

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 7405-b

No. +++



ひじき粉末（微量元素・ひ素化合物分析用）

Trace Elements and Arsenic Compounds in Seaweed (Hijiki)

本標準物質は、ISO 17034 及び ISO/IEC 17025 の要求事項に適したマネジメントシステムに基づいて生産されたひ素化合物・微量元素分析用ひじき粉末標準物質であり、ひじき等海藻類中のひ素化合物及び微量元素の定量分析において、分析精度管理に用いるほか、分析方法あるいは分析装置の妥当性確認等に用いることができる。

【認証値】

本標準物質の認証値（ひ素化合物及び5元素の質量分率）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。

化合物	認証値 質量分率 (mg/kg, ひ素として)	拡張不確かさ 質量分率 (mg/kg, ひ素として)	分析方法 (下記参照)
ひ酸 [As(V)]	24.4	0.7	1), 2), 3), 4)
ひ素糖-408* (ひ素糖-SO ₄ 分子量 408)	1.41	0.04	1), 5), 6), 7), 8)
ひ素糖-328* (ひ素糖-OH 分子量 328)	0.44	0.02	1), 5), 6), 7), 9)

*一般及びIUPAC名称、構造式は参考情報欄に記載。

分析方法：高速液体クロマトグラフィー-誘導結合プラズマ質量分析法 (HPLC-ICP-MS)

測定条件：[抽出方法]/[抽出溶媒]/[抽出温度]/[カラム]/[溶離液]/[検量]

- 超音波抽出 / 水 / 室温 / C₁₈ 逆相カラム / 10 mmol L⁻¹ 1-ブタンスルホン酸ナトリウム-4 mmol L⁻¹ マロン酸-4 mmol L⁻¹ 水酸化テトラメチルアンモニウム-0.05%メタノール (pH 3.0)/As(V)
- 超音波抽出 / 水 / 室温 / C₃₀ 逆相カラム / 10 mmol L⁻¹ 1-ブタンスルホン酸ナトリウム-4 mmol L⁻¹ マロン酸-4 mmol L⁻¹ 水酸化テトラメチルアンモニウム-2 mmol L⁻¹ リン酸二水素アンモニウム-0.05%メタノール (pH 2.7)/As(V)
- ドライブロックバス / 0.07 mol L⁻¹ 塩酸 + 0.1 g L⁻¹ ペプシン / 37 °C / C₂₈ 逆相カラム / 10 mmol L⁻¹ 1-ブタンスルホン酸ナトリウム-4 mmol L⁻¹ マロン酸-4 mmol L⁻¹ 水酸化テトラメチルアンモニウム-0.05%メタノール (pH 3.0)/As(V)
- 超音波抽出 / 水 / 室温 / 陰イオン交換カラム / 10 mmol L⁻¹ リン酸二水素アンモニウム-0.05%メタノール (pH 8.25)/As(V)
- ドライブロックバス / 0.07 mol L⁻¹ 塩酸 + 0.1 g L⁻¹ ペプシン / 37 °C / C₂₈ 逆相カラム / 10 mmol L⁻¹ 1-ブタンスルホン酸ナトリウム-4 mmol L⁻¹ マロン酸-4 mmol L⁻¹ 水酸化テトラメチルアンモニウム-2 mmol L⁻¹ リン酸二水素アンモニウム-0.05%メタノール (pH 2.7)/As(V)
- 超音波抽出 / 水 / 室温 / C₁₈ 逆相カラム / 10 mmol L⁻¹ リン酸二水素アンモニウム-0.05%メタノール (pH

8.25)/As(V)

- 7) ドライブロックバス /0.07 mol L⁻¹ 塩酸 +0.1 g L⁻¹ ペプシン /37 °C/C₂₈ 逆相カラム /10 mmol L⁻¹ 1-ブタン
 ルホン酸ナトリウム-4 mmol L⁻¹ マロン酸-4 mmol L⁻¹ 水酸化テトラメチルアンモニウム-2 mmol L⁻¹ りん酸二
 水素アンモニウム-0.05 %メタノール (pH 2.7)/ ひ素糖-SO₄ 及びひ素糖-OH 溶液
- 8) 回転振とう / 水 / 室温 / 陰イオン交換カラム / 5 mmol L⁻¹ ぎ酸溶液 (pH 4.0)/DMA
- 9) 回転振とう / 水 / 室温 / C₁₈ 逆相カラム / 5 mmol L⁻¹ 酢酸溶液 (pH 5.0)/DMA

元素	認証値 質量分率 (mg/kg)	拡張不確かさ 質量分率 (mg/kg)	分析方法 (下記参照)
As	49.5	1.0	1, 3, 4, 5
Cd	1.25	0.04	1, 2, 4, 5
Cu	4.48	0.12	1, 2, 4, 5
Mn	22.6	0.5	1, 3, 4, 5
Zn	13.6	0.5	1, 2, 4, 5

分析方法：

- 1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)
- 2 同位体希釈誘導結合プラズマ質量分析法
- 3 高分解能誘導結合プラズマ質量分析法
- 4 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES)
- 5 黒鉛炉原子吸光分析法

2の試料溶液化は、硝酸、ふっ化水素酸及び過塩素酸を用いたマイクロ波酸分解、それ以外は、硝酸、ふっ化水素酸及び過酸化水素を用いたマイクロ波酸分解法による。

【認証値の決定方法】

本標準物質の認証値は、複数の分析方法によって定量分析を行い、得られた定量結果を個々の標準不確かさの逆数で重み付けして平均することによって求めた。ひ素化合物の定量分析は、抽出操作後に HPLC-ICP-MS により行った。分析条件としては、異なる温度、溶媒及びカラムを組み合わせた条件を適用した。元素の定量分析は上記1～5の分析方法によって行った。分析方法の組み合わせは、(1) 一次標準測定法である同位体希釈誘導結合プラズマ質量分析法と精確さが確認された他方法の組み合わせ、もしくは(2) 精確さが確認された分析方法3つ以上の組み合わせとした。

認証値の不確かさは、(a) 分析方法、(b) 分析方法の違い、(c) 乾燥質量補正、(d) 標準液、(e) 試料均質性に起因する各標準不確かさを合成した。

【計量計測トレーサビリティ】

本標準物質の認証値は、国際単位系 (SI) にトレーサブルなNMIJ CRM 7912-a ひ素水溶液及びJCSS元素標準液を用いて、一次標準測定法である同位体希釈質量分析法及び精確さが確認された分析法により求めた。標準液の希釈などは、JCSS校正された天秤を用いた質量比混合法によって行った。したがって、本標準物質の認証値はSIにトレーサブルである。

【国際相互承認】

本認証標準物質 (ひ素[As(V)]及び元素) の認証値はメートル条約下の国際相互承認取決め (CIPMMRA) 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) (<https://www.bipm.org/kcdb/>) に登録されている。

【有効期間】

本標準物質が未開封で下記の【保存に関する注意事項】の条件で保存された場合、本認証書は出荷日から1年間有効である。

【物質に関する情報】

本標準物質は、海藻ひじきを凍結粉碎した褐色粉体であり、約20gがガラス製褐色瓶に封入されている。

【均質性】

小分けした640本の瓶詰め試料から試料充填順で層別ランダムに10本取り出し、ひ素化合物については抽出後にHPLC-ICP-MSにより定量分析を行い、元素については硝酸、ふっ化水素酸及び過塩素酸を用いたマイクロ波酸分解後、誘導結合プラズマ質量分析法により定量分析を行い、それぞれ得られた定量値について分散分析から均質性に起因する不確かさを求めた。評価した均質性に起因する不確かさは、認証値の不確かさに含まれており、本標準物質は認証値の不確かさの範囲内で均質である。

【保存に関する注意事項】

本標準物質は、遮光し、5℃から35℃で清浄な場所に保存すること。

【使用に関する注意事項】

(1) 瓶開封の際は汚染に注意し、開封後はできる限り速やかに使用することが望ましい。

なお、開封後に試料を保管する際は、できる限り吸湿を避けるため、シーリングテープ等で瓶を密封し、シリカゲルデシケーター内で保管することが望ましい。

(2) 本標準物質の認証値は、すべて乾燥質量換算質量分率で示している。従って、本標準物質を分析する際には水分含量を別途測定し、定量値を補正する必要がある。水分含量の測定は、以下に指示する方法で行う。なお、水分含量測定に用いた試料はひ素化合物及び微量元素の定量分析に用いてはならない。

- ① 試料約1.0gをふたつき秤量瓶に迅速に量り取る。
- ② 秤量瓶のふたを取り、105℃のオープン内で5時間加熱乾燥する。
- ③ 加熱終了後、ただちに秤量瓶にふたをし、シリカゲルデシケーター内で30分程度放冷する。
- ④ 放冷後、秤量し乾燥前後の質量減少分を水分含量として求める。

2019年4月の認証値決定時点での含水率は約7.6%であった。

(3) 本標準物質は吸湿性が高いことから、試料秤量の際には以下の点に注意すること。

- ① 湿度が60%を超える環境で秤量しないこと。
- ② 試料秤量作業はできる限り迅速に行うこと。
- ③ 瓶を開封したまま放置しないこと。また、試料を外気にさらす時間をできる限り少なくすること。
- ④ 分析のための秤量と同時に乾燥質量補正のための秤量を行うこと。

(4) 試料均質性の観点から、1回の使用量は0.5g以上とする。

【取り扱いにおける注意事項】

火気や換気に注意し、保護マスクや保護手袋等を着用すること。安全データシート(SDS)を参考にして取り扱うこと。

【製造等】

本標準物質は、日本近海で収穫された海藻ひじき約22kgを原料とし、乾燥(60℃)、凍結粉碎による微粉化、再乾燥(60℃)及び均質化後、約20gとなるよう瓶詰めし、アルミニウムラミネート袋に減圧シーリングしたのち、防カビ対策として⁶⁰Co-γ線照射(約20kGy)による滅菌処理を施したものである。原料調達及び瓶詰めまでの一連の作業は(株)環境総合テクノス、γ線照射滅菌処理は(一財)放射線利用振興協会高崎事業所にそれぞれ委託した。

【参考情報】

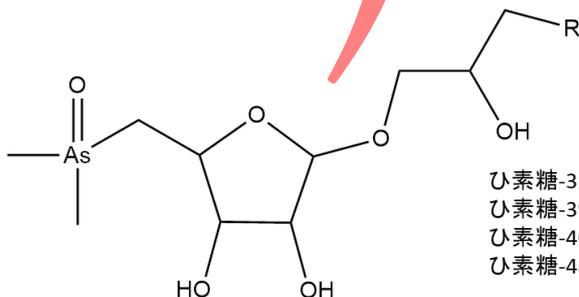
本標準物質開発過程で得られたひ素化合物3種及び元素13種について、2019年6月時点での定量値を参考情報とする。参考情報におけるひ素化合物の3種であるジメチルアルシン酸(DMA)、ひ素糖-482及びひ素糖-392は、NMIJ CRM 7912-a As(V)を基準にHPLC-ICP-MSにより定量した。元素濃度については、いずれもJCSS標準液を用いた検量線法により定量した。Ba、Co、Cr、Ni、P、Pb及びSrはICP-MS、Al、Ca、Fe、K、Mg及びNaはICP-OESにより定量した。

化合物	質量分率 (mg/kg) (ひ素として)
DMA	0.24
ひ素糖-482 (ひ素糖-PO ₄ 分子量 482)	0.20
ひ素糖-392 (ひ素糖-SO ₃ 分子量 392)	0.16

元素	質量分率 (mg/kg)	元素	質量分率 (mg/kg)
Al	310	Mg	8000
Ba	17	Na	9000
Ca	18000	Ni	3
Co	1.9	P	780
Cr	5.5	Pb	0.2
Fe	210	Sr	1600
K	36000		

本標準物質におけるひ素糖類の名称及びその構造と分子量は以下の通りである。

NMIJ 7405-bでのひ素糖類の名称			
略称			名前
ひ素糖-328	ひ素糖-OH	IUPAC 一般名称	2-(2,3-dihydroxypropoxy)-5-(dimethylarsorylmethyl)oxolane-3,4-diol 3-[5'-deoxy-5'-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]propylene glyco
ひ素糖-392	ひ素糖-SO ₃	IUPAC 一般名称	3-[5-(dimethylarsorylmethyl)-3,4-dihydroxyoxolan-2-yl]oxy-2-hydroxypropane-1-sulfonic acid 3-[5'-deoxy-5'-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropanesulfonic acid
ひ素糖-408	ひ素糖-SO ₄	IUPAC 一般名称	[3-[5-(dimethylarsorylmethyl)-3,4-dihydroxyoxolan-2-yl]oxy-2-hydroxypropyl] hydrogen sulfate 3-[5'-deoxy-5'-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropyl hydrogen sulfate
ひ素糖-482	ひ素糖-PO ₄	IUPAC 一般名称	2,3-dihydroxypropyl [3-[5-(dimethylarsorylmethyl)-3,4-dihydroxyoxolan-2-yl]oxy-2-hydroxypropyl]hydrogen phosphate 3-[5'-deoxy-5'-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropyl 2,3-dihydroxypropyl hydrogen phosphate



ひ素糖-328 (As-Sugar-328): R=OH
 ひ素糖-392 (As-Sugar-392): R=SO₃H
 ひ素糖-408 (As-Sugar-408): R=OSO₃H
 ひ素糖-482 (As-Sugar-482): R=OPO₂(OH)CH₂CH(OH)CH₂OH

NMIJ 7405-bに含まれるひ素糖類の構造式

【生産担当者】

本標準物質の生産に関する技術管理者は稲垣和三、生産責任者は成川知弘、値付け担当者は成川知弘、朱彦北、宮下振一、有賀智子、小口昌枝、工藤いずみである。

【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。

【付記】

本標準物質のひ素糖類化合物の値付けにおいては、NMIJによる分析と共に産業技術総合研究所-グラーツ大学との共同研究契約に基づいた「ひじき海藻粉末中ひ素糖類化合物の分析」(2017年～2018年)による試験所間試験を実施した。ひ素糖-328及び408の認証値は、グラーツ大学のDr. Georg Raber及びNMIJによる分析結果から得られたものである。

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お問い合わせをお願いします。

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、ホームページ：<https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/>

改定履歴

2022.11.15 参考情報であるマグネシウムの質量分率を修正した。