

環境標準試料

N I E S CRM No. 12 海底質

(Marine Sediment)

保証値、取り扱い法等について

N I E S CRM No. 12 海底質は、底質中有機スズおよび元素組織分析の精度管理に利用されるべく作製された環境標準試料です。

I. 原料および作製法

本CRMの原料として用いたのは1989年9月に東京湾中央部(東京灯標から13°、3.1マイル)、水深23mよりエクマンバージ型採泥器を用いて表層から約30センチを採取した約100kgの底質である。採取した底質は、ブフナー漏斗により水分を濾別した後、風乾し、アルミナボールミル(7リットル容)により粉碎した。粉碎した底質のうち、100μmのナイロンふるいを通過した部分のみ(22.4kg)を集め、V型混合器で均一になるように混合した。混合した底質粉末は、1パック30gずつポリエチレン製バックにいれ、さらにラミネートバックに脱酸素剤とともに2重に真空封入し、-20°Cで遮光保存している。

II. 均一性

作製した700パックからランダムに3パックを選び、各パックから3試料、300mgずつをサブサンプリングして、硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸分解した後ICP-AESにより元素含量(Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr)を測定した。どの元素についても測定値のパック内標準偏差はICP-AESの分析誤差範囲にあり、また分散分析の結果、どの元素についてもパック間誤差は有意ではなかった。これらの結果から、本CRMは実用上十分均一であると考えられる。

III. 保存性

本CRMの長期保存性を確保するために、真空パック、脱酸素剤の使用、-20°Cでの遮光保存を行っている。本CRMのトリブチルスズ、トリフェニルスズ含量を、GC/MSで3年の間隔をおいて測定した結果は、測定誤差の範囲内で一致していた。より

長期の保存性を調査するため今後も定期的に有機スズ含量を中心に分析を継続するが、保存性に疑問が生じた際には利用者に速やかに知らせるものとする。ただし1度開封した試料の保存性については確認されていない。

IV. 水分含量

本CRMの保証値、参考値はすべて乾燥重量あたりで示してある。したがって試料の水分含量を測定し、分析値を補正する必要がある。NIESにおいて開封時に測定した水分含量は、6%である。乾燥方法は以下の方法を指定する。ただし、以下の方法で乾燥した場合、成分によっては分解・蒸発などにより損失がありうる。原則として、成分分析用と水分含量測定用とは別の試料を用いること。

- ・ 冷凍庫からパックを取り出し、30分以上室温におく。
- ・ パックのまわりについた水滴を十分ぬぐう。
- ・ 試料約1gをあらかじめ十分乾燥させた容器に精確に秤量(mgまで)する。
- ・ 110℃のオーブンで4時間加熱する。
- ・ 30分間室温のシリカゲルデシケータ中で放冷した後、再度秤量して、重量減少分を水分とする。

開封後時間をおいてから使用する場合(有機スズ分析の場合は保存性が確認されていないので推奨出来ない)、水分含量が変化する可能性があるため、改めて水分含量の測定をすること。

V. 保証値

表1にCRMの総スズ含量およびトリブチルスズ含量の保証値を示した。保証値は国立環境研究所と国内の試験機関との共同分析を通じ、少なくとも3つの原理の異なる分析法によってえられた分析値を基にしている。保証値の範囲は各分析値の平均値の95%信頼限界を含む範囲として決定される。保証値決定に用いられた分析法もあわせて表1に示してある。なお総スズ含量の保証値は、試料の全分解を前提にした値である。したがって分解を前処理として必要とする分析法においては、適切な分解法を採用すること(Ⅷ参照)。トリフェニルスズ含量については、参考値として示してある。今後のデータの蓄積により、より信頼性の高い値にする予定である。

VI. 参考値

表2にあげた21元素については、国立環境研究所において、複数の分析者が異なる分析法により共同分析を行い、少なくとも2つの原理の異なる分析法によってえられた分析値を基にしている。なお元素含量の参考値は試料の全分解を前提にした値である。したがって分解を前処理として必要とする分析法においては、適切な分解法を採用すること(Ⅷ参照)

VII. 保存

本CRMは未開封、開封済みにかかわらず、必ず-20℃で遮光して保存すること。一度開封した場合は、出来る限り密封した状態で保存すること。ただし開封後の試料の長期保存性については確認されていない。

VIII. 取り扱い上の注意

- ・ 本CRMを秤量する場合は、室温に30分以上置いてから行うこと。
- ・ 均一性の観点から、1回の分析に供する重量は、有機スズ分析の場合1g以上、元素の場合300mg以上を推奨する。
- ・ 本CRMの総スズの保証値およびその他の元素の参考値はすべて全分解を前提にしている。したがって分析に先立ち、試料の分解を必要とする分析法を用いる場合には、適切な分解法を採用する必要がある。酸分解の場合、硝酸・過塩素酸・フッ化水素酸による全分解が推奨される。底質などに含まれる一部の元素について(Cr, Snなど)は、酸分解で回収できない場合があることが知られている。この場合、アルカリ溶融が有効である。分解法の詳細については適宜文献を参照のこと。

IX. 共同分析機関

本CRMの保証値決定は、下記の方々からご提供いただいた共同分析データをもとにした。

竹内 正博 (東京都立衛生研究所); 津田 泰三 (滋賀県立衛生環境センター); 平間 祐志、神 和夫 (北海道立衛生研究所); 張野 宏也 (大阪市立環境科学研究所); 大河内 春乃、井出 邦和 (科学技術庁金属材料技術研究所); 寺島 滋 (工業技術院地質調査所); 松村 徹、松村 裕代、増崎 由佳子 (新日本気象海洋(株)); 成川 知弘 (千葉工業大学); 岩村 幸美、門上 希和夫 (北九州市立環境科学研究所); 木船 信行、鹿田 憲子 ((財)日本食品分析センター); 平井 昭司 (武蔵工業大学)

問い合わせ先

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康領域 基盤計測センター 環境標準物質担当

TEL: 029-850-2945 FAX: 029-850-2900 E-mail: nies.crm@nies.go.jp

表 1

総スズおよびトリブチルスズ含量の保証値、トリフェニルスズ含量の参考値

	単位	保証値 ¹	分析法 ²
トリブチルスズ	mg TBT / kg	0.19±0.03	a,b,c,d
トータルスズ	mg Sn / kg	10.7±1.4	e,f,g,h,i
		参考値 ¹	
トリフェニルスズ	mg TPT / kg	0.008	

1 保証値、参考値はすべて乾燥重量当たりの値である。分析前に試料の水分含量を測定し、分析値を補正すること。

2 a: 電子捕獲検出ガスクロマトグラフィー b: 炎光光度検出ガスクロマトグラフィー c: ガスクロマトグラフィー/質量分析法 d: 高速液体クロマトグラフィー ICP-MS e: 中性子放射化分析法 f: 電気加熱炉原子吸光法 g: 水素化物発生原子吸光法 h: 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) i: 同位体希釈 ICP-MS

表 2 21 元素含量の参考値

元素、単位	参考値	元素、単位	参考値	元素、単位	参考値
Na, %	3.25	V, mg/kg	134	Zn, mg/kg	738
Mg, %	1.46	Cr, mg/kg	201	Rb, mg/kg	69
Al, %	7.22	Mn, mg/kg	837	Sr, mg/kg	126
Si, %	24.2	Fe, %	4.31	Cd, mg/kg	3.0
K, %	1.56	Co, mg/kg	16.6	Ba, mg/kg	254
Ca, %	1.06	Ni, , mg/kg	57.6	Hg, mg/kg	1.16
Ti, %	0.34	Cu, mg/kg	104	Pb, mg/kg	101

参考値はすべて乾燥重量当たりの値である。分析前に試料の水分含量を測定し、分析値を補正すること。乾燥法は本文中に指定した方法を用いること。

1998年5月