

独立行政法人 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 7305 – a

No. +++

海底質

(ポリクロロビフェニル・塩素系農薬類分析用—低濃度)

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

本標準物質は、JIS Q 0034 (ISO GUIDE34)に適合する品質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試料中のポリクロロビフェニル(PCB)・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】

本標準物質中の 14 種類の PCB 同族体 (Congener) 及び 4 種類の塩素系農薬類について、乾燥質量あたりの濃度 (Mass Fraction) で示した認証値は以下の通りである。認証値の不確かさは、合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から決めら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を示す。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 No.	認証値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	拡張不確かさ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	分析方法 (次項参照)
CB3 (4-クロロビフェニル)	2051-62-9	0.15	0.07	1, 4, 6, 8, 11, 16
CB15 (4,4'-ジクロロビフェニル)	2050-68-2	0.31	0.05	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB28 (2,4,4'-トリクロロビフェニル)	7012-37-5	2.9	0.2	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB31 (2,4,5'-トリクロロビフェニル)	16606-02-3	2.26	0.18	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB70 (2,3',4',5'-テトラクロロビフェニル)	32598-11-1	4.0	0.3	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB101 (2,2',4,5,5'-ペンタクロロビフェニル)	37680-73-2	2.6	0.3	2, 4, 6, 9, 12, 15, 16
CB105 (2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル)	32598-14-4	1.27	0.14	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB138 (2,2',3,4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル)	35065-28-2	1.92	0.15	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB153 (2,2',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル)	35065-27-1	3.2	0.3	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB170 (2,2',3,3',4,4',5'-ヘプタクロロビフェニル)	35065-30-6	0.92	0.16	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB180 (2,2',3,4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル)	35065-29-3	2.4	0.5	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-オクタクロロビフェニル)	35694-08-7	0.62	0.13	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB206 (2,2',3,3',4,4',5,5',6'-ノナクロロビフェニル)	40186-72-9	0.15	0.03	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16
CB209 (デカクロロビフェニル)	2051-24-3	0.16	0.03	1, 4, 6, 8, 11, 14, 16

* IUPAC 表記による

塩素系農薬類の認証値

	CAS No.	認証値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	拡張不確かさ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	分析方法 (次項参照)
4,4'-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	2.2	0.5	3, 5, 7, 10, 13, 18
4,4'-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	1.79	0.11	1, 4, 6, 8, 11, 17
4,4'-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	3.3	0.3	3, 5, 7, 10, 13, 18
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	0.89	0.12	3, 5, 7, 10, 13

分析方法：

- 1) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-XLB (Agilent 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 2) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-5MS (J&W 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 3) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-5 (J&W 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 4) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：HT8-PCB (関東化学製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 5) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-35MS (J&W 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 6) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：HT8-PCB (関東化学製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 7) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-35MS (J&W 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 8) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-XLB (Agilent 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 9) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-5MS (J&W 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 10) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-5 (J&W 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 11) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-XLB (Agilent 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 12) 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：NH₂-シリカゲル)
 - [GC/MS] カラム：DB-5MS (J&W 製)、質量分解能：≧10000、測定モード：SIM
- 13) 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：NH₂-シリカゲル)

[GC/MS] カラム：DB-5 (J&W 製)、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

14) 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：DB-XLB (Agilent 製)、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

15) 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：DB-5MS (J&W 製)、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

16) 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] 1.0 M 水酸化カリウムエタノール溶液 50 mL 及び精製水 10 mL 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：HT8-PCB (関東化学製)、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

17) 超音波抽出法及び ID-GC/MS

[超音波抽出] アセトン 50 mL (最初の抽出には精製水 10 mL 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：HT8-PCB (関東化学製)、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

18) 超音波抽出法及び ID-GC/MS

[超音波抽出] アセトン 50 mL (最初の抽出には精製水 10 mL 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：DB-35MS (J&W 製)、質量分解能： ≥ 10000 、測定モード：SIM

【認証値の決定方法】

本標準物質の認証値は、(独)産業技術総合研究所における測定結果から決定した。一次標準測定法である同位体希釈-ガスクロマトグラフィー/質量分析法と、異なる抽出手法とを組み合わせた複数の分析方法によって測定を行い、得られた測定結果を重み付け平均して認証値を算出した。算出した認証値は国際単位系 (SI) にトレーサブルである。認証値の不確かさは、各分析方法、分析方法の違い、及び試料の均質性による不確かさを合成し、包含係数 $k=2$ として決定された拡張不確かさである。

【参考値】

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。測定に参加した 12 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 (Mass Fraction) の範囲 (約 95% の信頼の水準をもつと推定される区間) を参考値として示す。

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)
塩化ビフェニル類	0.28 — 0.45
二塩化ビフェニル類	1.7 — 3.2
三塩化ビフェニル類	8.3 — 16
四塩化ビフェニル類	23 — 37
五塩化ビフェニル類	13 — 22
六塩化ビフェニル類	8.4 — 16
七塩化ビフェニル類	5.7 — 12
八塩化ビフェニル類	0.99 — 4.1
	濃度範囲 (µg/kg)

九塩化ビフェニル類	0.15 — 0.32
十塩化ビフェニル	0.11 — 0.25

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、(独) 産業技術総合研究所において定量した γ -HCH の濃度 (Mass Fraction) を参考値として示す。なお、同法によって定量した 4,4'-DDT、4,4'-DDE 及び 4,4'-DDD の濃度 (Mass Fraction) は認証値と不確かさの範囲で一致していた。

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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
γ -HCH	0.55

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) を参考値として示す。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	7.0	Fe	5.3	K	1.6	Ti	0.4
Ca	4.1	Mg	1.2	Na	1.9		

【有効期限】

本標準物質の有効期限は、未開封で下記の保存条件のもとで 2014 年 11 月 30 日である。

【形状等】

本標準物質は、実際の海底質より調製された淡褐色の粉末で、褐色ガラス容器に 60 g が瓶詰めされている。

【保存に関する注意事項】

未開封、開封済みにかかわらず 5 °C 程度で遮光して保存すること。一度開封した場合はできるだけ密栓した状態で保存しなければならない。ただし、開封後の試料の保存安定性については確認されていない。

【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 3 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 °C ~ 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内で放冷後、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 3% 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、室温に戻してから行うこと。
- (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。

【その他の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²³⁾に指定されている物質を含むため、化審法²⁴⁾に従って取り扱い、廃掃法²⁵⁾を遵守して保管や廃棄を行うこと。

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

【製造方法等】

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、粉碎した後、106 μm のふるいを通過したものを混合した。混合した底質を約60 g 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(20 kGy)した。

【均質性】

作製した1000本の瓶詰め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起因する不確かさは、認証値の不確かさに含めた。

【協力機関】

本標準物質の調製は、環境テクノス株式会社が行った。

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルによる塩素数別PCBの定量には、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〔順不同〕が参加した。

【生産担当者】

本標準物質の生産に関する技術管理者は高津章子、生産責任者は鎗田孝、値付け担当者は沼田雅彦、鎗田孝、青柳嘉枝、山本葉子である。

【技術情報の入手】

本標準物質に関して特性値の変更等、重要な改訂があった場合は購入者に通知する。なお、本標準物質に関する技術情報は、下記ホームページ及び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。

2004年11月30日

独立行政法人 産業技術総合研究所
理事長 吉川 弘之

本標準物質に関する質問等は以下にご連絡ください。

独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター
計量標準管理センター 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：<http://www.nmij.jp/>