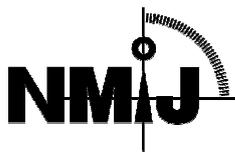


国立研究開発法人 産業技術総合研究所
計量標準総合センター 標準物質認証書



認証標準物質

NMIJ CRM 7304-a
No. +++

海底質（ポリクロロビフェニル・塩素系農薬類分析用—高濃度）

Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Marine Sediment
(High Pollutant Concentrations)

本標準物質は、ISO 17034 及び ISO/IEC 17025 の要求事項に適合するマネジメントシステムに基づき生産されたものであり、底質やそれに類似したマトリックス試料中のポリクロロビフェニル（PCB）および塩素系農薬類の定量において、分析の精度管理、及び分析方法や分析装置の妥当性確認に用いることができる。

【認証値】

14 種類の PCB 同族体（Congener）および 4 種類の塩素系農薬類について、乾燥質量あたりの濃度（質量分率）で示した認証値を表に示す。認証値の不確かさは、合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から決定された拡張不確かさであり、約 95% の信頼の水準をもつと推定される区間の半分の幅を表す。乾燥方法は本認証書に記載された方法による。

PCB 同族体*の認証値

	CAS 番号	認証値 質量分率 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	拡張不確かさ 質量分率 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	分析方法 (次項参照)
CB3 (4-クロロビフェニル)	2051-62-9	0.311	0.085	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB15 (4,4'-ジクロロビフェニル)	2050-68-2	2.26	0.24	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB28 (2,4,4'-トリクロロビフェニル)	7012-37-5	34.9	2.3	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB31 (2,4',5-トリクロロビフェニル)	16606-02-3	27.1	1.8	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB70 (2,3',4',5-テトラクロロビフェニル)	32598-11-1	60.7	3.8	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB101 (2,2',4,5,5'-ペンタクロロビフェニル)	37680-73-2	31.9	2.6	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB105 (2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル)	32598-14-4	18.4	2.0	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB138 (2,2',3,4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル)	35065-28-2	13.9	1.1	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB153 (2,2',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル)	35065-27-1	15.9	1.0	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB170 (2,2',3,3',4,4',5-ヘプタクロロビフェニル)	35065-30-6	3.62	0.22	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB180 (2,2',3,4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル)	35065-29-3	9.10	0.69	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9

	CAS 番号	認証値 質量分率 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	拡張不確かさ 質量分率 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	分析方法 (次項参照)
CB194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-オクタクロロビフェニル)	35694-08-7	1.89	0.11	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB206 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-ノナクロロビフェニル)	40186-72-9	0.476	0.050	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9
CB209 (デカクロロビフェニル)	2051-24-3	1.28	0.20	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9

* IUPAC 表記による

塩素系農薬類の認証値

	CAS 番号	認証値 質量分率 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	拡張不確かさ 質量分率 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	分析方法 (次項参照)
<i>p, p'</i> -DDT (1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス[4-クロロフェニル]エタン)	50-29-3	5.44	0.50	2, 3, 7, 10
<i>p, p'</i> -DDE (1,1-ジクロロ-2,2-ビス[4-クロロフェニル]エチレン)	72-55-9	5.37	0.30	1, 3, 4, 5, 6, 10
<i>p, p'</i> -DDD (1,1-ジクロロ-2,2-ビス[4-クロロフェニル]エタン)	72-54-8	12.4	1.9	1, 3, 4, 5, 6, 10
γ -HCH ((1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β)-ヘキサクロロシクロヘキサン)	58-89-9	5.33	0.26	1, 3, 4, 5, 6

分析方法：

- ソックスレー抽出法及び同位体希釈ーガスクロマトグラフィー/質量分析法(ID-GC/MS)
 - [ソックスレー抽出] ヘキサン/アセトン混合溶媒(体積比 1:1)により 24 時間抽出
 - [クリーンアップ] 還元銅処理、シリカゲル固相抽出及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相: NH_2 -シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム: DB-XLB、質量分解能: ≥ 10000 、測定モード: SIM
- ソックスレー抽出法及び ID-GC/MS
 - [ソックスレー抽出] ヘキサン/アセトン混合溶媒(体積比 1:1)により 24 時間抽出
 - [クリーンアップ] 還元銅処理、シリカゲル固相抽出及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相: NH_2 -シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム: DB-5、質量分解能: ≥ 10000 、測定モード: SIM
- ソックスレー抽出法及び ID-GC/MS
 - [ソックスレー抽出] ジクロロメタンにより 24 時間抽出
 - [クリーンアップ] 還元銅処理、シリカゲル固相抽出及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相: NH_2 -シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム: HT-8、質量分解能: ≥ 10000 、測定モード: SIM
- 加圧流体抽出法及び ID-GC/MS
 - [加圧流体抽出] ヘキサン/アセトン混合溶媒(体積比 1:1)により、150 °C(15 MPa)で 30 分、2 回繰り返し抽出
 - [クリーンアップ] 還元銅処理、シリカゲル固相抽出及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相: NH_2 -シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム: HT-8、質量分解能: ≥ 10000 、測定モード: SIM
- 加圧流体抽出法及び ID-GC/MS
 - [加圧流体抽出] ジクロロメタンにより、150 °C(15 MPa)で 30 分、2 回繰り返し抽出
 - [クリーンアップ] 還元銅処理、シリカゲル固相抽出及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相: NH_2 -シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム: DB-XLB、質量分解能: ≥ 10000 、測定モード: SIM
- マイクロ波加速抽出法及び ID-GC/MS
 - [マイクロ波加速抽出] ヘキサン/アセトン混合溶媒(体積比 1:1)により、145 °Cで 20 分抽出
 - [クリーンアップ] 還元銅処理、シリカゲル固相抽出、及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相: NH_2 -シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム: DB-XLB、質量分解能: ≥ 10000 、測定モード: SIM
- マイクロ波加速抽出法及び ID-GC/MS
 - [マイクロ波加速抽出] ヘキサン/アセトン混合溶媒(体積比 1:1)により、145 °Cで 20 分抽出
 - [クリーンアップ] 還元銅処理、シリカゲル固相抽出及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相: NH_2 -シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム: DB-5、質量分解能: ≥ 10000 、測定モード: SIM
- 超臨界流体抽出法及び ID-GC/MS
 - [超臨界流体抽出] 超臨界二酸化炭素 (140 °C, 30 MPa) により静置モードで 15 分、ダイナミックモードで 30 分抽出

[GC/MS] カラム：HT-8、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

9. アルカリ分解—溶媒抽出法及びID-GC/MS

[アルカリ分解—溶媒抽出] 1M 水酸化カリウムエタノール溶液 50mL 及び精製水 10mL を添加し、室温 1 時間振とう処理して得られた溶液と、その残さに同じアルカリ溶液を添加して 80 °C で 1 時間加熱還流して得られた溶液を合わせ、ヘキサンで抽出

[クリーンアップ] 硫酸洗浄及びシリカ固相抽出

[GC/MS] カラム：HT-8、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

10. 超音波抽出法及びID-GC/MS

[超音波抽出] アセトン 50mL (最初の抽出には精製水 10mL を添加) 添加、室温振とう 10 分、超音波照射 10 分、上清の遠心分離の一連の操作を 3 回繰り返して抽出 (外因性内分泌攪乱化学物質調査マニュアル(水質、底質、水生生物)環境庁水質保全局水質管理課、平成 10 年 10 月)に準拠)

[クリーンアップ] シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィー分画 (固定相：NH₂-シリカゲル)

[GC/MS] カラム：HT-8、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

【認証値の決定方法】

本認証値は、産業技術総合研究所における ID-GC/MS と、原理の異なる抽出法とを組み合わせた複数の分析方法によって得られた測定結果を重み付け平均して算出した。認証値の不確かさは、各測定方法、測定方法の違い、及び試料の均質性による不確かさを合成した。

【計量計測トレーサビリティ】

本認証値は、産業技術総合研究所で純度を決定した CB3、CB15、CB31、CB70、CB194、*p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD を調製原料とした校正標準液、及び、米国標準技術研究所(NIST)製 SRM 1492 及び SRM 1493 を用いて校正した CB28、CB101、CB105、CB138、CB153、CB170、CB180、CB206、CB209、 γ -HCH の校正用標準液を用いて、一次標準測定法である同位体希釈質量分析法により求めたものであり、国際単位系(SI)にトレーサブルである。

【国際相互承認】

本認証標準物質はメートル条約下の国際相互承認取決め (CIPM MRA) に基づいて国際的な同等性が認められている。本標準物質に関する NMIJ の校正測定能力 (CMC) は国際度量衡局 (BIPM) の基幹比較データベース (KCDB) 附属書 C (<http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>) に登録されている。

【認証値の有効期限】

本標準物質の有効期限は、下記の保存条件のもとで 2024 年 3 月 31 日である。

【形状等】

本標準物質は、実際の湖底質より調製された灰色粉体で、約 60 g ずつ褐色ガラス瓶に封入されている。

【均質性】

作製した 1000 本の試料から無作為に選んだ 10 本の試料中の PCB 同族体及び塩素系農薬類の含有量を測定することにより、均質性を評価した。評価された均質性に関する不確かさは、認証値の不確かさに加えた。

【保存に関する注意事項】

5 °C 程度で清浄な場所に遮光して保存すること。

【使用に関する注意事項】

(1) 分析に用いる試料量

均質性の観点から 1 回の分析に用いる試料量は 2.5 g 以上を推奨する。

(2) 水分含量 (乾燥質量) の求め方

認証値と参考値はすべて乾燥質量換算の濃度で示している。従って、成分測定時に試料の水分含量を測定し、測定値を補正する必要がある。水分含量の測定方法は以下を指定する。

①試料約 1 g を採取及び秤量した後、105–110 °C のオープン内で 6 時間加熱する。

②シリカゲルデシケーターで放冷後、秤量する。

上記における乾燥前後の質量減少分を水分とする。なお、およその水分含量は4%である。
水分含量測定に用いた試料は、PCBや塩素系農薬類の測定に使用してはならない。

(3) 秤量

本標準物質を秤量する場合には、室温に1時間以上おき、室温にもどしてから行うこと。

(4) 試料のアルカリ分解処理

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)に基づいてPCBを測定する場合には、高塩素化ビフェニル類の分解を抑制するため、供試試料量の5倍(質量比)程度の精製水を添加してアルカリ分解を行うこと。

【取り扱いにおける注意事項】

保護マスクや保護手袋等を着用すること。本標準物質は特化物^{注)}に指定されている物質を含むため、化審法^{注)}に従って取り扱い、廃掃法^{注)}を遵守して保管や廃棄を行うこと。安全データシート(SDS)を参考にして取り扱うこと。

注) 特化物：第一種特定化学物質、化審法：化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律、廃掃法：廃棄物の処理及び清掃に関する法律

【製造等】

本標準物質の調製は、環境テクノス株式会社が行った。日本国内の都市部に隣接する湾内にて採取した底質(底泥)を風乾し、粉砕した後、106µmのふるいを通過したものを混合した。混合した底質を約60gずつ褐色ガラス瓶に瓶詰めし、滅菌のためにガンマ線を照射(20kGy)した。

【参考情報】

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)[環境庁水質保全局水質管理課、平成10年10月]に基づいて、塩素数別のPCBの総量を定量した。測定には財団法人化学物質評価研究機構、株式会社環境管理センター、国土環境株式会社、株式会社島津テクノリサーチ、株式会社カネカテクノリサーチ、株式会社ニッテクリサーチ、株式会社住化分析センター、株式会社ユニチカ環境技術センター、鋼管計測株式会社、川重テクノサービス株式会社、中外テクノス株式会社および産業技術総合研究所計量標準総合センター〔順不同〕の12機関が参加した。各機関の報告値をもとに算出した、乾燥質量あたりの塩素数別PCB濃度(質量分率)の範囲(95%の信頼の水準をもつと推定される区間)を表に示す。

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)
「ポリ塩化ビフェニルの分析法」による塩素数別PCB濃度

	濃度範囲 (µg kg ⁻¹)
塩化ビフェニル類	0.66 — 1.2
二塩化ビフェニル類	5.3 — 20
三塩化ビフェニル類	90 — 200
四塩化ビフェニル類	310 — 570
五塩化ビフェニル類	160 — 280
六塩化ビフェニル類	41 — 92
七塩化ビフェニル類	22 — 36
八塩化ビフェニル類	4.0 — 10
九塩化ビフェニル類	0.39 — 0.92
十塩化ビフェニル	0.85 — 1.5

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)[環境庁水質保全局水質管理課、平成10年10月]に基づき、産業技術総合研究所において定量したγ-HCHの濃度(質量分率)を表に示す。

なお、同法によって定量したp,p'-DDT、p,p'-DDE及びp,p'-DDDの濃度(質量分率)は認証値の範囲内であった。

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)

「有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ(a)ピレンの分析法」による γ -HCH濃度

	濃度 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
γ -HCH	3.9

本標準物質中の主な成分元素の乾燥質量あたりの濃度 (Mass Fraction) を表に示す。測定は ICP 発光分析法による。

主な成分元素濃度

	濃度 (%)		濃度 (%)		濃度 (%)		濃度 (%)
Al	7.9	Fe	5.3	K	1.6	Ti	0.4
Ca	3.6	Mg	1.4	Na	2.1		

【生産担当者】

本標準物質の生産に関わった技術管理者は高津章子、生産責任者は鎗田孝、値付担当者は沼田雅彦、鎗田孝、青柳嘉枝、山崎美佐子である。

【技術情報の入手】

本標準物質に関して認証値の変更等、重要な改訂があった場合、下記ホームページから「標準物質ユーザー登録」を行った購入者に通知する。なお、本標準物質に関する技術情報は、下記連絡先より入手できる。

【認証書の複製について】

本認証書を複製する場合は、複製であることが明瞭にわかるようにしなければならない。

2020年4月1日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
理事長 石村 和彦

本標準物質に関する質問等は以下にご連絡ください。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター
計量標準普及センター 標準物質認証管理室

〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1

電話：029-861-4059、ファックス：029-861-4009、ホームページ：<https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/>

改訂履歴

- 2010.04.23 その他の取り扱いにおける注意事項の項目を追記した。
- 2012.08.10 有効期限を2013.11.30から2024.3.31に延長した。
- 2012.08.10 一部の記述を修正した。計量計測トレーサビリティ、国際相互承認の項目を追記した。
- 2015.04.01 組織名称等の変更に伴い、関連する記載内容を変更した。