

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

認 証 書 改 訂 第 1 版

Certified Reference Material
JSAC 0512

焼却炉ばいじん認証標準物質
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含有率を認証した焼却ばいじん標準物質である。これは、ダイオキシン類を含んだばいじん（木くずを主とするごみ焼却炉の燃焼室直下に堆積したボトムアッシュ）である。含有率認証成分は、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異性体、② PCDDs及びPCDFsの同族体10種、並びに③ ダイオキシン様(よう)PCBs(DL-PCBs)12異性体[IUPAC No. 81, 77, 126, 169,105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189]で、その認証値を表1に示した。

本標準物質は、粉体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も併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較して妥当であるかどうかを判断するのに有用である。本標準物質は106 µm篩目通過の粉体であり、荷姿は60 g入り褐色ガラス瓶で、瓶はプラスチックフィルムでシールされ、箱に収納されている。

使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、汚染を防ぐため金属製のへら・スプーンなどを用い、プラスチックやその他有機材料製のものを用いない。
2. 容器中に残量があるときは容器の口を開けたまま放置せず、直ちに栓をする。
3. 標準物質を取り出した後の秤量・化学処理等の操作は、直ちに開始しなければならない。また、容器から取り出して、いったん薬包紙上や他の容器に移した標準物質は元の容器中に戻してはならない。
4. 本物質の含水率は約1.4% (105°C、2時間乾燥)である。含水率を確認したいときは、別途本物質を取り、上記の条件で求める。乾燥したものはダイオキシン類の分析に用いてはならない。
5. 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。
6. 本標準物質は、ダイオキシン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ン類を含有しているため、取り扱いに注意する。

保管上の注意及び認証値の安定性

標準物質は冷暗所に保管する。取扱い中に生じ得る、容器外部に起因する汚染を防ぐためには、容器を箱あるいはプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。

安定性又は有効期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、今後定期的に安定性試験を実施し、結果が得られ次第、本会会誌・ホームページ等で報告する。

表1 ダイオキシン類の認証値 (成分含有率)

(1) PCDDs、PCDFs

| | 成分名 | 注1) 認証値±不確かさ | 所間標準 偏差 注2) (SD) | 採用 データ数 (N) | 参 考 | | | |
|---------------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|---|--|
| | | pg/g | pg/g | | 毒性等価注4) 係数(TEF) | 毒性当量注4) (TEQ) pg/g | | |
| P C D D 異 性 体 | 2,3,7,8-TeCDD | 11.11 ± 0.67 | 1.54 | 23 | 1 | 11.11 ± 0.67 | | |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | 29.3 ± 1.5 | 3.4 | 23 | 1 | 29.3 ± 1.5 | | |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 25.7 ± 1.5 | 3.5 | 23 | 0.1 | 2.57 ± 0.15 | | |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 28.4 ± 1.6 | 3.6 | 22 | 0.1 | 2.84 ± 0.16 | | |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 33.3 ± 1.9 | 4.3 | 22 | 0.1 | 3.33 ± 0.19 | | |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 251 ± 17 | 38 | 22 | 0.01 | 2.51 ± 0.17 | | |
| | OCDD | 1325 ± 76 | 167 | 21 | 0.0003 | 0.398 ± 0.023 | | |
| P C D F 異 性 体 | 2,3,7,8-TeCDF | 99.0 ± 5.0 注5) | 11 | 23 | 0.1 | 9.90 ± 0.50 | | |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | 84 ± 19 注3) | 12 | 4 | 0.03 | 2.52 ± 0.56 注3) | | |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | 76.0 ± 4.8 注5) | 11 | 22 | 0.3 | 22.8 ± 1.5 | | |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 101 ± 27 注3) | 17 | 4 | 0.1 | 10.1 ± 2.7 注3) | | |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 108.4 ± 5.3 注5) | 12 | 23 | 0.1 | 10.84 ± 0.53 | | |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 8.76 ± 0.73 注5) | 1.6 | 22 | 0.1 | 0.876 ± 0.072 | | |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 80.4 ± 4.9 注5) | 11 | 23 | 0.1 | 8.04 ± 0.49 | | |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 621 ± 40 注5) | 92 | 23 | 0.01 | 6.21 ± 0.40 | | |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 56.1 ± 3.4 | 7.6 | 22 | 0.01 | 0.561 ± 0.034 | | |
| | OCDF | 805 ± 53 | 117 | 21 | 0.0003 | 0.241 ± 0.016 | | |
| <i>TEQ</i> 合計 | | | | | 124.2 ± 7.8 pg/g | | | |
| <i>SD</i> | | | | | 16.6 pg/g | | | |
| P C D D 同 族 体 | TeCDDs | 289 ± 17 | 40 | 23 | / | | | |
| | PeCDDs | 266 ± 15 | 35 | 23 | | | | |
| | HxCDDs | 340 ± 21 | 49 | 23 | | | | |
| | HpCDDs | 470 ± 32 | 71 | 21 | | | | |
| | OCDD | 1325 ± 76 | 167 | 21 | | | | |
| | 合計(PCDDs) | 2680 ± 150 | 380 | | | | | |
| P C D F 同 族 体 | TeCDFs | 2140 ± 120 | 260 | 23 | | | / | |
| | PeCDFs | 1269 ± 72 | 167 | 23 | | | | |
| | HxCDFs | 994 ± 51 | 119 | 23 | | | | |
| | HpCDFs | 910 ± 66 | 152 | 23 | | | | |
| | OCDF | 805 ± 53 | 117 | 21 | | | | |
| | 合計(PCDFs) | 6110 ± 330 | 730 | | | | | |
| PCDDs+PCDFs | | 8670 ± 460 | 1170 | | / | | | |

表1 の続き ダイオキシン類の認証値 (成分含有率)

(2) DL-PCBs

| 成分名 (括弧内数値：IUPAC No.) | 認証値±不確かさ ^{注1)} pg/g | 所間標準 偏差 ^{注2)} (SD) pg/g | 採用 データ数 (N) | 参考 | |
|-----------------------------|---------------------------------|---|-------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| | | | | 毒性等価 ^{注4)} 係数(TEF) | 毒性当量 ^{注4)} (TEQ) pg/g |
| 3,4,4',5-TeCB (81) | 9.34 ± 0.55 | 1.23 | 22 | 0.0003 | (2.80 ± 0.16) × 10 ⁻³ |
| 3,3',4,4'-TeCB (77) | 65.0 ± 3.1 | 6.9 | 21 | 0.0001 | 0.0065 ± 0.00031 |
| 3,3',4,4',5-PeCB (126) | 27.3 ± 1.4 | 3.1 | 22 | 0.1 | 2.73 ± 0.14 |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB (169) | 7.16 ± 0.37 | 0.82 | 22 | 0.03 | 0.215 ± 0.011 |
| 2',3,4,4',5-PeCB (123) | 4.31 ± 0.20 | 0.45 | 20 | 0.00003 | (1.293 ± 0.060) × 10 ⁻⁴ |
| 2,3',4,4',5-PeCB (118) | 55.0 ± 1.7 | 3.5 | 20 | 0.00003 | (1.649 ± 0.050) × 10 ⁻³ |
| 2,3,3',4,4'-PeCB (105) | 34.7 ± 1.4 | 3.0 | 21 | 0.00003 | (1.042 ± 0.041) × 10 ⁻³ |
| 2,3,4,4',5-PeCB (114) | 3.30 ± 0.19 | 0.40 | 20 | 0.00003 | (0.991 ± 0.057) × 10 ⁻⁴ |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB (167) | 9.14 ± 0.35 | 0.78 | 21 | 0.00003 | (2.74 ± 0.11) × 10 ⁻⁴ |
| 2,3,3',4,4',5-HxCB (156) | 21.57 ± 0.83 | 1.76 | 20 | 0.00003 | (6.47 ± 0.25) × 10 ⁻⁴ |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (157) | 8.43 ± 0.32 | 0.71 | 21 | 0.00003 | (2.529 ± 0.096) × 10 ⁻⁴ |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189) | 8.35 ± 0.56 | 1.23 | 21 | 0.00003 | (2.51 ± 0.17) × 10 ⁻⁴ |
| | | | | TEQ合計 | 2.96 ± 0.15 pg/g |
| | | | | SD | 0.33 pg/g |

(3) 合計

| | | |
|---------|-------|------------------|
| ダイオキシン類 | TEQ合計 | 127.1 ± 7.3 pg/g |
| | SD | 16.8 pg/g |

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、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$ 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所のみによる値である (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1)}を参照)。

注4) ダイオキシン類対策特別措置法施行規則の毒性等価係数 (TEF) 改正 (平成20年4月1日施行) に伴ってダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん認証標準物質の毒性当量 (TEQ) 及びその不確かさを改訂した。改訂箇所を赤字で表示。

注5) TEQ 改訂時に認証値、不確かさ、桁数などを再確認したところ、一部認証値及び不確かさに誤りが判明したので訂正を行った。訂正箇所を赤字で表示。(改訂日: 2008年6月30日)

標準物質の調製方法及び均質性の確認

標準物質の原料のばいじんは、ある中小都市近郊の廃木材を主とするごみ焼却炉の燃焼室直下に堆積したボトムアッシュでその約60 kgを採取した。これを振動篩機にかけ106 µm目通過分を採取し、篩目に残った分はアルミナボールミルで粉碎して再び篩い機にかけた。これを繰り返して、106 µm 通過分を集めた。収量は約45 kgであった。これを攪拌翼型混合器に移し、60 rpmで1時間混合して均質化をはかった。

混合品を60 gずつ700本のガラス瓶に充填し、充填中に等間隔にその5本を均質性試験用に抜き取った。この5本の位置は、直径450 mmの攪拌槽中に深さ300 mmとなっている精製ばいじん層についてかたよりのないよう配慮した。これら5本の試料についてそれぞれの1本の内容を2分し、計10個の均質性確認試験用試料とした。それぞれについて粒径分布の測定、いくつかの金属成分の

含有量の分析、強熱減量及び含水率の測定を行ったところ、各試料の粒径分布パターンはよく近似し、また、金属元素分析値、強熱減量及び含水率の相対標準偏差は最大で 2.3 % であり、かつこれらの分析・測定値の分散分析では分散比が F 境界値よりかなり低く、この混合品の均質性は良好であることを確認した。なお、ダイオキシンそのものの分析は不確かさが大きいいため均質性試験には採用しなかった。

認証値の決定方法

本標準物質のダイオキシン類の濃度認証値は別記の 23 の試験機関による共同実験結果を統計的に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、配布した分析方法マニュアルに従って含有濃度 (pg/g) を求めた。方法の概要は以下の通りである。

1. 試料の前処理及び分析

- (1) 試料の秤りとり。
- (2) 酸分解： 塩酸による試料の分解。
- (3) 抽出： ソクスレー抽出器によるトルエン抽出、次いでジクロロメタン液-液抽出。
- (4) クリーン・アップ： 多層シリカゲルカラムに通し、ヘキサン溶出。
- (5) 分画： アルミナカラムに通し、ジクロロメタン/ヘキサンの混合溶媒で混合比変化によダイオキシン部、PCB 部の分画。
- (6) 分析： キャピラリーカラムを用いる高分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC-HRMS) による分析。

なお、上記の手順詳細は、試料の酸分解の部分は標準物質開発委員会で追加したもので、抽出・クリーンアップ以降は、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル（平成 12 年 3 月、環境庁水質保全局水質管理課）、及び JIS K 0312-1999 [工場用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法] に準拠したものである。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2003 年 6 月から 7 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 22 試験機関の測定値についてロバスト法 z 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除却した。その後、通常の統計手法によって平均値、95%信頼限界 ($U_{95\%}$ 、不確かさ)、 SD 求めて表 1 に示す認証値とした。但し、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、これらの成分のピークに重なる成分を分離できるカラムを使用した 4 試験機関の値のみを使用して認証値を決定した^{注)}。

注) : SP-2331 及び CP-Sil88 のカラムでは、1,2,3,7,8-PeCDF の測定においてそのピークと干渉成分 1,2,3,4,8-PeCDF のピークとが完全に重なる。また、1,2,3,4,7,8-PeCDF の測定においてそのピークと干渉成分 1,2,3,4,7,9-PeCDF のピークとが完全に重なる。このため、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,7,8-PeCDF の定量値は過大になる可能性がある。これに対し、BPX-DXN、DB-5MS カラムを用いれば上記の干渉成分を分離できる。今回の認証共同実験に参加した 23 試験機関のうち 18 試験機関が SP-2331 及び CP-Sil88 のカラムを使用し、4 試験機関が BPX-DXN、DB-5MS カラムを用いた。それらのピークについての平均値±不確かさは次のようであった。

(単位 : pg/g)

| 対象ピーク | ピークが重なる場合 (SP-2331、CP-Sil88) | ピークを分離した場合 (BPX-DXN、DB-5MS) |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 116 ± 8 | 84 ± 19 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 111 ± 6 | 101 ± 27 |

以上よりカラムによる差は有意であるのでこの分離した場合の値を認証値とした。ラボにおいて認証値と比較する場合にはこの点の考慮が望まれる。

(上記のピーク分離に関する詳細は開発成果報告書^{文献1})を参照)。

認証日付 2004年10月25日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・ 株式会社 アクトリサーチ 環境事業部
- ・ イビデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- ・ 株式会社 荏原総合研究所 分析事業部
- ・ 財団法人 化学物質評価研究機構 環境技術部
- ・ 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 九州テクノロジー 環境分析課
- ・ 鋼管計測株式会社 分析センター (現: JFE テクノロジー株式会社)
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ 株式会社 島津テクノロジー 研究開発センター
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 近畿支所化学技術課
- ・ 中外テクノス株式会社 環境技術センター
- ・ 株式会社 東海分析化学研究所 技術部
- ・ 東電環境エンジニアリング株式会社 環境技術センター
- ・ 株式会社 東レリサーチセンター 有機構造化学研究部
- ・ 東和科学株式会社 環境計測部
- ・ 株式会社 永山環境科学研究所
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノロジー 関西事業所
- ・ 財団法人 日本食品分析センター 多摩研究所
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 千葉分析試験所
- ・ ノーステクノロジー株式会社
- ・ 株式会社 ユニチカ 環境技術センター

以上 23 試験機関

生産及び頒布機関 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)

認証責任者 社団法人 日本分析化学会
分析信頼性委員会
委員長 高田 芳矩

作業委員会：ダイオキシン類分析用ばいじん認証標準物質作製委員会

| | 氏名 | 所属 |
|-------|--------|--------------------------|
| 委員長 | 飯田 芳男 | 成蹊大学 |
| 委員 | 村山 真理子 | (独) 製品評価技術基盤機構 標準物質課 |
| 委員 | 鎗田 孝 | (独) 産業技術総合研究所 計量標準センター |
| 委員 | 浅田 正三 | (財) 日本品質保証機構 総合環境管理部門 |
| 委員 | 松本 保輔 | (財) 化学物質評価研究機構 環境技術部 |
| 委員 | 井垣 浩侑 | 元 (株)東レリサーチセンター |
| 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 | 国土環境(株) 環境創造研究所 |
| 委員 | 橋場 常雄 | (株) 環境管理センター 分析センター |
| 委員 | 鶴田 暁 | 環境テクノス(株) |
| 委員 | 高菅 卓三 | (株) 島津テクノリサーチ 分析本部 |
| 委員 | 小野 昭紘 | (社) 日本分析化学会 |
| オブザーバ | 酒井 博 | (独) 製品評価技術基盤機構 近畿支所 |
| 事務局 | 柿田 和俊 | (社) 日本分析化学会 |
| 事務局 | 坂田 衛 | (社) 日本分析化学会 |

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(株)：株式会社、(社)：社団法人

文献

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書「ダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん認証標準物質 JSAC 0511、JSAC 0512」2005年7月 社団法人 日本分析化学会

この標準物質は、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、独立行政法人 製品評価技術基盤機構とともに共同で開発したものである。

但し、当該委託費には、認証した標準物質の保管・頒布等に要する費用（管理費を含む）は含まれない。

問合せ先

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

発行日：2005年6月8日 第1版

改訂日：2008年6月30日 改訂 第1版

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機関の測定値（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 : t 分布表による

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験機関数

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、その SD を σ とし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。

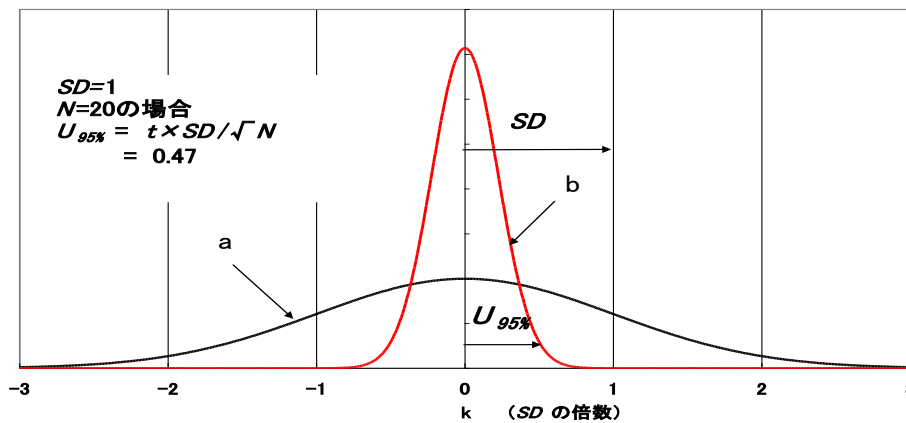


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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、試験機関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。

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

しかしながら、試験機関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。