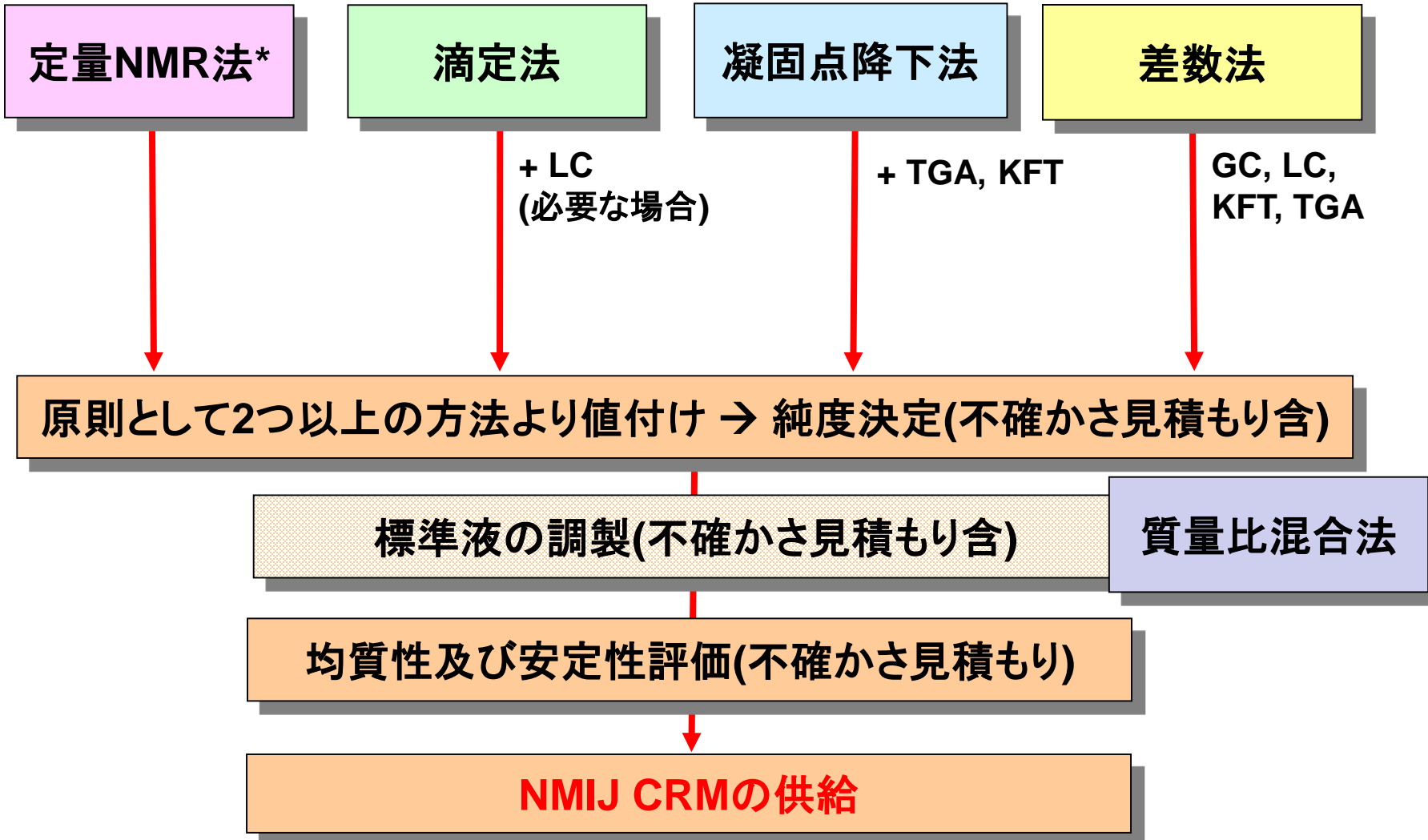
-玄米中の農薬分析-

純物質の開発概要



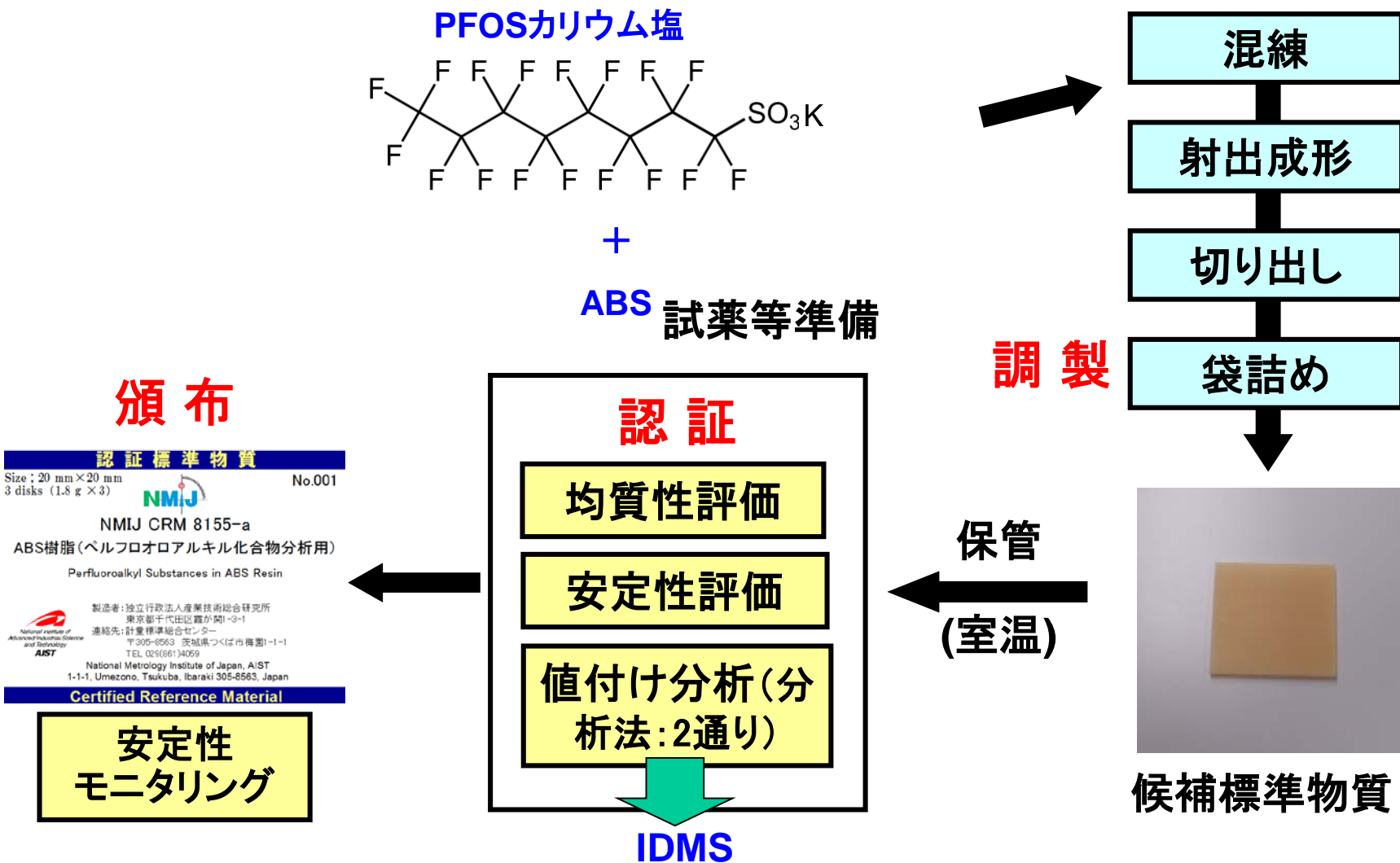
*一次標準測定法に準ずる純度評価手法として認知され始めている

標準液の開発概要



*一次標準測定法に準ずる純度評価手法として認知され始めている

組成型標準物質の開発概要 (ABS樹脂)



1.から3.までのまとめ

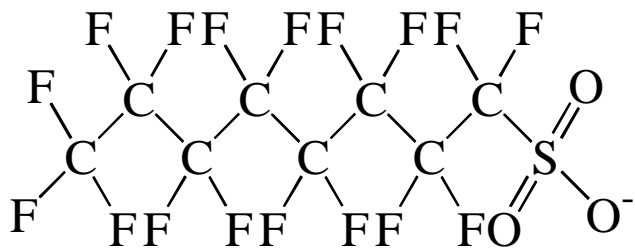
- 標準物質の質を知った上で用いることが重要
- NMIJ CRMは、分析値の信頼性向上のため、多くの労力をかけて開発
- 測定機器の校正や測定方法の妥当性確認にぜひご使用ください

開発過程での諸問題

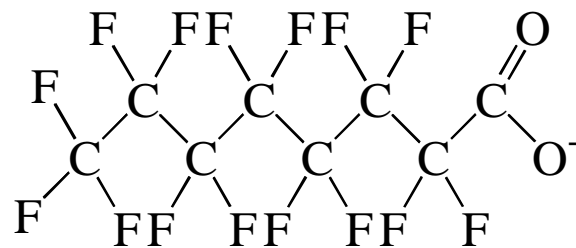
- ベンゾ[a]ピレン標準液
GC-FIDで検出された不純物が凝固点降下法
で観測困難
- 4-*n*-ヘプチルフェノール
小分けした候補標準物質(アンプル)内/間
の水分が大きく変動
- PFOA
環境汚染物質と言われているが...

有機ふっ素化合物

- 耐熱性・耐薬品性・光学特性など優れた性質を有する(PFOS、PFOAなどが有名)
- 環境残留性や生体への悪影響等が明らかになり、規制導入(POPs条約、US EPAの管理責任プログラムなど)



PFOS



PFOA

→信頼性の高い標準物質が必要

K-PFOS標準液の開発

- 高純度の原料準備を Wellington Laboratories が特注品で対応

凝固点降下法

差数法

+ KFT, ヘッド
スペースGC

LC, KFT, ヘッド
スペースGC

原則として2つ以上の方法より値付け → 純度決定(不確かさ見積もり含)

標準液の調製(不確かさ見積もり含)

質量比混合法

均質性及び安定性評価(不確かさ見積もり)

NMIJ CRM 4220-aの供給

K-PFOS標準液NMIJ CRM 4220-a

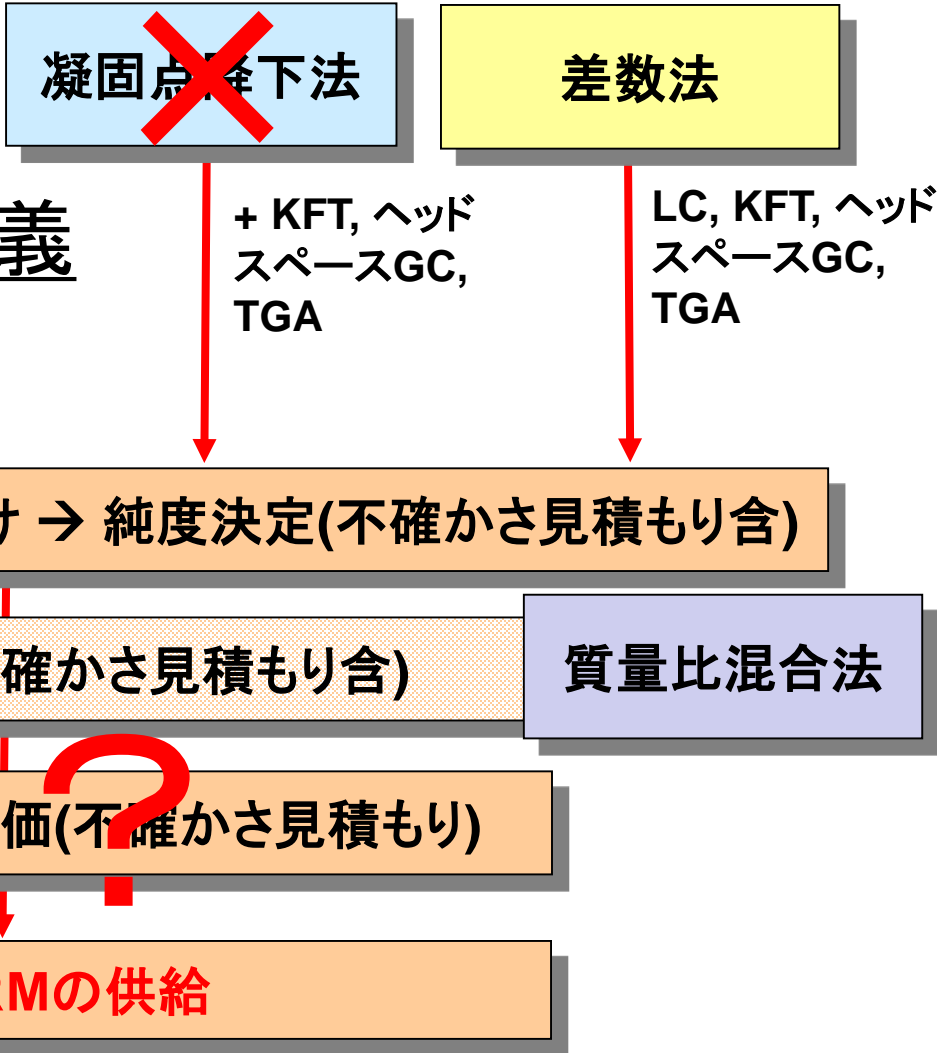
認証値(濃度) (mg/kg)	拡張不確かさ (mg/kg)
9.93	0.15



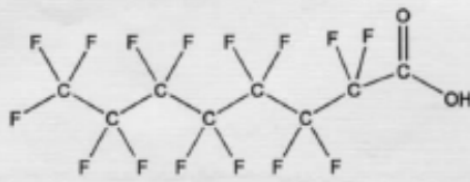
Hanari *et al.* (2013) *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 692-705.

PFOA標準液の開発

- 高純度の原料なし
- 標準液の安定性に疑義

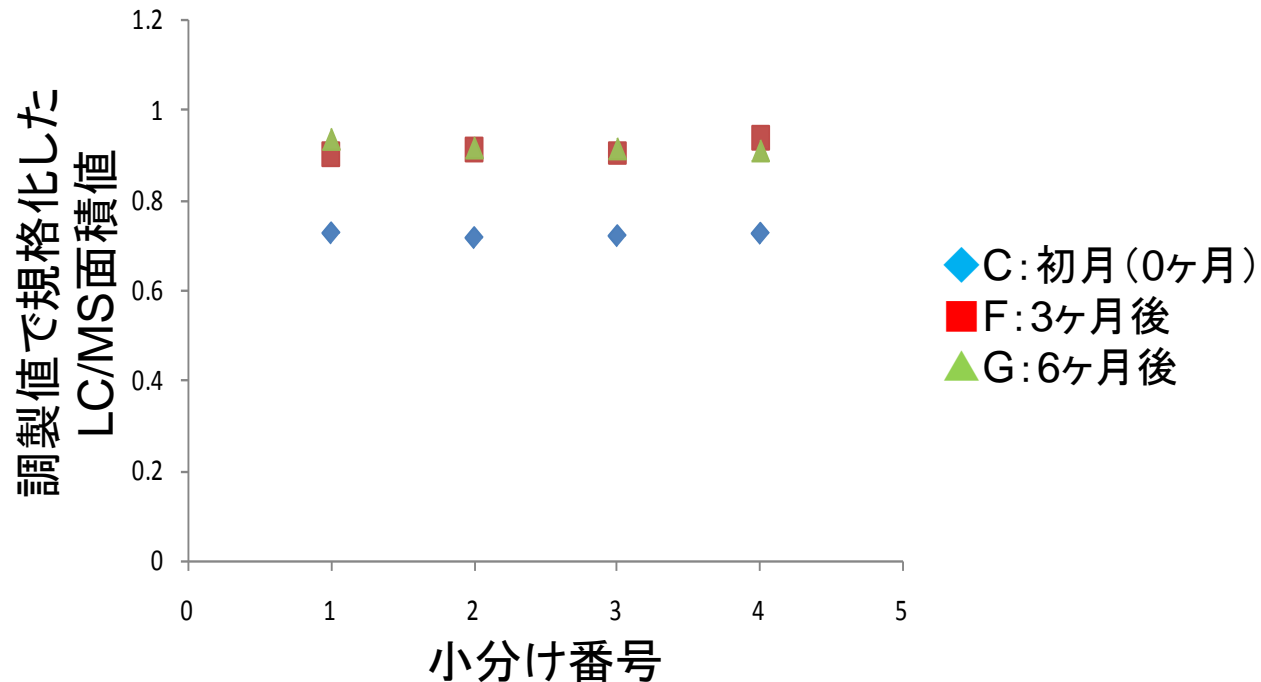


Wellington Laboratories製PFOA標準液 の試験成績書

<u>PRODUCT CODE:</u>	PFOA	<u>LOT NUMBER:</u>	PFOA0908
<u>COMPOUND:</u>	Perfluoro-n-octanoic acid	<u>CAS #:</u>	335-67-1
<u>STRUCTURE:</u>		<u>IUPAC #:</u>	Not applicable
<u>MOLECULAR FORMULA:</u>	$C_8HF_{15}O_2$	<u>MOLECULAR WEIGHT:</u>	414.07
<u>CONCENTRATION:</u>	$50 \pm 2.5 \mu\text{g/ml}$	<u>SOLVENT(S):</u>	Methanol Water (4%)
<u>CHEMICAL PURITY:</u>	>98%		
<u>LAST TESTED:</u> (mm/dd/yyyy)	09/26/2008 (LC/MS/MS)		
<u>RECOMMENDED STORAGE:</u>	Store at 4°C protected from light		
<u>EXPIRY DATE:</u>	09/26/2011 (Stability studies ongoing)		
<u>DETAILS:</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Structure confirmed by NMR (^{19}F) • Contains less than 0.1% of other C_8 branched isomers • Uncertainty is the maximum combined relative uncertainty of weights and volumes • All weights and volumes are traceable to NIST • LC/MS (TIC and mass spectrum) data attached, see Figure 1 • MRM transitions showing PFOA at greater than 98% purity and the absence of common impurities are shown in Figure 2 • <u>Contains 4 mole eq. of NaOH to prevent conversion of the carboxylic acid to the methyl ester</u> 		

調製したPFOA標準液の安定性

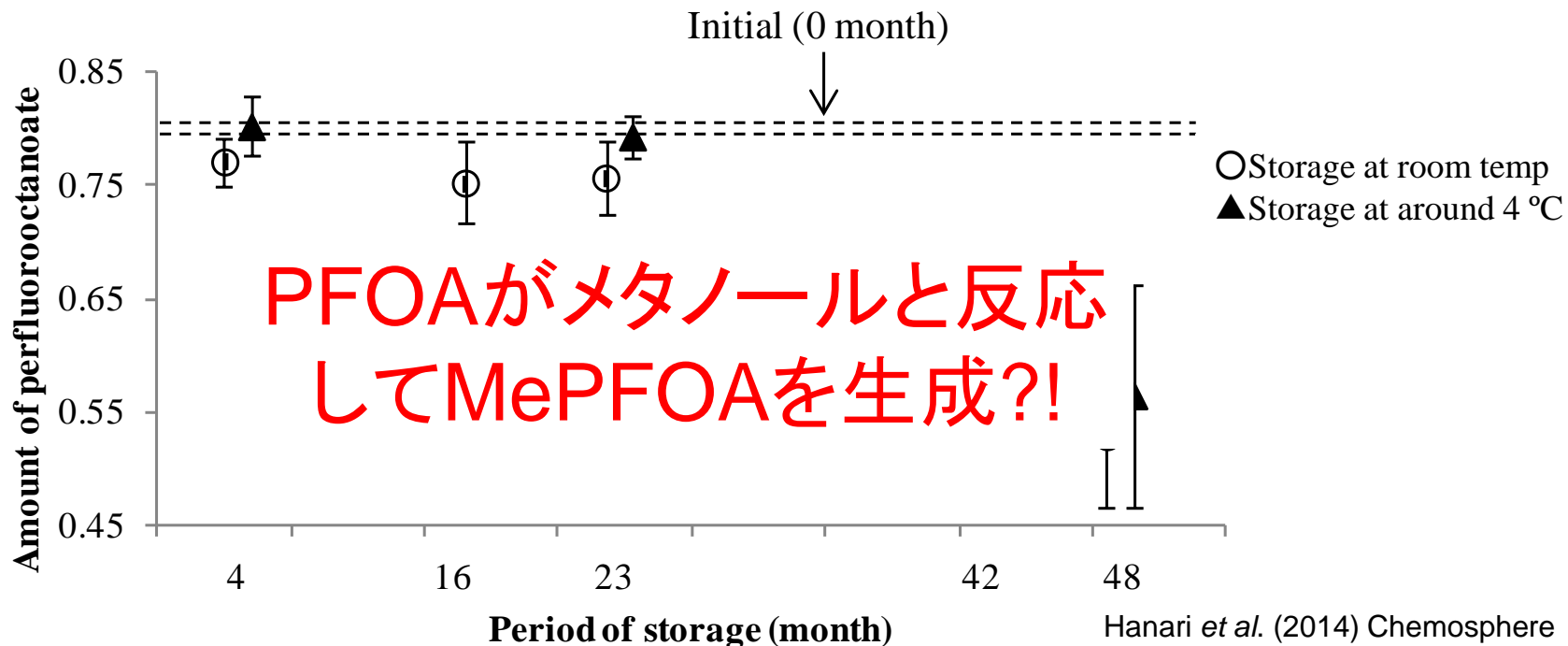
- 調製月が異なるPFOA標準液（メタノール溶液）のLC/MS面積値がばらつく！



- 再調製しても、アルカリ加えてもばらつきが...

調製したPFOA標準液の安定性

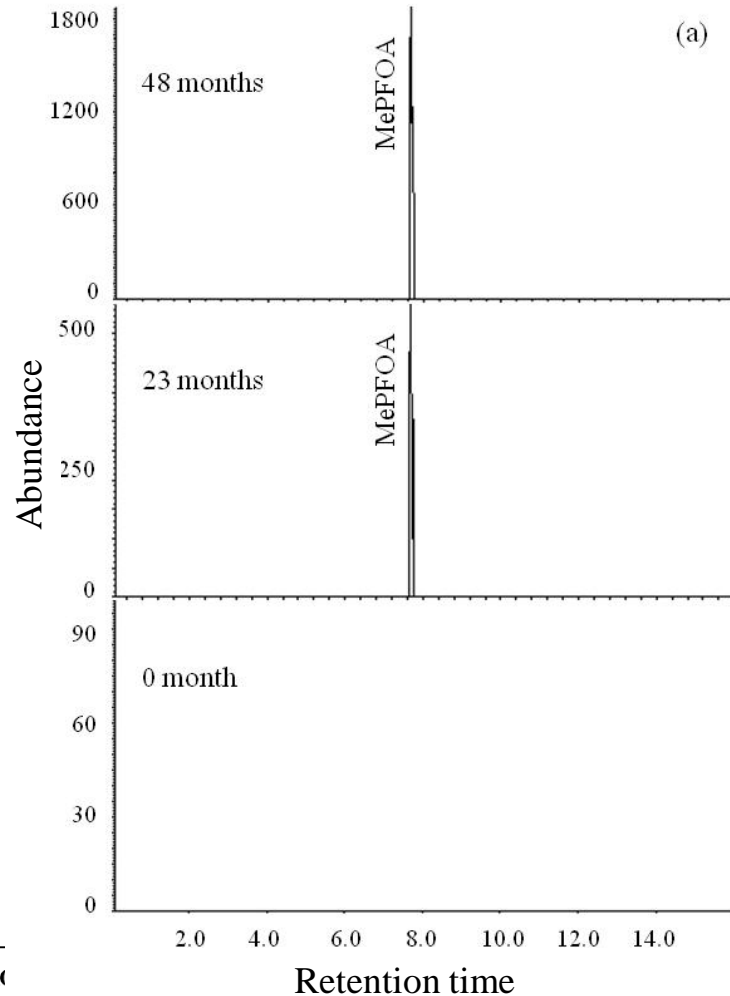
- 初期値と比較すると、保管期間が長くなるほど、LC/MSの面積値（内標で規格化）が減少
- 室温保管では、より顕著な減少傾向



Hanari *et al.* (2014) Chemosphere 94, 116-120.

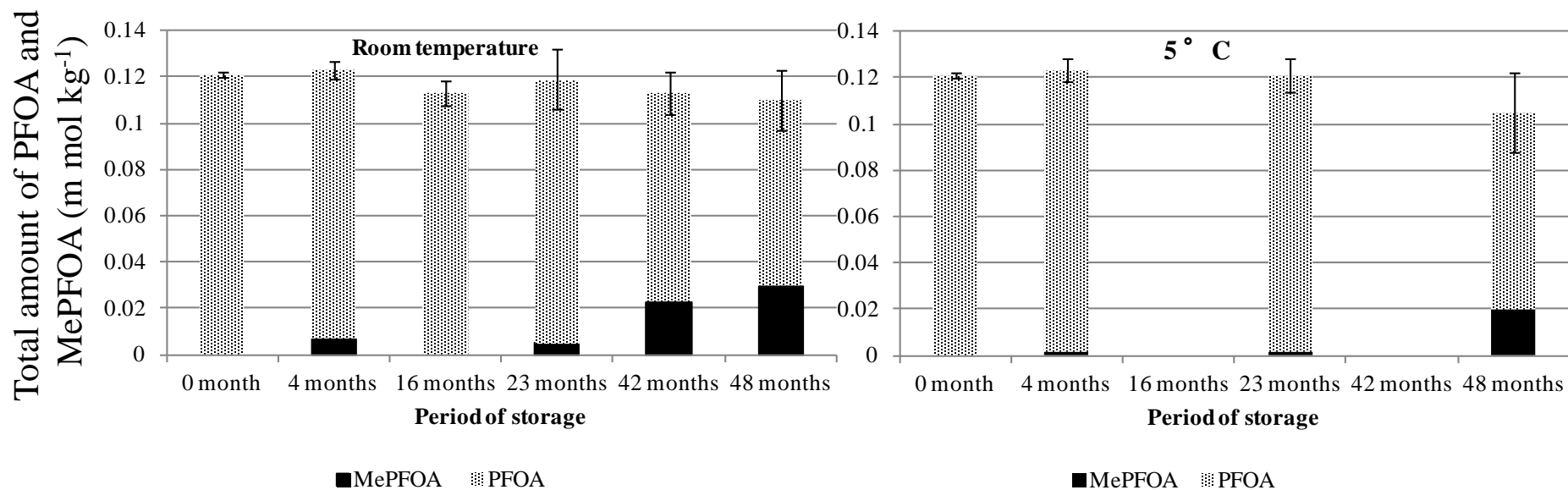
調製したPFOA標準液中のMePFOA

- 保管期間とMePFOA強度に相関がある?!



標準液中のPFOAとMePFOA

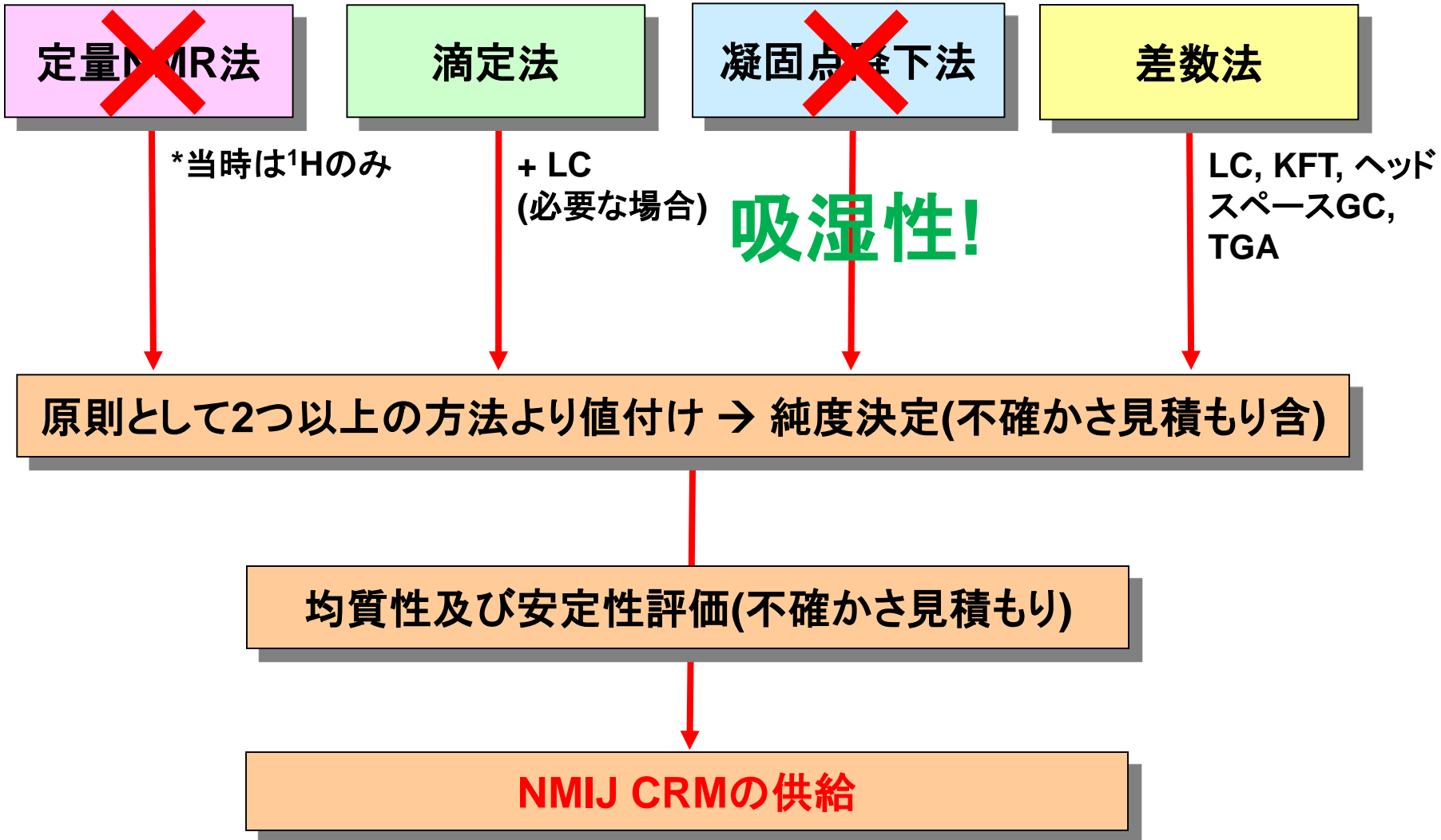
- PFOA減少量とMePFOA生成量がほぼ一致



PFOA標準液(メタノール溶液)使用上の注意点

- MePFOAが生成する可能性あり→GC/MSで確認可能
 - 粉体から溶液調製した場合は、保管期間に要注意
 - $PFH_2\Delta$ $PFH_n\Delta$ $PFNA\Delta$ ではなく、メチル体を検出!
- 保管PFCA標準液の取扱には注意!**
- アルカリを加えることで、MePFOAの生成を制御可能?!

PFOA標準物質の開発



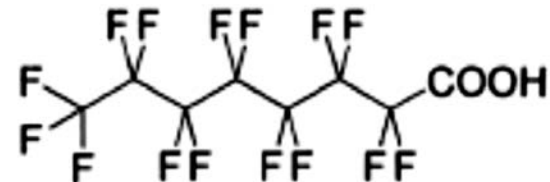
PFOAの吸湿性

- SDSに記載あり
(和光純薬工業)

Synonym : PFOA

CAS No. : [335-67-1]

Structural formula:



$C_8HF_{15}O_2 = 414.07$

Quality:

Appearance : White , crystalline powder

Assay(HPLC) : 98.8 %

Water : 4.3 %

Caution: This material is hygroscopic.

- 水和物としての販売

Storage: Store away from sunlight at 2~10°C

分子式: $C_8HF_{15}O_2 \cdot xH_2O = 414.07$ (as anhydrous)

PFOAの吸湿性

- ロットの異なる試験成績書の水分

	ロットA	ロットB
水分	0.8 %	4.3 %

- 水分により純度が3 %以上変動する可能性



純度評価が困難

PFOAの吸湿性

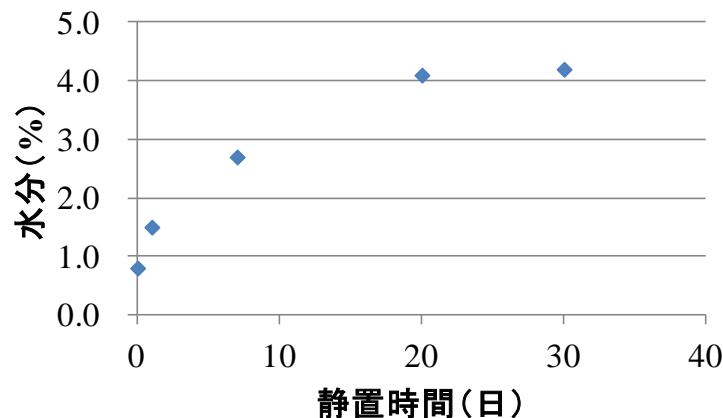
- 両ロットをマイクロ天秤に静置
(実験室環境23 °C~25 °C、湿度20 %~60 %)
- ロットA(水分0.8 %)の質量増加を観測

→KFTで水分測定

- 水分増加も観測
静置時間増に伴い水分も増



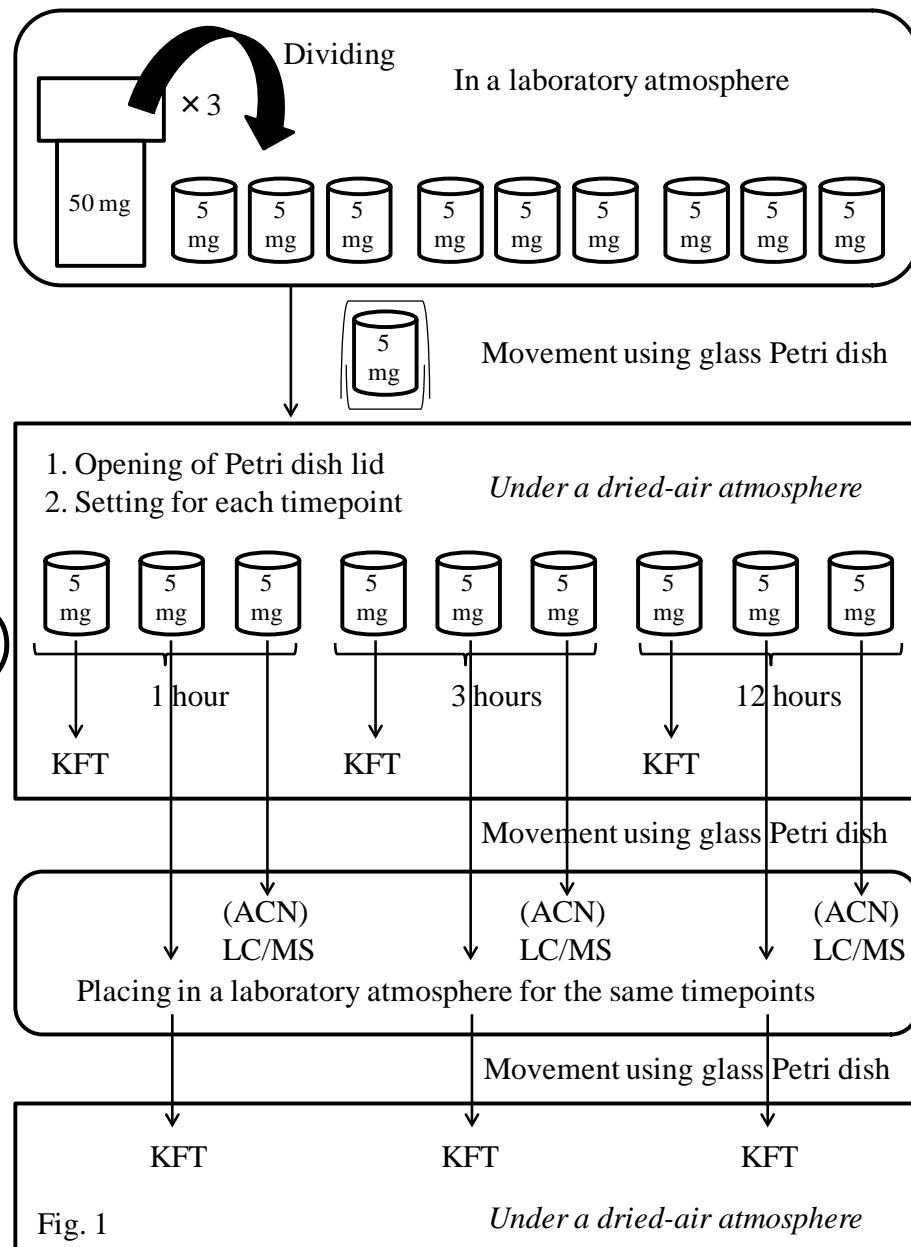
- PFOA—水和物として安定
[4.2 % ÷ 18 / (414 + 18)]



PFOA水和物の純度

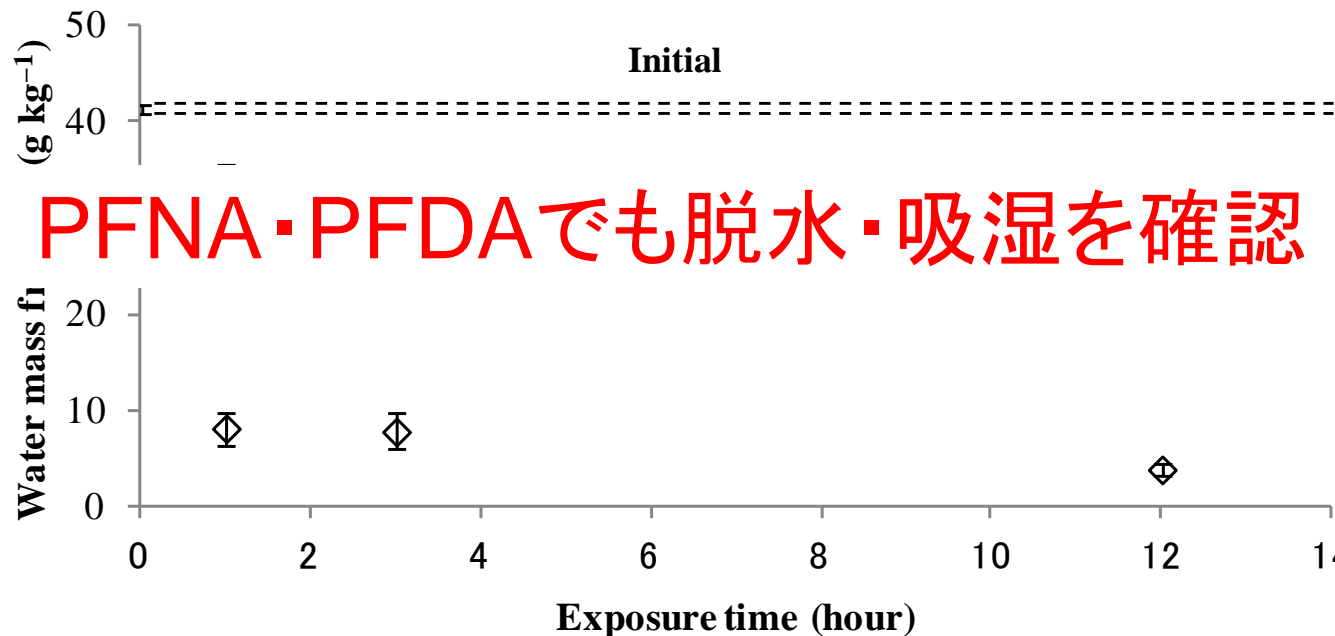
- 作業環境による純度変動を観察
(一水和物として水分一定のバルクを使用)

*グローブボックスでの取扱(露点約-20 °C)



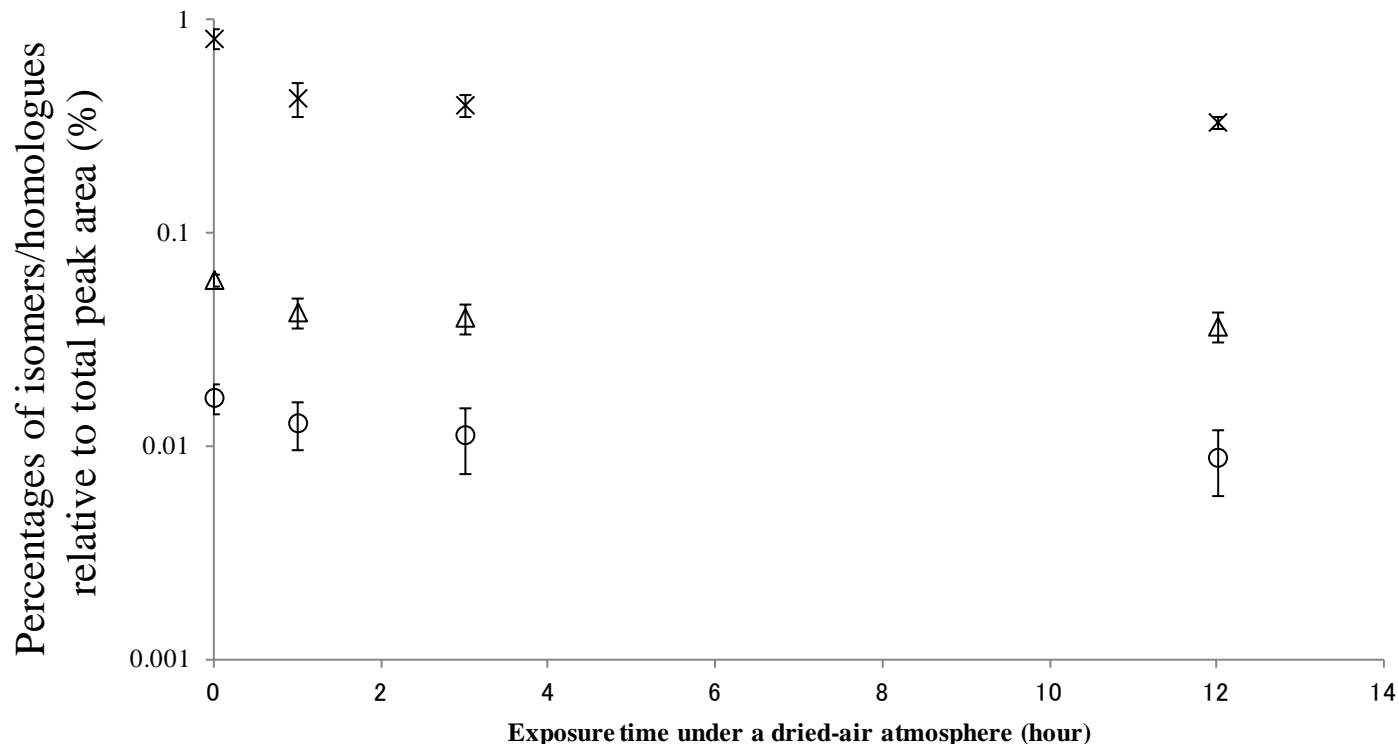
PFOA水和物の脱水・吸湿

- グローブボックス内で水分減少(◇)
- グローブボックス内で水分減少したが、実験室内で吸湿(◆)



PFOA水和物中の構造類似不純物

- グローブボックス内で静置しても構造類似不純物の濃度はほとんど変動無し



○Perfluorohexanoate homologue △Perfluoroheptanoate homologue ×Branched perfluorooctanoate isomers

PFOA水和物の取扱上の注意点

- 水和物として安定化したPFOAなら、通常の
温湿度下で取扱可能
(実験室環境: 23 °C~25 °C、湿度20 %~60 %)

粉体のPFCAなら、PFOAと同様に取扱可能!

PFOA標準物質の開発

滴定法

差数法

+ LC

LC, KFT, ヘッド
スペースGC,
TGA

原則として2つ以上の方法より値付け → 純度決定(不確かさ見積り含)

均質性及び安定性評価(不確かさ見積り)

NMIJ CRM 4056-aの供給

PFOA標準物質NMIJ CRM 4056-a

認証値(純度) (kg/kg)	拡張不確かさ (kg/kg)
0.959	0.005

*実験室環境: 23 °C~25 °C、湿度20 %~60 %

*最小使用量: 10 mg



Hanari *et al.* (2014) *Accredit. Qual. Assur.* 19, 391-396.

ABS樹脂の候補標準物質の調製

EU-PFOS指令に関わる樹脂中PFOSの測定
方法評価のための試験所間比較用試料



ABS樹脂

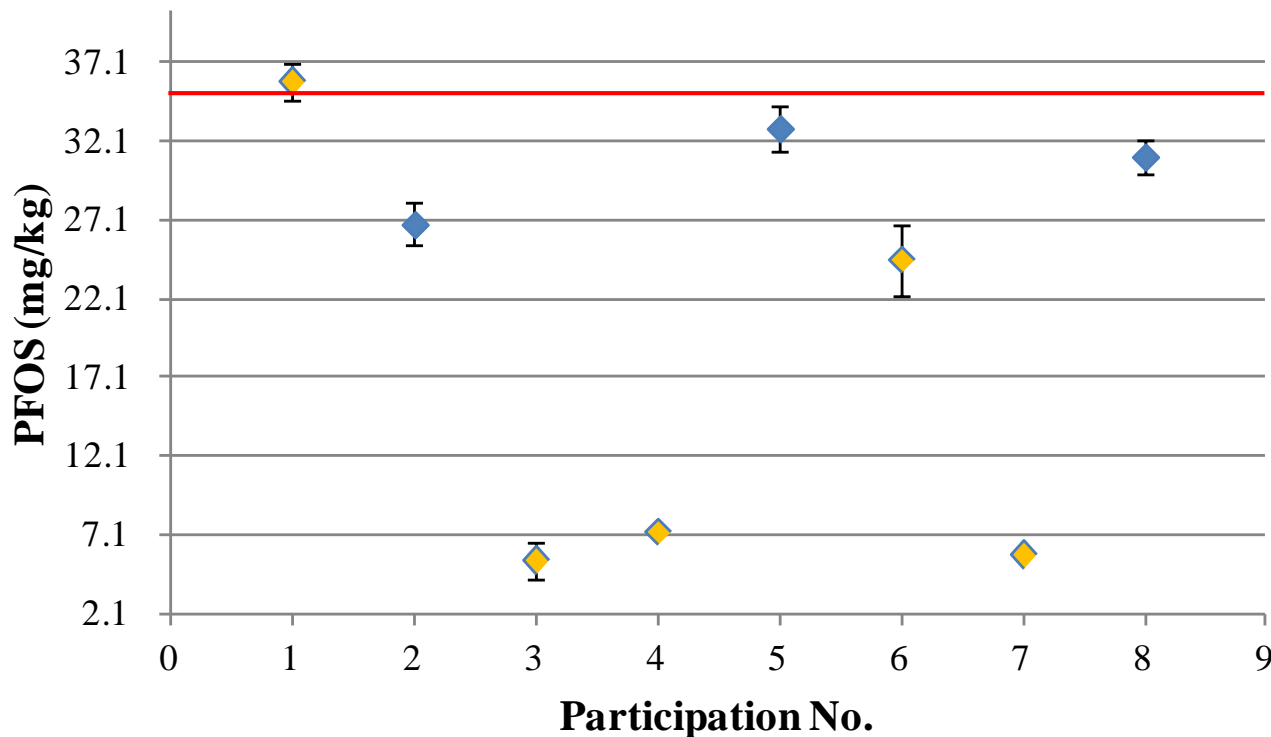
K-PFOS(ペルフルオロアルキル化合物)

Na-PFOA(ペルフルオロアルキル化合物)

調製値が**30 mg/kg~50 mg/kg**となるよう混練

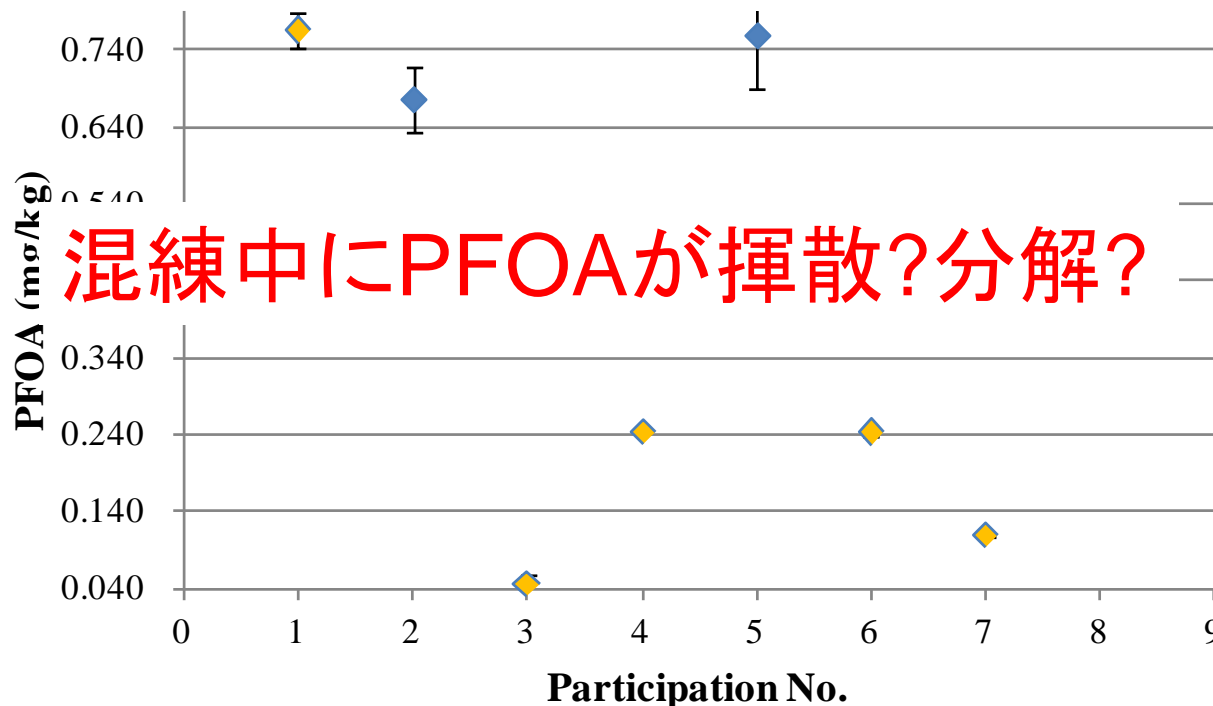
ABS樹脂中の有機ふっ素化合物に関する 試験所間比較

- PFOSでは調製値(赤線)に近い分析値を、参加機関が報告



ABS樹脂中の有機ふっ素化合物に関する 試験所間比較

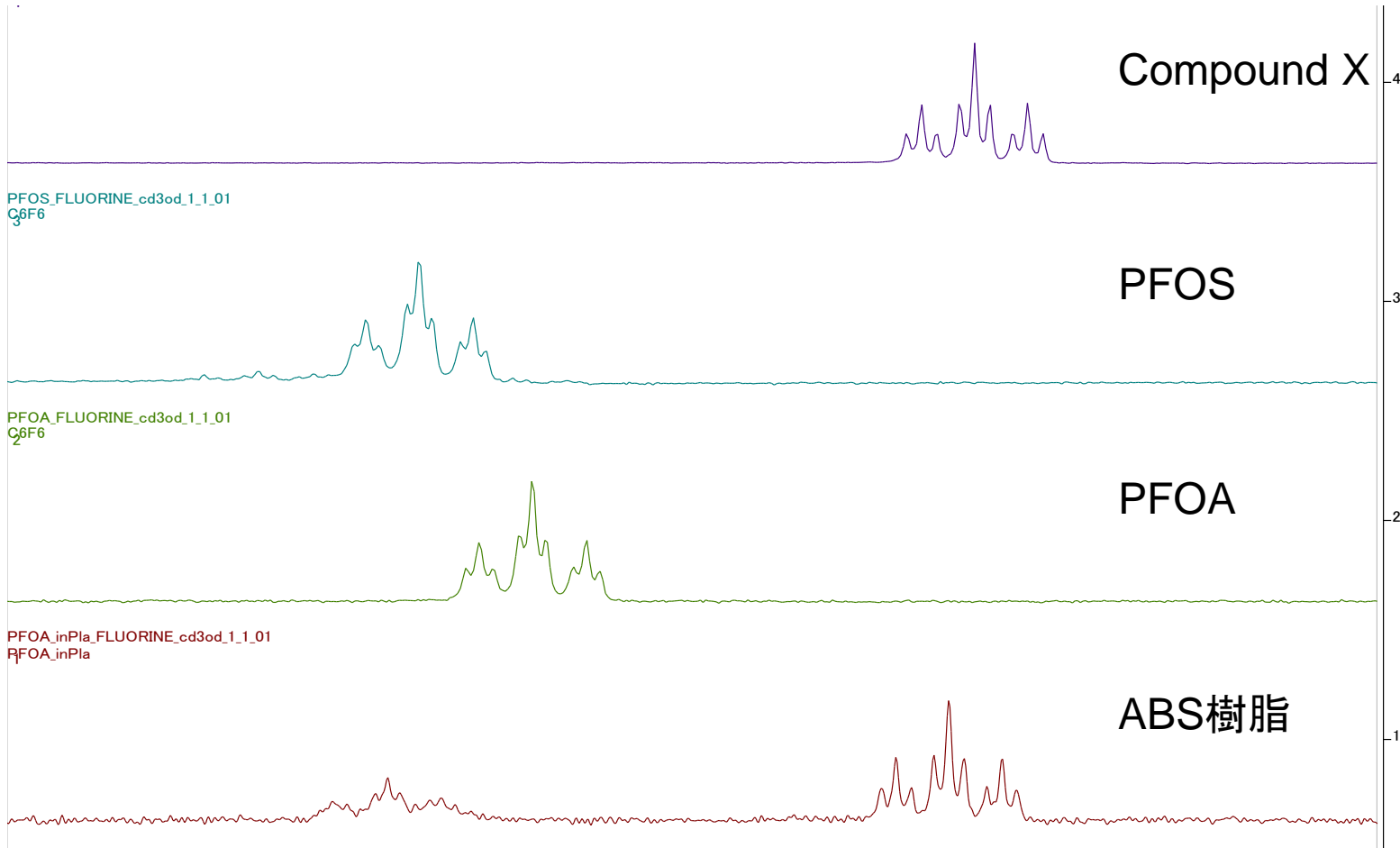
- PFOAでは分析値が1 mg/kg程度
- 測定方法の問題ではなさそう・・・



Na-PFOAの挙動

- 熱重量分析の結果から、揮散は考えにくい
- では、分解？

ABS樹脂溶液の¹⁹F NMRスペクトル



Na-PFOAの挙動

- NMR分析の結果から、分解の可能性
- ただし、分解物が有機物なのか?、無機物なのか?樹脂に存在するのか?、揮散したのか?
- 現在、検証実験中

ABS樹脂(直鎖型PFOS)

認証値(濃度) (mg/kg)	拡張不確かさ (mg/kg)
33.1	5.0

*分岐型PFOS濃度、塩素濃度、臭素濃度は参考情報

認証標準物質

Size ; 20 mm × 20 mm
3 disks (1.8 g × 3) No.001


NMIJ CRM 8155-a
ABS樹脂(ペルフロオロアルキル化合物分析用)
Perfluoroalkyl Substances in ABS Resin


 製造者: 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 連絡先: 計量標準総合センター
 〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1
 TEL 029(861)4059
 National Metrology Institute of Japan, AIIST
 1-1-1, Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, Japan

Certified Reference Material



4. のまとめ

- 諸問題(分析上のバイアス)の解決は、正確な環境分析を行う上で非常に重要
- 特に、有機ふっ素化合物であるPFOAは、PFOSとは異なる挙動を示す可能性あり
- PFOAの定量値算出だけではなく、環境動態解明やリスク評価に対しても注意が必要

まとめ

- 標準物質の質を理解した上で、目的・用途に応じて使い分けることが重要
- 測定対象の物性等を理解した上で、結果を解析することが正確な考察には必須

お知らせ

- ABS樹脂中のPFOA挙動等の検証実験中。ご興味のある方は共同分析のご用命を。
- 技能試験に適した均質な組成型CRM(原料)を所有(底質、粉塵等)。新たな測定対象の分析技能評価などに、技能試験や試験所間比較をお考えでしたら、今すぐご連絡を。

e-mail: hanari-n@aist.go.jp

URL: <https://www.nmij.jp/~org-chem/org-std-2/>