

開発成果報告書

ダイオキシン類分析用 模擬排水認証標準物質 (第2ロット)

JSAC 0321-2

2012年2月

公益社団法人 日本分析化学会

目 次

ページ

1. はじめに	1
2. 開発の経緯	1
3. 候補標準物質の調製	2
3.1 作製量	2
3.2 ダイオキシン類成分の目標濃度及び製品形状	2
3.3 標準物質の調製方法及び均質性の確認	2
4. 認証値決定のための共同実験	3
4.1 共同実験の内容	3
4.2 参加機関	3
5. 分析結果及びその統計的評価	4
5.1 報告データ	4
5.2 認証値決定のための基礎データ	4
5.3 標準物質の認証値と不確かさの決定	5
5.4 計量トレーサビリティ	6
5.5 技能試験結果との比較	6
5.7 認証値表の利用の仕方	7
6. 認証書	8
7. おわりに	8
文献	8
結果表	9
付属資料	13
A ダイオキシン類分析用模擬排水候補標準物質の調整及び均質性試験結果	
B ダイオキシン類分析用模擬排水標準物質共同実験実施要領	
C JSAC 0321-2 ダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質 認証書	

1. はじめに

ダイオキシン類分析用模擬排水標準物質 JSAC0321 の在庫が僅少となったため、第二ロットとなる JSAC0321-2 の開発・作製を行った。(公社)日本分析化学会標準物質委員会は、候補標準物質を調製し均質性確認後、能力のある試験所による共同実験を実施し、その結果を統計処理して 2012 年 2 月に成分濃度の認証値を承認した。本開発成果報告書はその経過と結果をまとめたものである。

2. 開発の経緯

(公社)日本分析化学会は、ダイオキシン類分析用組成標準物質としては国内初のフライアッシュ標準物質 JSAC 0501 を 2000 年 2 月より頒布を開始した¹⁾。その後、粉粒体の標準物質である土壌標準物質、河川底質標準物質、海域底質標準物質、ばいじん標準物質を順次登場させた。さらに均質性や長期安定性に懸念があった排水標準物質の開発を 2002 年より開始し、世界初のダイオキシン類分析用の排水標準物質となるダイオキシン類分析用排水認証標準物質 JSAC 0311 を 2006 年 9 月より頒布を行った²⁾。

しかし、実排水を原料としてダイオキシン類分析用の認証標準物質を開発する手法は、原料の入手難及びダイオキシン類含有率レベルの任意性に欠けるなど問題があった。そのため、清浄な天然水に高いダイオキシン類含有率の確認されたばいじんを懸濁させ、調製濃度を毒性当量(*TEQ*) : 50 pg/L を目標として開発を行い、均質性、ダイオキシン類の形態別(粒子態、溶存態)濃度などを検討して模擬排水標準物質 JSAC0321 を完成し 2006 年 3 月より頒布した³⁾。

2010 年に標準物質委員会は、模擬排水標準物質 JSAC0321 の在庫が僅少となったため、第二ロットとなる JSAC0321-2 の開発を開始した。候補標準物質の調製から共同実験、認証値決定の計画及び実施はダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質作製委員会(表 1)が行った。作製方法は、前ロット JSAC0321 で確立した方法、手順³⁾を採用した。候補標準物質は、前ロットを調製した(株)環境テクノスが作製量及び目標濃度を基に作製し、均質性評価を行った後、分析方法を JIS K 0312・2005「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」とした能力のあることを確認した試験所による共同実験(参加 19 事業所、2011 年 12 月)を実施した。その結果を統計処理して認証値及び不確かさを決定した。標準物質委員会は、2012 年 2 月に成分濃度の認証値、不確かさ及び認証書を承認した。

表1 ダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質作製委員会名簿

	氏名	所 属
委員長	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	浅田 正三	(独)製品評価技術基盤機構 認定センター
委員	松本 保輔	(一財)化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	井垣 浩侑	元 (株)東レ
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	松村 徹	いであ(株)
委員	高田芳矩	高田技術士事務所
事務局	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会
事務局	岡田 章	(公社)日本分析化学会

3. 候補標準物質の調製

JSAC0321-2 は、JSAC0321 で検討・開発した方法¹⁾を用い、その第二ロットとして作製した。詳細を以下に示す。

3. 1 作製量

作製数量は、JSAC0321 の頒布状況と需要予想 (24 セット/年 : 4 年分=96 セット) および作製数量対費用効率等を考慮し、100 セット (200 本) とした。認証値決定などの作業に 25 セット (50 本) (ダイオキシン類濃度確認試験用 : 2 本、認証値決定共同分析用 : 40 本、予備 : 8 本、均質性試験用は別途分取のため不要) が必要なので、標準物質用の作製数量は 125 セット (250 本) とした。また作製の作業は、第 12 回ダイオキシン類分析 (模擬排水) 技能試験用試料と同時に行った。

3. 2 ダイオキシン類成分の目標濃度及び製品形状

JSAC 0321 の認証値 (ダイオキシン類合計 39.8 ± 1.7 pg-TEQ/L) を参照し、継続性を考慮して JSAC 0321-2 では、ダイオキシン類合計の目標値を 40 pg-TEQ/L と設定して作製した。

製品形状は、JSAC 0321 と同様に 3L 褐色ガラス瓶に入れたもの 2 本を 1 セットとして充填後プラスチックフィルムで密封し専用ダンボール箱収納した。

3. 3 候補標準物質の調製方法及び均質性の確認

3. 3. 1 試料の調製

候補標準物質試料は、JSAC0321 を調製した実績があり、作製に関する能力が確認された環境テクノス (株) により、JSAC0321 で開発・検討した調製方法¹⁾と同様な方法で調製した。詳細を付属資料 A 模擬排水標準試料の調製及び均質性試験結果に示す。

3. 3. 2 均質性の確認

均質性の確認は、200本の瓶から7本をとってばいじんの成分である懸濁物質(SS)、マグネシウム、銅、亜鉛の分析を行った。その結果、各成分の変動係数は2%以下であり、均質であることを確認した。詳細を付属資料 A 模擬排水標準試料の調製及び均質性試験結果に示す。

4. 認証値決定のための共同実験

認証値の決定は共同実験方式によった。

4. 1 共同実験の内容

作製委員会で検討した共同実験要領(付属資料 B)は次の通りである。

(1) 共同実験用試料

共同実験用試料は、前述の方法により調製され均一性試験で満足な結果を得た候補標準物質(3L瓶×2本)を専用ダンボール箱収納し送付した。

(2) 分析対象

(a) 2,3,7,8-位塩素置換異性体(PCDD7種、PCDF10種、計17種)

2,3,7,8-TeCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD,
1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD,
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD,
2,3,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF,
1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF,
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

(b) 同族体

TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD
TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF

(c) ダイオキシン様 PCB (DL-PCB 12種)

IUPAC No. #81, #77, #126, #169, #123, #118, #105, #114, #167, #156,
#157, #189

(3) 分析方法

分析方法は、JIS K 0312-2005「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」とし、毒性等価係数は、WHO/IPCS(2006)のTEFを適用した。

(4) 分析結果及び報告事項

分析試料として候補標準物質の瓶2本を送付し、1瓶を1試料として計2試料について実施し独立した2分析とした。抽出して得た抽出液についての測定回数は各1回としたものを報告値として2個の独立した分析の結果を報告する。また分析結果以外に、ろ過・抽出、GC/MS分析条件、回収率、ブランク値等及びJIS K 0312-2005に規定された方法と異なる方法を用いた場合は、その方法を具体的な方法を、またDL-PCB #118について分離の状況を確認するためのクロマトグラムを報告事項とした。

4. 2 参加機関

参加機関については、前回の共同実験及び技能試験における実績及び分析業務の専門性などダイオキシン類の分析能力を考慮して標準物質作製委員会で共同実験実施機関候補のリストを作製し、参加案内状を送付する形で選定した。参加した試験機関は次の19機関(五十音順)である。なお、参加19試験機関はすべてMLAP(特定計量証明事業者認定制度)の認定事業者である。

- ・ いであ株式会社 環境創造研究所
- ・ エヌエス環境株式会社 総合分析センター
- ・ 株式会社カネカテクノロジー 環境分析センター
- ・ 株式会社 環境公害センター 特殊分析部
- ・ 株式会社 環境総合テクノス 計測分析所
- ・ 環境テクノス株式会社 事業部 特定計量グループ
- ・ 株式会社 クレハ分析センター 環境部 環境試験室
- ・ 株式会社 ケイエヌラボアナリシス
- ・ 株式会社 コベルコ科研 応用化学事業部 西神分析室
- ・ 財団法人 佐賀県環境科学検査協会 分析科学部
- ・ 株式会社 島津テクノロジー 品質保証部
- ・ 財団法人 上越環境科学センター 業務一課
- ・ 中外テクノス株式会社 環境事業本部 本部環境技術センター
- ・ 株式会社東海テクノ 環境事業部 四日市分析センター
- ・ 東電環境エンジニアリング(株) 環境技術センター
- ・ 社団法人 新潟県環境衛生中央研究所 高度技術開発センター
- ・ 三浦工業株式会社 環境事業本部 三浦環境科学研究所
- ・ 株式会社 ユニケミー 管理部
- ・ 株式会社 ユニチカ環境技術センター 関西事業所

5. 分析結果及びその統計的評価(認証値案の決定及び不確かさの計算)

5. 1 報告データ

各試験機関からの報告値について、独立した2回の分析値の平均値を測定値とし、統計計算を行った。また、DL-PCB #118については統計計算前に報告された各試験機関のクロマトグラムにより分離が十分で問題がないことを確認している。

5. 2 濃度の値付けのための基礎データ

共同実験結果の統計計算においては、異常値を見分け、それを除外したうえで平均値や標準偏差を求めることが必要である。当共同実験結果の統計計算においてはまずロバスト法zスコアを計算してその絶対値が3以上となったものを異常値とみなして除外し、統計

計算を行った。表 2 に棄却を行う前の全測定値と、統計計算結果を示す。#マークは従来の共同実験や技能試験と同じように、ロバスト法 z スコアを計算してその絶対値が 3 以上となったものに表示した。報告された 1 試験機関からの 2 試料の分析値はこれから平均値を計算し、それをその試験機関の報告値とした。その報告値について従来と同様に、ロバスト法 z スコアを計算し、その絶対値が 3 以上である場合はその報告値を、またある試験機関で PCDD/PCDF 異性体、PCDD/PCDF 同族体、DL-PCB の各グループで、ロバスト法 z スコアの絶対値が 3 以上となったデータが半数以上となった場合はそのグループ全体のデータを、それぞれ棄却した。その後、残りのデータについて成分ごとに平均値と不確かさを求めた。

作製委員会で検討の結果、Lab 5 の報告については、 z スコアの絶対値が 3 以上となったデータが半数以上となったので、全体を棄却することとした。Lab 5 の報告を棄却し z スコアを計算してその絶対値が 3 以上となったものを棄却し再計算した結果を表 3 に、その統計計算結果を表 4 に示す。

5. 3 標準物質の認証値と不確かさの決定

異常値を除外し採用したデータの平均値を認証値とした。共同実験方式による認証値の不確かさについて、ISO Guide 35-1989 において次のように述べられている。即ち、認証値の不確かさになる要素としては、

- 1) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの
- 3) 試験所、測定者や測定方法によるもの
- 4) 実験データや統計計算がなくても、経験や判断に基づくものを挙げている。

認証標準物質の生産者は、常にあらゆる種類の使用者に留意しなければならないため、ひとつの形式の記述事項だけを用いることはできない。潜在的使用者も含めて参考になるすべての情報を含むことが必要であると記されている。

不確かさ記述の例としては

(1) 平均値の 95% 信頼限界

Laplace (ラプラス) の中心極限定理によると、いかなる分布でもその標本平均値は、標本数 N が大きくなるにつれて標準偏差 (SD) / \sqrt{N} の正規分布に近づく。また、自由度 ($N-1$) により分布の形が変わる Student の t 分布の考えかたによると、不確かさは $t \times SD / \sqrt{N}$ で表される。 t は Student の t 分布の確率で、有意水準 5% でデータ数が十分多い場合は $t = 1.96$ と正規分布と等しくなる。ISO Guide 31-1981 では、認証値の不確かさとしてこの値を記述するよう推奨していた。ISO Guide 31-2000 ではこの記述はないが、GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement)-1995 の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、 SD は多数の試験所による共同実験のため、GUM に述べられた Type B の不確かさもすべて含んでいると考える。

ここで x : 試験所の値
 X : 認証値
 U_x : 試験所の値の不確かさ
 U_X : 認証値の不確かさ

試験所の値の不確かさは、下記の式で求めることができる。

$$U_x = U_{x95\%} = t \times SD_{WR} / \sqrt{n} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで t : スチューデントの t
 SD_{WR} : 所内標準偏差
 n : 採用データ数

注：標準物質の分析は、定期的に行う必要があるとともに特に良好な条件のみを選ぶのではなく、通常の作業条件を網羅する各種条件を選んで実施する必要がある。

En を計算した結果を表 5 に示す。 En の絶対値が 1 を超えるものが 6 化合物あるが、その他は概ね En の絶対値は小さい。

5. 6 認証値表の利用の仕方

この認証標準物質には認証値の不確かさと所間(室間)標準偏差とが表示されている。所間標準偏差は認証値決定のために参加した試験所(異常値を除いた後)の測定値の平均値(認証値)を基準として求めた標準偏差である。

認証値土の後に記された不確かさは、平均値(認証値)の 95%信頼限界($U_{95\%}$)の値で下記の式で求められる。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで t : スチューデントの t
 SD : 所間標準偏差
 N : 採用データ数(試験所数)

平均値を「0」とし、所間標準偏差を「1」として、「所間標準偏差」と「95%信頼限界(不確かさ)の 1/2」を標準偏差として 2 つの正規分布を描くと図 1 のようになる。

この認証値の不確かさは平均値の不確かさであり、試験所においてこの標準物質を分析した場合にこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

一般に、試験所において標準物質を分析すると、認証値との差が所間標準偏差の 2 倍以

内にあることが望ましい。これは、例えば技能試験で z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の値} - \text{認証値}) / \text{所間標準偏差}$$

6. 認証書

以上の結果より JSAC 0321-2 の認証書を作成し、標準物質委員会の承認を得た。
(付属資料 C)

7. おわりに

本認証標準物質は前ロットと同様に共同実験方式で決定した認証値であり、分析値の信頼性を保証するために、有効に利用できる標準物質である。

作製計画の立案と検討、製品の作製、そして共同実験への参加、データ解析その他多くの面でこの開発事業を支えていただいた関係者各位に深く謝意を表す。

文献

1. ダイオキシン類分析用廃棄物焼却炉ばいじん標準物質 JSAC 0511, JSAC 0512
開発成果報告書 社団法人日本分析化学会 2005 年 7 月
2. ダイオキシン類分析用排水認証標準物質 JSAC 0311 開発成果報告書 2006 年 9 月
社団法人日本分析化学会
3. ダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質 JSAC 0312 開発成果報告書
2007 年 5 月 社団法人日本分析化学会

表5 En計算結果(技能試験結果との比較)

	共同実験		技能試験			
	付与値	不確かさ	付与値	不確かさ	En(3)	En(2)
PCDD Isomer(異性体)						
2,3,7,8-TeCDD	0.9668	0.0586	0.958	0.032	-0.13	-0.11
1,2,3,7,8-PeCDD	5.2350	0.1289	5.430	0.095	1.22	1.07
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.0081	0.2326	5.120	0.105	0.44	0.34
1,2,3,6,7,8-HxCDD	10.5089	0.4107	10.775	0.201	0.58	0.46
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7.4442	0.4126	7.603	0.141	0.36	0.27
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	58.1444	1.8091	59.575	0.909	0.71	0.56
OCDD	102.6833	2.8336	106.500	2.122	1.08	0.95
PCDF Isomer(異性体)						
2,3,7,8-TeCDF	8.3056	0.6767	8.268	0.269	-0.05	-0.04
1,2,3,7,8-PeCDF(単独分離)	14.2800	0.9677	14.425	0.547	0.13	0.11
1,2,3,7,8-PeCDF(他と重なり)						
2,3,4,7,8-PeCDF	28.3417	0.6646	28.975	0.713	0.65	0.67
1,2,3,4,7,8-HxCDF(単独分離)	36.7611	1.5101	36.750	1.166	-0.01	-0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDF(他と重なり)						
1,2,3,6,7,8-HxCDF	35.4417	1.1353	35.625	0.583	0.14	0.11
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.1441	0.1469	2.355	0.108	1.16	1.02
2,3,4,6,7,8-HxCDF	54.4278	1.3845	54.825	0.952	0.24	0.20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	187.6071	1.4978	194.250	3.655	1.68	3.14
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	19.4861	0.8399	19.700	0.446	0.22	0.18
OCDF	174.0833	6.2763	175.000	3.457	0.13	0.10
TEQ Dioxin	33.9000	0.8520	34.868	0.570	0.63	0.53
DD Homologue(同族体)						
TeCDDs	130.0278	5.6302	128.500	3.102	-0.24	-0.19
PeCDDs	137.8333	5.1687	142.000	2.292	0.74	0.57
HxCDDs	135.8333	4.8919	138.500	2.213	0.50	0.39
HpCDDs	114.1471	2.8614	119.500	1.837	1.57	1.32
OCDD(再掲)	102.6833	2.8336	106.500	2.122	1.08	0.95
Total PCDDs	616.5765	12.2086	634.500	7.885	1.23	1.04
DF Homologue(同族体)						
TeCDFs	439.0833	16.7984	439.000	10.629	0.00	0.00
PeCDFs	437.3889	12.5527	446.000	7.349	0.59	0.49
HxCDFs	396.4722	12.4604	409.750	6.776	0.94	0.75
HpCDFs	286.6111	8.6300	292.750	5.591	0.60	0.50
OCDF(再掲)	174.0833	6.2763	175.000	3.457	0.13	0.10
Total PCDFs	1733.6389	45.5496	1748.750	30.760	0.27	0.23
Total Homologues	2355.2389	59.2468	2392.750	37.421	0.54	0.45

	共同実験		技能試験			
	付与値	不確かさ	付与値	不確かさ	En(3)	En(2)
DL-PCB						
3,4,4',5-TeCB(#81)	10.5711	0.3918	10.600	0.250	0.06	0.05
3,3',4,4'-TeCB(#77)	54.8194	1.6337	55.700	1.179	0.44	0.38
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	54.9294	0.8012	54.850	1.268	-0.05	-0.07
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	17.7563	0.1975	18.400	0.439	1.34	2.31
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	3.6467	0.2040	3.783	0.133	0.56	0.47
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	23.7139	1.8368	24.825	1.207	0.51	0.43
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	27.0222	1.0614	27.300	0.697	0.22	0.19
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	5.7050	0.1338	5.838	0.194	0.56	0.70
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	10.6032	0.2861	10.538	0.305	-0.16	-0.16
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	31.0235	0.4769	31.050	0.846	0.03	0.04
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	14.3167	0.4292	14.525	0.340	0.38	0.34
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	24.6235	0.9919	25.175	0.591	0.48	0.39
TEQ DL-PCB	6.0300	0.0874	6.036	0.130	-0.06	-0.07
TEQ DXN + DL-PCB	39.9000	0.8798	40.999	0.606	0.68	0.59

付属資料 A

ダイオキシン類分析用模擬排水候補標準物質の 調製及び均質性試験結果

1. 目標濃度： 40 pg-TEQ/L (旧 毒性当量 46.73 pg-TEQ/L)
2. 試料作製量： 470 本 (×3L=1410L)
内訳 ①技能試験用：220 本 (110セット分)
②候補標準物質 (製品用)：250 本 (125セット分)
3. ダイオキシン類を含む原料：廃棄物焼却炉ばいじん J (旧 毒性当量 7.1ng-TEQ/g-dry, 含水率 23.4%)
4. 希釈水：天然水霧島 2L 入り 780 本使用
内訳 試料作製：705 本 懸濁液作製：25 本 その他：50 本
5. 作製法：ばいじん J を秤取り→20 μm 目の篩いとゴムヘラで湿式にて出来る限り裏ごしし(写真 1)、ステンレス管 (14L) に通過分を受け、ばいじん J を通過させる。→この通過分を、別のステンレス管 (60L) に洗い込みながら全てを移す。ただし、この「裏ごし」および「移し」に使用する天然水は 5L で行う。→残り 45L の天然水を加え 50L とする。→回転子と攪拌機で上下を攪拌する(写真 2)。→この懸濁液から、ホールピペット (50ml) で分取し(写真 3)、ガロン瓶へ移す→ただし、均質性試験用には 50ml の分取を 50 本おきにガロン瓶の代わりに、ビーカーに分取し、その全量を用いて SS, Mg, Zn, Cu を定量する。→製品については、硝酸 10ml を添加し(写真 4)、希釈水 2940ml (重量 2940g)を測って加える(写真 5,6)。→ガロン瓶の蓋をして転倒攪拌する(写真 7)。→梱包用ダンボールに収納し、作製番号 (瓶番号) を記入して冷蔵庫へ(写真 8)



写真 1



写真 2



写真 3



写真 4



写真 5



写真 6



写真 7



写真 8

6. ばいじん J の秤取り量 : 27.716g (含水率 23.4%, ドライベース換算では 21.2g)

7. 均質性評価

7. 1 評価項目 : SS, Mg, Zn, Cu

7. 2 分析試料の採取と分析方法

試料作製中 50 本おきに懸濁原液をビーカーに分取し、均質性評価用分析試料とした。

元素分析方法は以下の通り :

王水(硝酸:塩酸=1:3)・硫酸(1+1)・フッ化水素酸で分解、硫酸白煙処理⇒冷却⇒
HCl(1+1)で加熱溶解⇒冷却⇒定容⇒ICP 測定

7. 3 分析結果と評価方法

QPC-301 ; 2005-08-23 均質性及び安定性試験実施手順書に従った。SS 及び元素分析 (Mg、Zn、Cu) の分析結果を表 A. 1 及び図 A. 1 に示す。なお、併行標準偏差 s_r は下記の式によって求めた。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times N} \sum_1^N (x_{i1} - x_{i2})^2 \quad (\text{A1})$$

ここで、 x_{i1} と x_{i2} はそれぞれ同一瓶内の試料を併行条件で求めた二つの値である。 $N=10$ の瓶で試験を行った。

瓶間標準偏差 (併行標準偏差を含む) s_{b+r} は下記の式によって求めた。

$$s_{b+r}^2 = \frac{1}{(N-1)} \sum_1^N \left(\bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 + \frac{s_r^2}{2} \quad (\text{A2})$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } \bar{x}_i &= \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2} \\ &= \frac{\sum_1^N x_i}{N} \\ \bar{x} &= \frac{1}{N} \end{aligned}$$

瓶間標準偏差 (併行標準偏差を含まない実の瓶間標準偏差) s_b は下記の式によって求めた。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \quad (\text{A3})$$

(A1)式で求められる併行標準偏差 s_r と (A2)式による s_{b+r} に含まれる併行標準偏差分はデータ数が少ない ($N = 10$) 場合は等しいとは限らない。従って実の瓶間標準偏差が小さいと s_b^2 がマイナスになる時がある。この時はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

表 A.1 均質性試験結果

瓶番号↓	SS (g)		Mg (mg)		Cu (mg)		Zn (mg)	
	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
10	0.0191	0.0189	3.28	3.26	0.481	0.484	1.31	1.30
60	0.0191	0.0189	3.23	3.27	0.484	0.481	1.32	1.31
110	0.0187	0.0189	3.25	3.27	0.488	0.492	1.31	1.31
160	0.0190	0.0187	3.24	3.24	0.484	0.480	1.30	1.30
210	0.0188	0.0188	3.23	3.27	0.483	0.484	1.30	1.30
260	0.0186	0.0187	3.30	3.28	0.476	0.481	1.31	1.31
310	0.0189	0.0189	3.28	3.25	0.477	0.483	1.31	1.31
360	0.0188	0.0188	3.25	3.24	0.485	0.473	1.32	1.30
410	0.0186	0.0191	3.29	3.25	0.493	0.488	1.31	1.31
460	0.0189	0.0189	3.24	3.25	0.476	0.483	1.30	1.30
Average	26.274		25.5735		5.726		3.369	
	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
sr	0.106	0.40%	0.0269	0.11%	0.0110	0.19%	0.0474	1.41%
sb+r	0.094	0.36%	0.0374	0.15%	0.0476	0.83%	0.0664	1.97%
sb	-0.048	-0.18%	0.0259	0.10%	0.0463	0.81%	0.0464	1.38%

*注:(s_b)²がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とし、括弧をつけて表示した。

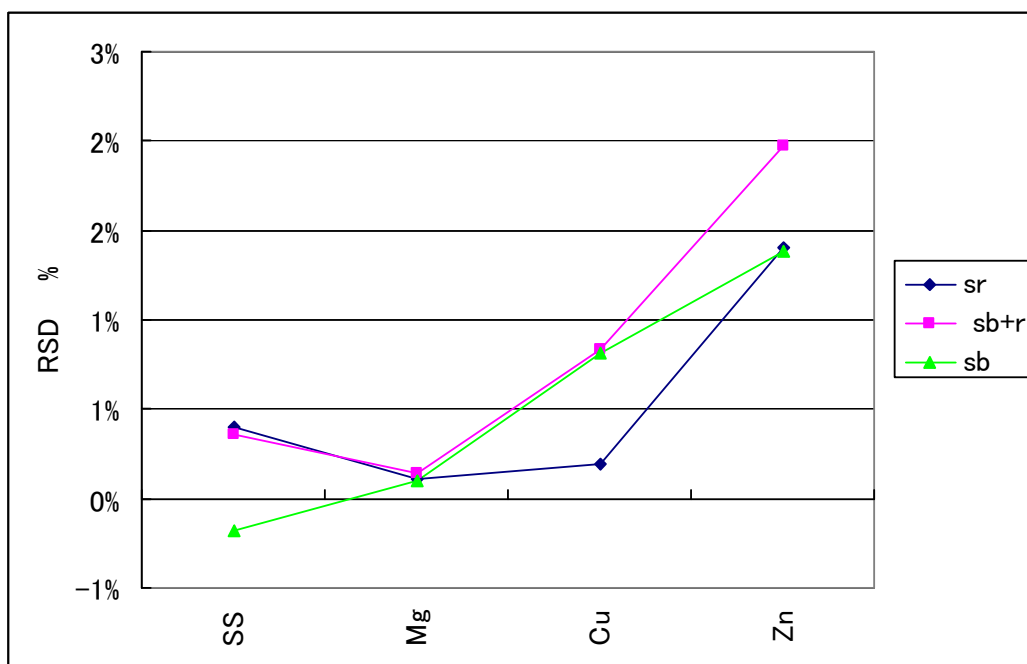


図 A.1 均質性試験結果

8. DXN 類確認試験

8. 1 分析試料

DXN 類確認用分析試料は、試料作製初期の試料 No.20 と後期の試料 No.450 を抜き取り分析試料とした。

8. 2 分析結果

DXN 類試験結果を表 A. 2、表 A. 3 に示す。

試料 No.20 は 41.0 pg- TEQ /L、試料 No.450 は 40.4 pg- TEQ /L であり目標濃度 40 pg-

TEQ/L に対し近い結果が得られた。

表 A.2 試料 No.20 の DXN 類試験結果

ダイオキシン類試験結果 発行番号: 1003F003F001b

試料名: 20		(試料番号: 1003F3-1)				
試料採取量: 0.00 L						
	塩素置換異性体	実測濃度 pg/L	定量下限 pg/L	検出下限 pg/L	毒性 等価係数	毒性当量 pg-TEQ/L
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	1.14	0.6	0.2	1	1.14
	1,2,3,7,8-PeCDD	4.81	0.5	0.2	1	4.81
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.23	0.6	0.2	0.1	0.523
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	8.71	0.8	0.3	0.1	0.871
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.93	1.1	0.3	0.1	0.893
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	61.4	1.1	0.3	0.01	0.614
	OCDD	106	2.4	0.7	0.0003	0.0318
	Total PCDDs	---	---	---	---	8.88
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	6.39	0.5	0.1	0.1	0.639
	1,2,3,7,8+1,2,3,4,8-PeCDF	30.5	0.6	0.2	0.03	0.915
	2,3,4,7,8-PeCDF	29.8	0.6	0.2	0.3	8.94
	1,2,3,4,7,8+1,2,3,4,7,9-HeCDF	38.9	0.9	0.3	0.1	3.89
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	37.8	1.1	0.3	0.1	3.78
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.32	1.0	0.3	0.1	0.232
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	46.4	1.1	0.3	0.1	4.64
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	208	1.0	0.3	0.01	2.08
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	19.7	1.1	0.3	0.01	0.197
	OCDF	175	2.2	0.7	0.0003	0.0525
Total PCDFs	---	---	---	---	25.4	
PCDD	TeCDDs	138	---	---	---	---
	PeCDDs	138	---	---	---	---
	HxCDDs	136	---	---	---	---
	HpCDDs	119	---	---	---	---
	OCDD	106	---	---	---	---
	Total PCDDs	637	---	---	---	---
PCDF	TeCDFs	519	---	---	---	---
	PeCDFs	455	---	---	---	---
	HxCDFs	389	---	---	---	---
	HpCDFs	301	---	---	---	---
	OCDF	175	---	---	---	---
	Total PCDFs	1840	---	---	---	---
Total (PCDDs + PCDFs)		2470	---	---	---	34.2
DL-PCB	3,4,4',5'-Te(#81)	12.6	1.1	0.3	0.0003	0.00378
	3,3',4,4'-Te(#77)	61.5	1.0	0.3	0.0001	0.00615
	3,3',4,4',5'-I(#126)	61.5	1.0	0.3	0.1	6.15
	3,3',4,4',5,5'-I(#169)	20.1	1.1	0.3	0.03	0.603
	Non-ortho PCBs	156	---	---	---	6.76
	2',3,4,4',5'-I(#123)	4.10	1.1	0.3	0.00003	0.000123
	2,3',4,4',5'-I(#118)	34.7	0.8	0.2	0.00003	0.001041
	2,3,3',4,4'-I(#105)	27.1	1.0	0.3	0.00003	0.000813
	2,3,4,4',5'-F(#114)	6.73	1.0	0.3	0.00003	0.0002019
	2,3',4,4',5,5'-I(#167)	12.1	0.9	0.3	0.00003	0.000363
	2,3,3',4,4',5(#156)	28.9	1.0	0.3	0.00003	0.000867
	2,3,3',4,4',5(#157)	14.8	1.2	0.3	0.00003	0.000444
	2,3,3',4,4',5(#189)	28.8	0.9	0.3	0.00003	0.000864
Mono-ortho PCBs	157	---	---	---	0.00472	
Total DL-PCBs	313	---	---	---	6.77	
Total ダイオキシン類		2790	---	---	---	41.0

表 A.3 : 試料 No.450 の DXN 類試験結果

ダイオキシン類試験結果 発行番号: 1003F003F002b

試料名: 450		(試料番号: 1003F3-2)				
試料採取量: 0.00 L						
	塩素置換異性体	実測濃度 pg/L	定量下限 pg/L	検出下限 pg/L	毒性 等価係数	毒性当量 pg-TEQ/L
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	0.764	0.00006	0.00002	1	0.764
	1,2,3,7,8-PeCDD	4.99	0.00005	0.00002	1	4.99
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.55	0.00006	0.00002	0.1	0.455
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	10.4	0.00008	0.00003	0.1	1.04
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.48	0.00011	0.00003	0.1	0.848
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53.7	0.00011	0.00003	0.01	0.537
	OCDD	109	0.00024	0.00007	0.0003	0.0327
	Total PCDDs	---	---	---	---	8.67
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	6.76	0.00005	0.00001	0.1	0.676
	1,2,3,7,8+1,2,3,4,8-PeCDF	29.7	0.00006	0.00002	0.03	0.891
	2,3,4,7,8-PeCDF	29.3	0.00006	0.00002	0.3	8.79
	1,2,3,4,7,8+1,2,3,4,7,9-HxCDF	38.4	0.00009	0.00003	0.1	3.84
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	34.4	0.00011	0.00003	0.1	3.44
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.36	0.00010	0.00003	0.1	0.236
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	49.9	0.00011	0.00003	0.1	4.99
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	205	0.00010	0.00003	0.01	2.05
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	19.7	0.00011	0.00003	0.01	0.197
	OCDF	190	0.00022	0.00007	0.0003	0.0570
Total PCDFs	---	---	---	---	25.2	
PCDD	TeCDDs	128	---	---	---	---
	PeCDDs	130	---	---	---	---
	HxCDDs	146	---	---	---	---
	HpCDDs	107	---	---	---	---
	OCDD	109	---	---	---	---
	Total PCDDs	620	---	---	---	---
PCDF	TeCDFs	503	---	---	---	---
	PeCDFs	453	---	---	---	---
	HxCDFs	384	---	---	---	---
	HpCDFs	297	---	---	---	---
	OCDF	190	---	---	---	---
	Total PCDFs	1830	---	---	---	---
Total (PCDDs + PCDFs)		2450	---	---	---	33.8
DL-PCB	3,4,4',5-Te(#81)	11.3	0.00011	0.00003	0.0003	0.00339
	3,3',4,4'-Te(#77)	62.1	0.00010	0.00003	0.0001	0.00621
	3,3',4,4',5-I(#126)	59.8	0.00010	0.00003	0.1	5.98
	3,3',4,4',5,5-I(#169)	18.4	0.00011	0.00003	0.03	0.552
	Non-ortho PCBs	152	---	---	---	6.54
	2',3,4,4',5-I(#123)	4.09	0.00011	0.00003	0.00003	0.0001227
	2,3',4,4',5-I(#118)	34.1	0.00008	0.00002	0.00003	0.001023
	2,3,3',4,4'-I(#105)	25.4	0.00010	0.00003	0.00003	0.000762
	2,3,4,4',5-F(#114)	6.64	0.00010	0.00003	0.00003	0.0001992
	2,3',4,4',5,5-I(#167)	10.6	0.00009	0.00003	0.00003	0.000318
	2,3,3',4,4',5-I(#156)	33.6	0.00010	0.00003	0.00003	0.001008
	2,3,3',4,4',5-I(#157)	14.6	0.00012	0.00003	0.00003	0.000438
	2,3,3',4,4',5-I(#189)	26.9	0.00009	0.00003	0.00003	0.000807
	Mono-ortho PCBs	156	---	---	---	0.00468
Total DL-PCBs	307	---	---	---	6.55	
Total ダイオキシン類		2750	---	---	---	40.4

ダイオキシン類分析（模擬排水）認証共同実験実施要領

(社)日本分析化学会 ダイオキシン類分析用標準物質作製委員会
委員長 飯田 芳男

1. 分析試料

模擬排水：3L入りガラス瓶、No.1 及び No.2 合計 2本（但し同一ロットの試料）。
(0.3%硝酸が添加されています)

第12回ダイオキシン類分析（模擬排水）技能試験と同ロットの試料です。

従って、下記条件を満足し、技能試験の結果を認証共同実験として提供してもよい。

ダイオキシン類含有レベル：

PCDD 7 異性体、PCDF 10 異性体の合計値として、約 1000 pg/L
(TEQ: 約 50 pg/L)

DL-PCB 12 種の合計値として、約 400 pg/L (TEQ: 約 10 pg/L)

注1：瓶1本の中に含まれる全量を1検体とする。

注2：試料は日本分析化学会が業務契約する下記試験所から
クール宅急便(約5°C以下)にて送付します。

〒808-0002 北九州市若松区向洋町 10-21

環境テクノス(株) ひびき研究所 社長 鶴田 暁

注3：瓶は各社で処分することとし、返送の必要はありません。

注4：試料到着後、分析にかかるまではほぼ5°C以下に保存してください。

2. 分析対象

試料中の下記のダイオキシン類の1L当りの含有量、単位：pg/L。

PCDD, PCDF の八塩化物については異性体=同族体なので、同族体欄での報告値は異性体欄の報告値に流用されます。

(1) 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (PCDD7種、PCDF10種、計17種)

2,3,7,8-TeCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD,

1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD,

1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD,

2,3,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF,

1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF,

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

(2) 同族体

TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD

TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF

(3) ダイオキシン様 PCB (DL - PCB 12 種)

IUPAC No. #81, #77, #126, #169, #123, #118, #105, #114, #167, #156,
#157, #189

3. 分析方法

JIS K 0312 - 2005 「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」に準拠する。毒性等価係数は、WHO/IPCS(2006)の TEF を適用する。ただし、以下の事項は特に注意する。分析方法の主な項目を様式に従って報告して下さい。

- (1) 試料の排水には 0.3%硝酸が添加されていますので、取り扱いにはご留意下さい。沈殿物がある場合は、よく振り混ぜてから、内標準液を添加すること。瓶容器の内壁、ふたに付着したダイオキシン類も有機溶媒で溶解回収し、瓶に含まれる全量のダイオキシン類を分析する。ヘキサン洗浄水、アセトン、次いでトルエン又はジクロロメタンの順で洗浄して付着したダイオキシン類を回収する。
- (2) 検出下限の関係から、試薬、容器、カラムなどのバックグラウンドなどに留意し、操作ブランク値及び検出下限値が、定量値に比して十分低いことを確認する。
- (3) 濃度の算出は JIS K 0312 7.4.3 .b)(5) 式により空試験値を差し引いたものとする。空試験値は JIS K 0312 9.1.3 による。
- (4) クリーンアップスパイクはアセトン溶液で、ろ過前に添加する。添加するクリーンアップスパイク用内標準物質は、前項 2. 分析対象の (1) 及び (3) の成分から選ぶ。
- (5) JIS K 0312 7.2.2 a) 2) カラム の記述に十分留意し、分離を確認する。特に、SP-2331 カラムを用いた場合の 1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF、及び 1,2,3,4,7,8-HxCDF と 1,2,3,4,7,9-HxCDF との分離に注意し、単独分離されたピークについて定量を行う。
1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,7,8-HxCDF の定量結果の報告にあたっては、単独分離が行われているかどうかを判断し、単独分離が行われている場合は報告書用紙の「単独分離」の欄に、そうでない場合は「他と重なり」の欄に記入する。双方に記入してはならない。
- (6) 検出下限の計算は、JIS K 0312 7.5.2 測定方法の検出下限及び定量下限及び 7.5.3 試料における検出下限及び定量下限に従う。特に、(8) 式 CDL(pg/L) に従う。この式において DL は定常的に分析している排水で事前に求めたものでよいが、その他のパラメーターは今回の試料分析時の実績による。定量下限の報告は必要ありません。

注：JIS K 0312 7.5.1 装置の検出下限及び定量下限と混同しないよう注意してください。装置の検出下限の報告は必要ありません。

4. 分析回数と報告上の注意

- (1) 分析は、瓶 2 本を分析試料とし、1 瓶を 1 試料、計 2 試料について実施する（独立した 2 分析となる）。
- (2) 抽出して得た抽出液についての測定回数は各 1 回とする(1 回のを報告値とす

る)。

- (3) 2個の独立した分析の結果を報告する。
- (4) 報告値の桁数は、統計処理上から有効数字4桁目を四捨五入して3桁とする。
- (5) 報告値は、実測された含有率を報告する(定量可能であれば、検出下限以下をNDとしない)。定量値が零であれば0と記入し、何らかの理由でその値が定量できない場合も0と記入する。0と記入したものは測定値を0とみなして評価します。統計処理上、数値以外の文字は入力しない。
- (6) 分析結果以外にろ過・抽出、GC/MS分析条件、回収率、ブランク値など添付の報告シートに記載された事項を報告する。
- (7) JISに規定された方法と異なる方法を用いた場合は、その方法を具体的に報告する。
- (8) 下記異性体については、クロマトグラムを提出する。
DL-PCB #118については必ず提出してください。

5. 報告の仕方

エクセル分析結果報告シートに分析結果を入力し、Eメールに添付して送付して下さい。

6. 報告期限

分析結果は、2011年6月17日(金)までにお送り下さい。

但し、地震による影響が懸念されますので、ご都合の悪い場合はご連絡下さい。

7. 今後のスケジュール

分析結果の報告締切り：2011年6月17日

中間報告書の発行送付：2011年7月15日 (インプット数字と統計処理方法などについて)

で試験所による確認などをしていただきます)。

認証委員会：2011年9月16日

頒布開始・参加試験所への開発報告書の発行送付：2011年10月3日

参加試験所及び一般試験所からの要望があれば、

- (6) 試験所名は、コード番号で表示します。他者に貴試験所の結果が知られることはありませんが、開発報告書と認証書には、貴試験所名を掲載させていただきますので、あらかじめご了承くださいませようお願いします。

問合せ先

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ 304号

(社)日本分析化学会 標準物質事務局

TEL : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572 E-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp

付属試料C

The Japan Society for Analytical Chemistry
公益社団法人 日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0321-2

模擬排水認証標準物質
ダイオキシン類分析用

本標準物質は、ダイオキシン類成分の濃度を認証した模擬排水標準物質である。排水試料中のダイオキシン類の分析にあたり、分析試料と本標準物質とを併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較することにより分析の妥当性確認及び精度管理に用いることができる。

認証成分は、

- (1) 2,3,7,8 位が塩素置換されたテトラからオクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)
及びテトラからオクタクロロジベンゾフラン (PCDFs) の 17 種、
- (2) PCDDs 及び PCDFs の同族体 10 種、
- (3) ダイオキシン様 PCB (DL-PCBs) 12 異性体
[IUPAC No. 81, 77, 126, 169,105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 及び 189]

である。認証値を表 1 に示す。

認証値の決定方法及び計量トレーサビリティ

本標準物質のダイオキシン類の濃度の認証値は、下記の 19 試験機関による共同実験結果を統計処理して得られたものである。すなわち、対象を表 1 に掲げた項目とし、JIS K 0312^{文献1)}に従って濃度 (pg/L) を求めた。認証値を決定するまでの概要は以下の通りである。

1. 試料の前処理及び分析

JIS K 0312^{文献1)}に従った。

2. 共同実験の実施期間

2011 年 9 月から 11 月の間に行われた。

3. 分析値の評価と認証値の決定

報告された 19 試験機関の測定値についてロバスト法 σ スコアを計算し、その絶対値が 3 以上となるデータを異常値として棄却した。その後、通常の統計手法によって平均値、不確かさ (95%信頼限界、 $U_{95\%}$)、 SD を求めて表 1 に示す認証値とした。不確かさと所間標準偏差についての詳細は本認証書の付録に示した。

また、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,7,8-HxCDF については、キャピラリーカラムの分離の特徴について検証した結果、その各成分とそれぞれの干渉成分を分離できるカラムを使用した 10 試験機関の値を使用して認証値を決定した (詳細は開発成果報告書^{文献2)}を参照)。

4. 計量トレーサビリティ(ISO/IEC Guide 99 2.41 項)

本標準物質の認証値は、標準液を含む測定の手順について十分妥当性確認の行われた規格 JIS K 0312^{文献1)}の方法に従って分析した値に基づいている。また、参加 19 試験機関はすべて MLAP (特定計量証明事業者認定制度) の認定事業者である。

表 1 ダイオキシン類の認証値 (成分濃度)

(1) PCDDs、PCDFs

	成分名	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} pg / L	所間標準 偏差 ^{注2)} (SD) pg / L	採用 データ 数 (N)	参 考	
					毒性等価 係数(TEF)	毒性当量 (TEQ) pgTEQ/L
P C D D	2,3,7,8-TeCDD	0.967 ± 0.059	0.121	18	1	0.967±0.059
	1,2,3,7,8-PeCDD	5.24 ± 0.13	0.26	16	1	5.24 ±0.13
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.01 ± 0.23	0.46	18	0.1	0.501 ±0.023
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	10.51 ± 0.41	0.86	18	0.1	1.051 ±0.041
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	7.44 ± 0.41	0.73	18	0.1	0.744 ±0.041
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	58.1 ± 1.8	3.4	18	0.01	0.581 ±0.018
	OCDD	102.7 ± 2.8	6.7	18	0.0003	0.0308±0.0008
P C D F	2,3,7,8,-TeCDF	8.31 ± 0.68	1.21	18	0.1	0.831 ±0.068
	1,2,3,7,8-PeCDF	14.3 ± 1.0 ^{注3)}	1.2	10	0.03	0.428 ±0.029
	2,3,4,7,8-PeCDF	28.3 ± 0.7	1.7	18	0.3	8.50 ±0.20
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	36.8 ± 1.5 ^{注3)}	2.0	9	0.1	3.68 ±0.15
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	35.4 ± 1.1	2.1	18	0.1	3.54 ±0.11
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.14 ± 0.15	0.26	17	0.1	0.214 ±0.015
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	54.4 ± 1.4	3.4	18	0.1	5.44 ±0.14
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	187.6 ± 1.5	5.6	14	0.01	1.876 ±0.015
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	19.49 ± 0.84	2.04	18	0.01	0.1949 ±0.0084
	OCDF	174.1 ± 6.3	11.1	18	0.0003	0.0522±0.0019
					Total 33.9 ± 0.9 pg-TEQ/L SD 1.9 pg-TEQ/L	
P C D D	TeCDDs	130.0 ± 5.6	13.7	18	/	
	PeCDDs	137.8 ± 5.2	11.0	18		
	HxCDDs	135.8 ± 4.9	10.4	18		
	HpCDDs	114.1 ± 2.9	6.1	17		
	OCDD	102.7 ± 2.8	6.7	18		
	Total PCDDs	622 ± 16	40			
P C D F	TeCDFs	439 ± 17	41	18		
	PeCDFs	437 ± 13	27	18		
	HxCDFs	396 ± 12	26	18		
	HpCDFs	283.9 ± 6.7	16.1	17		
	OCDF	174.1 ± 6.3	11.1	18		
	Total PCDFs	1734 ± 46	89			
Total (PCDDs+PCDFs)		2355 ± 59	124			

表 1 の続き ダイオキシン類の認証値 (成分濃度)

(2) DL-PCBs

成分名 (括弧内数値 : IUPAC No.)	認 証 値 ± 不 確 か さ pg / L	所 間 標 準 偏 差 (SD) pg / L	採 用 デ ー タ 数 (N)	参 考	
				毒 性 等 価 係 数 (TEF) (注 4)	毒 性 当 量 (TEQ) pg-TEQ / L (注 4)
3,4,4',5-TeCB (81)	10.57 ± 0.39	0.85	18	0.0003	(3.17 ± 0.12) × 10 ⁻³
3,3',4,4'-TeCB (77)	54.8 ± 1.6	4.1	18	0.0001	(5.48 ± 0.16) × 10 ⁻³
3,3',4,4',5-PeCB (126)	54.9 ± 0.8	2.2	15	0.1	5.49 ± 0.08
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	17.76 ± 0.19	0.39	16	0.03	(5.327 ± 0.059) × 10 ⁻¹
2',3,4,4',5-PeCB (123)	3.65 ± 0.20	0.42	18	0.00003	(1.10 ± 0.06) × 10 ⁻⁴
2,3',4,4',5-PeCB (118)	23.7 ± 1.8	3.5	18	0.00003	(7.11 ± 0.55) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	27.0 ± 1.1	2.6	18	0.00003	(8.11 ± 0.32) × 10 ⁻⁴
2,3,4,4',5-PeCB (114)	5.65 ± 0.12	0.25	15	0.00003	(1.70 ± 0.36) × 10 ⁻⁴
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	10.68 ± 0.25	0.58	18	0.00003	(3.205 ± 0.076) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	30.79 ± 0.82	2.09	18	0.00003	(9.24 ± 0.25) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	14.32 ± 0.43	1.03	18	0.00003	(4.30 ± 0.13) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	24.62 ± 0.99	1.81	17	0.00003	(7.39 ± 0.30) × 10 ⁻⁴
				Total	6.03 ± 0.09 pg-TEQ / L
				SD	0.22 pg-TEQ / L

(3) 合 計

Total ダイオキシン類	Total	39.9 ± 0.88 pg-TEQ / L
	SD	2.0 pg-TEQ / L

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95%信頼限界($U_{95\%}$)であり、 $(t \times SD) / \sqrt{N}$ で計算した (t : t 分布表による)。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、SD を考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

注 3) この認証値は、この成分に重なる他のピークを分離できるカラムを使用した試験機関のデータのみから求めた(詳細は本認証書認証値決定方法の項及び開発成果報告書参照 文献 3)を参照)。

注 4) ダイオキシン類対策特別措置法施行規則 別表第三 (平成 20 年 4 月 1 日 施行) による。

保管上の注意及び認証値の安定性(有効保存期間及び有効保存期限)

本標準物質は冷蔵保管を行う。分析化学会では定期的に安定性試験を行い、その結果から有効保存期間及び有効保存期限を決めて、学会の会誌又はホームページ等で報告する。

形状等

本標準物質は、模擬排水として調製された無色透明液体で、3L 褐色ガラス瓶に充填しプラスチックフィルムで密封され、2本を1組として紙箱に梱包されている。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

ダイオキシン類を含有するばいじんをめのう乳鉢ですりつぶし、よく混合した。これを網目 20 μm の篩いにかけて、洗びんで飲料水を射水しながらゴムへらでおさえてろ過した。篩いを通した懸濁液全てをステンレス鋼製タンク (36L) に移し入れ、飲料水を加えて液量を 30L にし、よ

く攪拌・混合する。攪拌しながら 50 ml 全量ピペットを用いて、褐色ガラス瓶 (3 L) 200 本にそれぞれ分取し、硝酸を 0.05 mol/L となるように添加し、飲料水を加えて液量を正しく 3 L とした。上記のように本標準物質は、懸濁液を含むため瓶内均質性を考慮し、1 瓶の内容物の全量を 1 回の分析用とすることとした。均質性の確認は、200 本の瓶から 7 本を取って、ばいじんの成分である懸濁物質(SS)、マグネシウム、銅、亜鉛、2 本を取って Total ダイオキシソ類濃度の分析を行った。その結果、懸濁成分の変動係数は 2% 以内であった (詳細は開発成果報告書^{文献 2)} を参照)。

使用上の注意

1. 本標準物質を容器から取り出すときは、大気からの汚染、あるいは受器からの汚染のないように注意する。
2. 本標準物質は 1 瓶の内容物の全量を 1 回の分析で使い切ることとし、容器中に本標準物質を残してはならない。標準物質を取り出した後、瓶の内壁、キャップ内側も JIS K 0312^{文献 1)} に従ってヘキサン洗浄水、アセトン、次いでトルエン又はジクロロメタンの順で洗浄する。洗浄液は抽出液に加えて分析に供する。
3. 上記の操作は、クリーンルーム内で実施することを推奨する。
4. 本標準物質は、ダイオキシソ類対策特別措置法及び化学物質管理促進法 (PRTR 法) におけるダイオキシソ類を、並びに化審法及び労働安全衛生法における硝酸をそれぞれ含有しているため、取り扱いに注意する。

認証日付 2012 年 2 月 22 日

生産及び頒布機関 公益社団法人 日本分析化学会

調製機関 環境テクノス株式会社 (北九州市戸畑区中原新町 2 番 4 号)

共同実験に参加した試験機関 (五十音順)

- ・ いであ株式会社 環境創造研究所
- ・ エヌエス環境株式会社 総合分析センター
- ・ 株式会社カネカテクノリサーチ 環境分析センター
- ・ 株式会社 環境公害センター 特殊分析部
- ・ 株式会社 環境総合テクノス 計測分析所
- ・ 環境テクノス株式会社 事業部 特定計量グループ
- ・ 株式会社 クレハ分析センター 環境部 環境試験室
- ・ 株式会社 ケイエヌラボアナリシス
- ・ 株式会社 コベルコ科研 応用化学事業部 西神分析室
- ・ 財団法人 佐賀県環境科学検査協会 分析科学部
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 品質保証部
- ・ 財団法人 上越環境科学センター 業務一課
- ・ 中外テクノス株式会社 環境事業本部 本部環境技術センター
- ・ 株式会社東海テクノ 環境事業部 四日市分析センター

- ・ 東電環境エンジニアリング (株) 環境技術センター
- ・ 社団法人 新潟県環境衛生中央研究所 高度技術開発センター
- ・ 三浦工業株式会社 環境事業本部 三浦環境科学研究所
- ・ 株式会社 ユニケミー 管理部
- ・ 株式会社 ユニチカ環境技術センター 関西事業所

認証責任者

公益社団法人 日本分析化学会
標準物質委員会
委員長 保母 敏行

ダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質作製委員会名簿

	氏名	所属
委員長	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	浅田 正三	(独)製品評価技術基盤機構 認定センター
委員	松本 保輔	(一財)化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	井垣 浩侑	元 (株)東レ
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	松村 徹	いであ(株)
委員	高田芳矩	高田技術士事務所
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	岡田 章	(社)日本分析化学会

文献

- 1) 日本工業規格 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 JIS K 0312 : 2005
- 2) 開発成果報告書「ダイオキシン類分析用模擬排水認証標準物質 JSAC 0321-2」 2012年2月
公益社団法人 日本分析化学会

本標準物質の前ロット JSAC 0321 は、経済産業省から中小企業産業技術調査等委託費「中小企業知的基盤整備事業（ダイオキシン類分析用ばいじん及び排水組成標準物質の研究開発）」として受託し、開発したものである。本標準物質は、その技術を使用し作製した。

問合せ先

公益社団法人 日本分析化学会
〒141-0031 東京都品川区西五反田 1 丁目 26-2 五反田サンハイツ 304 号
Tel. 03(3490)3351 Fax 03(3490)3572
ホームページ : <http://www.jsac.or.jp/srm/srm.html>
e-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp

2012年2月

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

この認証書には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差（SD）とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験所の測定値（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値（認証値）の95%信頼限界（ $U_{95\%}$ ）の値で、下記の式から求めたものである。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \dots \dots \dots (1)$$

ここで t : スチューデントの t
 SD : 所間標準偏差
 N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 として、その SD を σ として求めた正規分布である。曲線 b は、 N が 20 の場合に $t = 2.093$ であるため、 $U_{95\%} (= 2\sigma)$ が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ として描いた正規分布である。なお、図中の横軸は SD の倍数 k を目盛りとした。

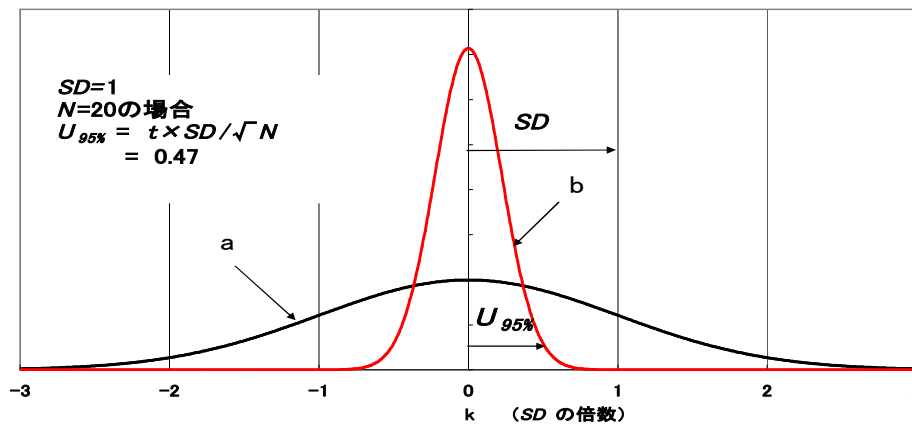


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

この図における $U_{95\%}$ の分布は、共同実験における平均値（認証値）の不確かさの分布であるので、この標準物質のユーザーがそれを分析した場合にその結果がこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。