

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 0321-3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し、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

本標準物質のダイオキシン類の濃度の認証値は、67 試験機関による技能試験結果を統計処理して得られたものである。すなわち、分析対象成分を表 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。認証値決定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. 技能試験の実施期間

技能試験は 2016 年 6 月から 9 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 67 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 以上となるデータと分析法に問題があると委員会で判定された値を棄却した。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。

なお、1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF 及び 2,3,4,6,7,8-HxCDF については、キャピラリーカラムの分離特性について検証し、干渉成分を分離できるカラムを用いるか、又は別のカラムで干渉成分の濃度を評価して差引くことにより求めたデータをもとに、認証値を決定した (詳細は技能試験報告書 ^{文献 2)} 及び開発成果報告書 ^{文献 3)} を参照)。

計量トレーサビリティ

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が行われた規格

JIS K 0312 文献¹⁾に従って分析した値に基づいており、ISO/IEC Guide 99 2.41 項に述べられた「測定方法のトレーサビリティ」が成立している。また、参加 67 試験機関全てが MLAP (特定計量証明事業者認定制度) の認定事業者であり、測定結果を計量参照に関連付けることができる能力を有している。

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 ^{注4)} (TEF)	毒性当量 ^{注4)} (TEQ) ± 不確かさ ^{注1)} pgTEQ / L		
P C D D	2,3,7,8-TeCDD	1.069 ± 0.038	0.150	62	1	1.069±0.038		
	1,2,3,7,8-PeCDD	5.77 ± 0.13	0.51	60	1	5.77 ±0.13		
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.51 ± 0.14	0.53	61	0.1	0.551 ±0.014		
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	11.71 ± 0.21	0.82	61	0.1	1.171 ±0.021		
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.28 ± 0.19	0.76	62	0.1	0.828 ±0.019		
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	64.9 ± 1.1	4.2	61	0.01	0.649 ±0.011		
	OCDD	113.3 ± 2.5	9.7	60	0.0003	0.03398±0.00075		
P C D F	2,3,7,8-TeCDF	9.28 ± 0.21	0.82	62	0.1	0.928 ±0.021		
	1,2,3,7,8-PeCDF	15.17 ± 0.38 ^{注3)}	1.27	45	0.03	0.455 ±0.011		
	2,3,4,7,8-PeCDF	31.06 ± 0.67	2.64	62	0.3	9.32 ±0.20		
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	39.88 ± 0.86 ^{注3)}	2.94	47	0.1	3.988 ±0.086		
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	39.06 ± 0.78	3.08	62	0.1	3.906 ±0.078		
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.31 ± 0.10	0.38	61	0.1	0.231 ±0.010		
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	61.3 ± 1.2 ^{注3)}	4.5	55	0.1	6.13 ±0.12		
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	210.6 ± 5.0	19.5	61	0.01	2.106 ±0.050		
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	22.10 ± 0.49	1.92	61	0.01	0.2210 ±0.0049		
	OCDF	195.4 ± 3.7	14.5	60	0.0003	0.0586±0.0011		
					Total	37.42 ± 0.65 pgTEQ / L		
					SD	2.57 pg / L		
P C D D	TeCDDs	142.0 ± 2.8	14.7	62	/			
	PeCDDs	151.1 ± 2.7	12.0	62				
	HxCDDs	149.1 ± 2.1	9.4	60				
	HpCDDs	130.1 ± 2.4	9.1	62				
	OCDD	113.3 ± 2.3	9.7	60				
	Total PCDDs	685.6 ± 9.2	46.3					
P C D F	TeCDFs	477 ± 10	48	62			/	
	PeCDFs	476.3 ± 6.1	28.4	59				
	HxCDFs	439.1 ± 8.8	30.7	62				
	HpCDFs	314.4 ± 6.3	28.8	62				
	OCDF	195.4 ± 3.1	14.5	60				
	Total PCDFs	1902 ± 21	118					
Total (PCDDs+PCDFs)		2588 ± 31	158		/			

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.)	注1) 認証値±不確かさ 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 注4) (TEF)	毒性当量 注4) (TEQ) ± 不確かさ注1) pgTEQ / L
3,4,4',5'-TeCB (81)	11.42 ± 0.26	1.16	64	0.0003	(3.427 ± 0.079) × 10 ⁻³
3,3',4,4'-TeCB (77)	60.9 ± 1.3	5.9	64	0.0001	(6.09 ± 0.13) × 10 ⁻³
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	60.0 ± 1.6	6.5	64	0.1	6.00 ± 0.16
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	19.88 ± 0.50	1.99	63	0.03	(5.96 ± 0.15) × 10 ⁻¹
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	4.24 ± 0.12	0.52	62	0.00003	(1.273 ± 0.036) × 10 ⁻⁴
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	25.1 ± 1.1	4.4	62	0.00003	(7.52 ± 0.34) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	28.17 ± 0.74	3.05	63	0.00003	(8.45 ± 0.22) × 10 ⁻⁴
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	6.18 ± 0.16	0.71	63	0.00003	(1.854 ± 0.049) × 10 ⁻⁴
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	11.53 ± 0.32	1.42	63	0.00003	(3.46 ± 0.10) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	33.42 ± 0.62	2.74	61	0.00003	(10.03 ± 0.19) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	15.90 ± 0.38	1.59	63	0.00003	(4.77 ± 0.11) × 10 ⁻⁴
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	28.09 ± 0.70	2.62	64	0.00003	(8.43 ± 0.21) × 10 ⁻⁴
				Total	6.61 ± 0.17 pgTEQ / L
				SD	0.69 pgTEQ / L

(3) 合計

Total ダイオキシン類	Total	44.03 ± 0.82 pgTEQ / L
	SD	3.45 pgTEQ / L

注1) 不確かさは技能試験(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除いて定量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。日本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に報告する。

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、3 L 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。篩いを通過した懸濁液全てをステンレス鋼製タンク (36 L) に移し入れ、飲料水を加えて液量を 30 L 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) 300 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。均質性は、300 本の瓶から 10 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、亜鉛の分析により確認した (詳細は技能試験報告書 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無いように注意する。
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する。また、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) に従ってヘキサソルボン洗浄水、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、容器内に標準物質を残さないようにする。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、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 2016 年 12 月 9 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)

技能試験に参加した試験機関 67 試験所

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 上本 道久

ダイオキシン類分析技能試験実行・標準物質作製 合同委員会 名簿

	氏名	所 属
委員長 (技能試験)	浅田 正三	元 (独)製品評価技術基盤機構 認定センター
委員長 (標準物質)	松村 徹	いであ(株)
委 員	井垣 浩侑	元 (株)東レ
委 員	高菅 卓三	(株)島津テクノリサーチ
委 員	神野 亮太	環境テクノス(株)
事務局	小島 勇夫	(公社)日本分析化学会
事務局	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(公社)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) 公益社団法人 日本分析化学会 技能試験報告書 : 第 18 回ダイオキシン類分析 (模擬排水) JSAC / PTP - 51 (2016 年 11 月 25 日)
- 3) 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模擬排水認証標準物質 JSAC 0321-3」 2016 年 12 月 公益社団法人 日本分析化学会

本標準物質の初ロット 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>

2016 年 12 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、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。

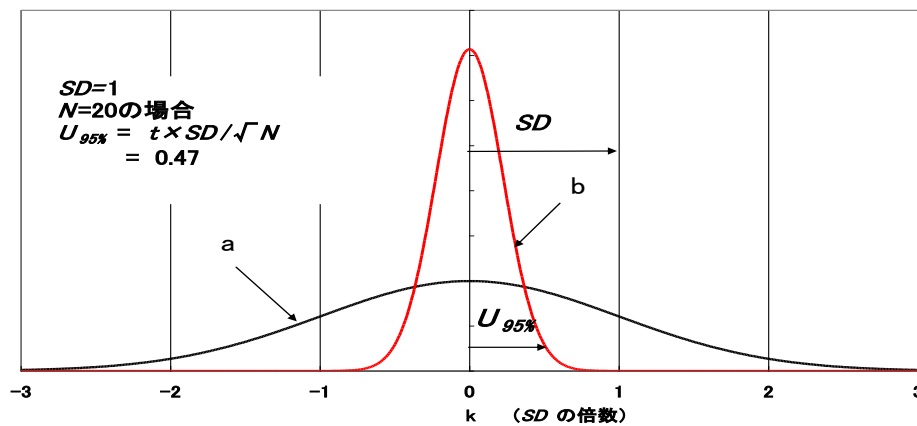


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。