

*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 0311

## 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含有率を認証した排水標準物質である。その含有率認証成分は、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 ) のうち 2,3,7,8-TeCDD を除く 16 異性体、PCDDs 及び PCDFs の同族体 10 種、並びに ダイオキシン様(よう)PCBs ( DL-PCBs ) 12 異性体のうち 6 異性体 [ IUPAC No. 126, 169, 156, 157, 167, 189 ] で、それらの認証値を表 1 に示した。

本標準物質は、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。本標準物質の荷姿は 3 L 入り褐色ガラス瓶 2 本 1 組で、瓶は紙函に梱包されている。

**使用上の注意**

1. 標準物質を容器から取り出すときは、大気からの汚染、あるいは受器からの汚染がないように注意する。
2. 本標準物質は一瓶の内容物の全量を 1 回の分析で使い切ることとし、容器中に残してはならない。また、標準物質を取り出した後の瓶の内壁、キャップ内側も JIS K 0312<sup>1)</sup> 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し、洗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、ダイオキシン類対策特別措置法・化学物質管理促進法 ( PRTR 法 ) におけるダイオキシン類及び化審法・労働安全衛生法における硝酸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**

本標準物質は約 5 又はそれ以下で冷蔵保管を行う。本標準物質と同様な条件で採取、調製した試料を用いて実施した 22 ヶ月にわたる安定性試験結果では、認証値の不確かさの範囲内で安定であることが確認された。詳細は開発成果報告書<sup>2)</sup>を参照。

安定性又は有効期限については、5 又はそれ以下で冷蔵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	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 注6) 係数(TEF)	毒性当量 注6) (TEQ) pg / L
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	- 注3)	-	-	1	-
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.542 ± 0.039	0.088	22	1	0.542 ± 0.039
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.234 ± 0.074	0.171	23	0.1	0.1234 ± 0.0074
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.62 ± 0.16	0.36	23	0.1	0.262 ± 0.016
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.96 ± 0.10	0.24	24	0.1	0.196 ± 0.010
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	20.58 ± 0.97	2.13	21	0.01	0.2058 ± 0.0097
	OCDD	39.5 ± 2.3	5.4	23	0.0003	0.01185 ± 0.00070
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	0.663 ± 0.076	0.181	24	0.1	0.0663 ± 0.0076
	1,2,3,7,8-PeCDF	1.60 ± 0.10 注4)	0.17	15	0.03	0.0479 ± 0.0030
	2,3,4,7,8-PeCDF	8.70 ± 0.25	0.57	22	0.3	2.610 ± 0.076
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.41 ± 0.65 注4)	1.17	15	0.1	0.841 ± 0.065
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	12.27 ± 0.43	0.99	23	0.1	1.227 ± 0.043
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.99 ± 0.12	0.28	24	0.1	0.199 ± 0.012
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	45.4 ± 1.7	4.2	24	0.1	4.54 ± 0.17
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	60.7 ± 3.0	7.1	24	0.01	0.607 ± 0.030
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	20.07 ± 0.91	2.17	24	0.01	0.2007 ± 0.0091
OCDF	83.3 ± 4.4	10.1	23	0.0003	0.0250 ± 0.0013	
<i>TEQ</i> 合計					11.75 ± 0.43 pg / L	
<i>SD</i>					1.00 pg / L	
P C D D 同 族 体	TeCDDs	2.72 ± 0.49	1.07	21	/	
	PeCDDs	7.40 ± 0.44	0.90	19		
	HxCDDs	26.2 ± 1.4	3.3	22		
	HpCDDs	38.9 ± 1.8	4.0	21		
	OCDD	39.5 ± 2.3	5.4	23		
	合計 (PCDDs)	114.7 ± 6.0	13.5			
P C D F 同 族 体	TeCDFs	129.7 ± 4.7	10.3	21		
	PeCDFs	143.6 ± 2.6	5.4	20		
	HxCDFs	197.1 ± 6.7	15.1	22		
	HpCDFs	159.3 ± 7.7	17.4	22		
	OCDF	83.3 ± 4.4	10.1	23		
	合計 (PCDFs)	713 ± 22	49			
PCDDs + PCDFs		828 ± 26	59			

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/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 注6) 係数(TEF)	毒性当量注6) (TEQ) pg/L
3,4,4',5'-TeCB (81)	- 注3)	-	-	0.0003	-
3,3',4,4'-TeCB (77)	(2.6) 注5) (1.2) 注5)	(1.5) (0.3)	14 9	0.0001 0.0001	(0.00026) (0.00012)
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	2.87 ± 0.22	0.51	23	0.1	0.287 ± 0.022
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	2.60 ± 0.17	0.38	21	0.03	0.0780 ± 0.0052
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	- 注3)	-	-	0.00003	-
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	(8.0) 注5) (5.1) 注5)	(3.7) (5.8)	13 9	0.00003 0.00003	(0.00021) (0.00014)
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	(3.6) 注5) (2.6) 注5)	(1.4) (2.6)	13 9	0.00003 0.00003	(0.00011) (0.00008)
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	- 注3)	-	-	0.00003	-
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0.89 ± 0.17	0.39	22	0.00003	(2.67 ± 0.51) × 10 <sup>-5</sup>
2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	2.57 ± 0.25	0.55	21	0.00003	(7.72 ± 0.75) × 10 <sup>-5</sup>
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	1.76 ± 0.13	0.30	22	0.00003	(5.27 ± 0.40) × 10 <sup>-5</sup>
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	4.86 ± 0.33	0.79	24	0.00003	(1.46 ± 0.10) × 10 <sup>-4</sup>
TEQ 合計				0.366 ± 0.028 pg/L	
SD				0.065 pg/L	

## (3) 合 計

ダイオキシン類	TEQ 合計	12.11 ± 0.54 pg/L
	SD	1.14 pg/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、 $(t \times SD) \div N$  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) 測定値が試験機関の平均的な検出下限より低値であったため、記載せず。共同実験における定量値は開発成果報告書<sup>2)</sup>を参照。

注4) この認証値は、干渉成分を分離可能なカラムを使用した試験機関のみによる値である (詳細は本認証書 認証値の決定方法の項及び開発成果報告書<sup>2)</sup>を参照)。

注5) 固相抽出法による値と液-液抽出法による値とに差があり、不確かさも大きいため、両者の値を参考値として並列記載した。上段が固相抽出による値、下段が液-液抽出による値。

注6) 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排水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。

認証値及び所間標準偏差値における括弧内の数値は参考値を表す。

## 標準物質の調製方法及び均質性の確認

本標準物質の原料の排水は、一般廃棄物埋立場からの浸出水の水処理施設における浄化プロセス途中から採取した排水約 2 t をタンクにとり、静置後水面上部からポンプで褐色ガラス瓶(3 L)に採取した。均質性を確保するために 300 本の瓶を並べ瓶容量の 1/10 ずつ採取を繰り返し、それぞれ 3 L を採取した。なお、各瓶内の排水に硝酸を添加し最終的に 0.05 mol/L となるように調製した。300 本の瓶は 4 に設定した保冷庫に保管した。

300 本の瓶からランダムに選定した 6 本についてダイオキシン類の分析を行い、均質性を調べた。その結果、ダイオキシン類の TEQ 合計 (PCDDs、PCDFs、DL-PCBs) の変動係数は約 8 % であり、これまで実施してきたばいじんなど各種ダイオキシン類分析用標準物質の調製の経過から判断し、本標準物質は均質であると判断した(詳細は、開発成果報告書<sup>2)</sup>を参照)。

## 認証値の決定方法

本標準物質のダイオキシン類含有率の認証値は、排水中のダイオキシン類分析方法 JIS K 0312<sup>文献 1)</sup>に従い、26 試験機関が参加する共同実験を実施し、分析結果を統計的に処理して各成分の含有率 (pg/L) を求めて得たものである。認証値決定までの概要は以下の通りである。

### 1. 試料の前処理方法及び分析方法

JIS K 0312 に従った。

### 2. 試験の実施

共同実験は 2004 年 10 月から 12 月の間に行った。

### 3. 測定値の評価と認証値の決定

報告された 26 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、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。上記で認証から除かれた 7 成分は、測定は行ったがその結果が検出限界以下、もしくは平均値の不確かさが当該平均値の 20 % 以上となったもので、そのうち検出限界以下の 4 成分は空欄とし、3 成分については認証値とせず参考値として( )で表示した。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、それぞれの干渉成分との重なりを分離できるカラムの使用により分析値及びその不確かさに良好な結果が得られたので<sup>2)</sup>、そのカラムを使用した 15 試験機関の値を使用して認証値を決定した。なお、分析機関において認証値と比較する場合には、この部分の分離に用いたカラムについて注意する必要がある。

## 認証日付

2005 年 3 月 11 日

## 認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・ 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 エスピーシーテクノ九州 環境分析部
- ・ エヌエス環境株式会社 東北支社
- ・ 財団法人 化学物質評価研究機構 東京事業所
- ・ 株式会社 環境管理研究所 特定分析課
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター

- ・ 財団法人 関西環境管理技術センター 環境化学部
- ・ 栗田工業株式会社 技術開発センター
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 研究開発センター
- ・ 株式会社 神鋼環境ソリューション 環境分析センター
- ・ 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
- ・ 株式会社 ダイア分析センター 環境技術部
- ・ 株式会社 タツタ環境分析センター 第2技術部
- ・ 中外テクノス株式会社 関東環境技術センター
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 高機能分析センター
- ・ 東和科学株式会社 環境計測部
- ・ 財団法人 新潟県環境衛生研究所 先端技術センター
- ・ 社団法人 新潟県環境衛生中央研究所
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 財団法人 日本食品分析センター 環境分析1課
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 関東環境試験所
- ・ 株式会社 日吉 技術部
- ・ 三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター

以上 26 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** 株式会社 環境総合テクノス (大阪府交野市東倉治3丁目1)

**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・排水標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	村山 真理子	(独)製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター
委員	鎗田 孝	(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 総合環境部門
委員	松本 保輔	(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(現 いであ(株))
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	高田 芳矩	(財)日本分析センター
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
アドバイザー	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

## 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及びコプラナーPCBの測定方法、JIS K 0311 1999
- 2) 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排水認証標準物質 JSAC 0311」  
2006年9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存・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：2006年9月8日

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 として、その  $SD$ を  $U_{95\%}$  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、 $U_{95\%} (= 2.093)$  が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$  の 1/2 を  $SD$  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。

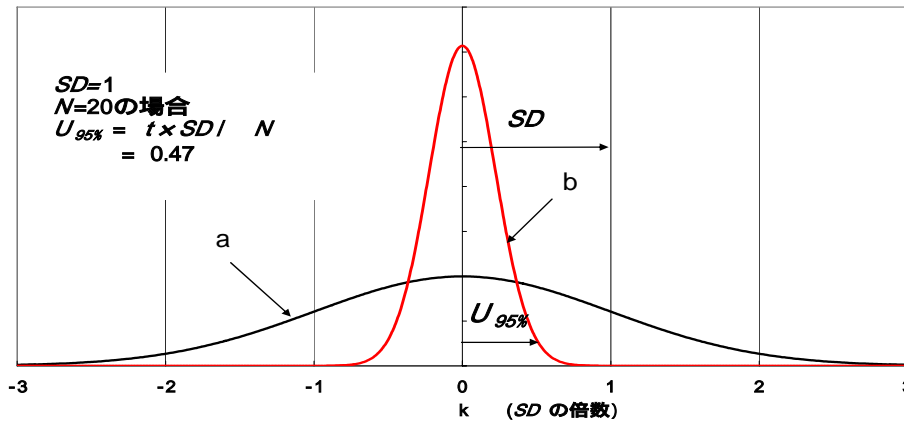


図  $SD$  と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差として描いた正規分布

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。