

# 難揮発性有害物質の SI 単位へのトレーサビリティ を確保した純度評価方法の開発

独立行政法人産業技術総合研究所 羽成 修康

## 【背景及び目的】

産業技術総合研究所計量標準総合センターでは、これまで有機標準物質において、塩素系農薬及び PCB 等の認証標準物質 (NMIJ CRM) の開発・供給を行っている。これら以外にも計量法に基づく特定標準物質製造用の原料物質 (いわゆる基準物質、JCSS 用) も開発し、環境汚染物質に関する測定器・分析装置を国家標準にトレーサブルとなるよう努めている。これら標準物質の開発においては、均質性や安定性評価の他に、特に原料の純度を正確に評価することが重要となる。当所では、原料の純度評価は可能な限り一次標準測定法の一つである凝固点降下法を採用しており、算出した純度値を基準として有機標準液や組成標準物質の開発にまで繋げている。一次標準測定法とは国際単位系 (SI) へのトレーサビリティを確保するためには適用が望ましい手法とされ、当所では示差走査熱量計 (DSC) 等による凝固点降下法を用いている。凝固点降下法とは、測定対象物質に含まれている不純物の量の増加により物質の融点 (凝固点) が降下していく現象を、定量的に解析し純度を求める方法であり、諸外国の国家計量標準機関においても DSC 等による純度評価が多用されている。当所の DSC を用いた純度測定においては、原料 (融点のほとんどは 150 °C 以下) を二次汚染の影響を抑えたカバー付試料容器 (サンプルパン) を利用した分析系により、原料の純度値を算出してきた。しかし、多種多様な化学物質の中には 150 °C 以上の融点を持つ有害化学物質も数多く存在し、これら原料の純度測定も正確に実施する必要性が高まってきている。そこで、これまでの低融点物質 (150 °C 以下) で培った DSC による純度評価のノウハウを活かし、高融点物質 (150 °C 以上) の SI 単位へのトレーサビリティを確保した純度測定を可能とする評価方法の確立を目的とした。

## 【実験方法】

これまでの DSC 用のサンプルパンにはアルミニウム製を使用し、常温圧接用のシーリングプレスを用いて密封していた。アルミニウムパン自体は約 600 °C でも使用上問題は無いが、内圧 2 kg/cm<sup>2</sup> 程度までしか耐えられないため、高融点物質測定中にパンが変形してしまい、測定熱量の歪みや測定試料の減量などの問題が生じ、測定の併行精度や再現精度を著しく低下させる。そこで、試料容器に高圧耐用パン (耐圧 150 kg/cm<sup>2</sup> まで、材質はステンレス製金メッキ品) を選択、容器の変形や破裂の影響を最小にし、

熱量や融点測定における測定の再現性を向上させた実験系の評価をした。次に、これまで開発した NMIJ CRM の中でも比較的融点が高く、本研究におけるしきい値 (150 °C) 付近の原料を用いて、アルミニウムパンと高圧耐用パンそれぞれを用いた純度値の比較を実施し、新しい実験系の分析精度を検証した。最後に測定温度範囲の拡大を目指し、しきい値以上の亜鉛標準等の測定や実試料として有害化学物質の純度評価を行った。また併せて、試料容器の違いによる DSC を用いた純度評価に関する不確かさも可能な限り見積もり、実験系の妥当性確認を行った。

### 【結果と考察】

高圧耐用パンを用いた本法において、DSC の熱量・温度校正用標準物質であるインジウムを測定し、従来法のアルミニウムパンでの分析系との差異を検討した結果、合金形成を抑えるため本法に用いた高圧耐用パン底にアルミホイルを敷くことにより、従来法と同様に装置校正が可能となった。次に本法を NMIJ CRM に適用し、得られた純度値 (モル分率) は  $p, p'$ -DDD で  $99.96 \pm 0.01 \%$ 、ビスフェノール A では  $99.89 \pm 0.04 \%$  (平均値  $\pm$  合成標準不確かさ) であり、アルミニウムパンを用いた従来法 ( $p, p'$ -DDD  $99.97 \pm 0.01 \%$ 、ビスフェノール A  $99.92 \pm 0.04 \%$ ) で決定した認証値と不確かさの範囲内で一致していた。最後に本法の検証実験として高融点 DSC 校正用標準物質である亜鉛、及び食品衛生法による残留農薬としての対象物質であるフサライド、燃焼等により非意図的に生成し発がん性が懸念されている多環芳香族炭化水素の一つであるペリレン、またストックホルム条約への追加が決定したペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム (PFOS-K) を測定した。亜鉛測定の繰り返し再現性に限りはあるが、十分校正可能であった。また本法により得られた実試料の純度は、不純物として含有する揮発性化学物質を十分に評価できないため、別途含有量を評価し差し引いて純度を算出した。最終的な純度結果 (モル分率) は、フサライドで  $99.73 \pm 0.27 \%$ 、ペリレンでは  $99.89 \pm 0.25 \%$ 、PFOS-K では  $98.84 \pm 0.33 \%$  (平均値  $\pm$  合成標準不確かさ) であった。この結果は、標準物質の純度測定の妥当性確認において多用される全体から不純物の総和を差し引く差数法により得られた純度と不確かさの範囲内で一致していた (フサライド  $99.60 \pm 0.27 \%$ 、ペリレン  $99.69 \pm 0.25 \%$ 、PFOS-K  $99.15 \pm 0.32 \%$ )。よって、本法の高融点化学物質への純度測定が適用可能であることが明らかとなった。さらに実試料の純度に関する合成標準不確かさの要因として、別途評価した揮発性化学物質測定に関する不確かさが大きく寄与していることも確認された。

以上の結果から、アルミニウムパンを用いた従来法では DSC 校正用標準物質による装置校正は 150 °C 程度 (インジウム) までの温度校正しか出来なかったが、高圧耐用のステンレス製金メッキ品サンプルパンとアルミニウム敷きを組み合わせることにより、インジウムから亜鉛 (約 420 °C) までの温度校正が可能となった。また高圧金メッキパンを用いた本法の開発により、DSC を用いた凝固点降下法に適用できる測定対象物

質の範囲が拡大され、DSC による純度測定手法の汎用性が高まったと考えられる。さらに高温領域における SI トレーサブルな純度値確保の可能性が示されたことにより、当所において認証標準物質開発の基盤技術になることだけでなく、今後は包括的純度評価法としての展開が期待される。