

*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 0502****フライアッシュ認証標準物質
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フライアッシュ標準物質である。これは、ダイオキシン類を含んだ都市ごみ焼却炉飛灰のフライアッシュである。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 50 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でできたものを用いないこと。
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. 本標準物質の含水率は約 0.9 % (105℃で 2 時間乾燥) である。含水率を確認したいときは、別途本標準物質を取り、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. 上記の操作はできれば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 ng / g | 所間標準 偏差 注2) (SD) ng / g | 採用 データ数 (N) | 参 考 | |
|---------------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------------|
| | | | | | 毒性等価 係数注3) (TEF) | 毒性当量 注3) (TEQ) ng / g |
| P C D D 異 性 体 | 2,3,7,8-Te-CDD | 0.0130 ± 0.0017 | 0.0031 | 16 | 1 | 0.0130 ± 0.0017 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.0895 ± 0.0092 | 0.0172 | 16 | 1 | 0.0895 ± 0.0092 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.191 ± 0.016 | 0.029 | 15 | 0.1 | 0.0191 ± 0.0016 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.889 ± 0.068 | 0.123 | 15 | 0.1 | 0.0889 ± 0.0068 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.597 ± 0.032 | 0.058 | 15 | 0.1 | 0.0597 ± 0.0032 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 12.31 ± 0.85 | 1.60 | 16 | 0.01 | 0.1231 ± 0.0085 |
| | OCDD | 27.4 ± 2.0 | 3.7 | 16 | 0.0003 | 0.00821 ± 0.00060 |
| P C D F 異 性 体 | 2,3,7,8,-TeCDF | 0.0722 ± 0.0067 | 0.0121 | 15 | 0.1 | 0.00722 ± 0.00067 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.311 ± 0.024 | 0.043 | 15 | 0.03 | 0.00932 ± 0.00072 |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.355 ± 0.028 | 0.051 | 16 | 0.3 | 0.1064 ± 0.0083 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.637 ± 0.066 | 0.124 | 16 | 0.1 | 0.0637 ± 0.0066 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.687 ± 0.066 | 0.124 | 16 | 0.1 | 0.0687 ± 0.0066 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.103 ± 0.019 | 0.032 | 14 | 0.1 | 0.0103 ± 0.0019 |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 1.359 ± 0.071 | 0.129 | 15 | 0.1 | 0.1359 ± 0.0071 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 4.13 ± 0.39 | 0.73 | 16 | 0.01 | 0.0413 ± 0.0039 |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 1.27 ± 0.10 | 0.20 | 16 | 0.01 | 0.0127 ± 0.0010 |
| | OCDF | 8.65 ± 0.79 | 1.48 | 16 | 0.0003 | (2.60 ± 0.24) × 10 ⁻³ |
| <i>TEQ</i> 合計 | | | | | 0.860 ± 0.057 ng / g | |
| <i>SD</i> | | | | | 0.107 ng / g | |
| P C D D 同 族 体 | TeCDDs | 4.18 ± 0.47 | 0.88 | 16 | / | |
| | PeCDDs | 10.1 ± 1.1 | 2.0 | 16 | | |
| | HxCDDs | 31.2 ± 1.6 | 3.0 | 16 | | |
| | HpCDDs | 23.3 ± 1.4 | 2.5 | 15 | | |
| | OCDD | 27.4 ± 2.0 | 3.7 | 16 | | |
| | 合計(PCDDs) | 95.6 ± 5.6 | 10.5 | | | |
| P C D F 同 族 体 | TeCDFs | 4.68 ± 0.31 | 0.57 | 16 | | |
| | PeCDFs | 6.01 ± 0.46 | 0.86 | 16 | | |
| | HxCDFs | 8.72 ± 0.68 | 1.27 | 16 | | |
| | HpCDFs | 10.19 ± 0.71 | 1.33 | 16 | | |
| | OCDF | 8.65 ± 0.79 | 1.48 | 16 | | |
| | 合計(PCDFs) | 38.3 ± 2.6 | 4.9 | | | |
| PCDDs+PCDFs | | 133.9 ± 7.8 | 14.6 | | | |

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)} ng / g | 所間標準 偏差 ^{注2)} (SD) ng / g | 採用 データ 数 (N) | 参 考 | |
|-----------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------|------------------------------------|--|
| | | | | 毒性等価 係数 ^{注3)} (TEF) | 毒性当量 ^{注3)} (TEQ) ng / g |
| 3,4,4',5'-TeCB (81) | 0.1031 ± 0.0081 | 0.0140 | 14 | 0.0003 | (3.09 ± 0.24) × 10 ⁻⁵ |
| 3,3',4',4'-TeCB (77) | 0.149 ± 0.018 | 0.033 | 16 | 0.0001 | (1.49 ± 0.18) × 10 ⁻⁵ |
| 3,3',4,4',5'-PeCB (126) | 0.161 ± 0.013 | 0.024 | 16 | 0.1 | 0.0161 ± 0.0013 |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB (169) | 0.1100 ± 0.0086 | 0.0155 | 15 | 0.03 | 0.00330 ± 0.00026 |
| 2',3,4,4',5'-PeCB (123) | 0.0235 ± 0.0030 | 0.0057 | 16 | 0.00003 | (0.704 ± 0.091) × 10 ⁻⁶ |
| 2,3',4,4',5'-PeCB (118) | 0.096 ± 0.017 | 0.032 | 16 | 0.00003 | (0.288 ± 0.051) × 10 ⁻⁵ |
| 2,3,3',4,4'-PeCB (105) | 0.115 ± 0.017 | 0.031 | 15 | 0.00003 | (0.345 ± 0.052) × 10 ⁻⁵ |
| 2,3,4,4',5'-PeCB (114) | 0.0481 ± 0.0049 | 0.0089 | 15 | 0.00003 | (0.144 ± 0.015) × 10 ⁻⁵ |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB (167) | 0.0418 ± 0.0050 | 0.0090 | 15 | 0.00003 | (0.125 ± 0.015) × 10 ⁻⁵ |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (156) | 0.1173 ± 0.0073 | 0.0126 | 14 | 0.00003 | (0.352 ± 0.022) × 10 ⁻⁵ |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (157) | 0.0799 ± 0.0086 | 0.0156 | 15 | 0.00003 | (0.240 ± 0.026) × 10 ⁻⁵ |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189) | 0.129 ± 0.011 | 0.021 | 16 | 0.00003 | (0.387 ± 0.033) × 10 ⁻⁵ |
| <i>TEQ</i> 合計 | | | | 0.0195 ± 0.0015 | ng / g |
| <i>SD</i> | | | | 0.0029 | ng / g |

(3) 合計

| | | | |
|---------|---------------|---------------|--------|
| ダイオキシン類 | <i>TEQ</i> 合計 | 0.879 ± 0.060 | ng / g |
| | <i>SD</i> | 0.108 | ng / 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) 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フライアッシュ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。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

標準物質の原料のフライアッシュは、ある中小都市のストーカ式都市ごみ焼却炉(燃焼温度 850℃以上、石灰・活性炭の吹き込みなし)の電気集じん機で得られたものでその約 100 kg を採取した。これを振動篩機にかけ 106 μm 通過分をとった。篩目に残った分はアルミナボールミルで粉碎し、再び篩機にかけた。これを繰り返し、106 μm 通過分を全量集め、V 型混合器でよく攪拌混合して均質化した。混合品から 6 個の試料をとり SiO₂ 及びいくつかの金属成分の含有量の分析を行ったところ、分析値の標準偏差は概略 2 % 以下であり、標準物質の均質性は十分であることが確認された。

認証値の決定方法

本標準物質のダイオキシン類の含有認証値は下記の 18 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率 (ng/g) を求めた。分析方法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

- (1) 含水率測定 最終結果をドライベースで表示するため。乾燥条件 105°C, 2 時間。
- (2) 試料の採取・秤量。
- (3) 酸分解 塩酸による試料表面の分解。
- (4) 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。
- (5) 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。
- (6) 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るダイオキシン部、PCB 部の分画。
- (7) 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、上記の手順詳細は環境庁の環境測定分析精度管理調査実施要領、及び JIS K 0311-1999 [排ガス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。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2000 年 7 月から 10 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 18 試験機関の分析値について、ロバスト法 σ スコアを計算し、その絶対値 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%信頼区間($U_{95\%}$)、 SD を求め、表 1 に示す認証値を決定とした (詳細は開発成果報告書 文献 1) を参照)。

認証日付

2001 年 2 月 28 日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・ 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リサーチ 環境分析部高砂分室
- ・ 川重テクノサービス株式会社 分析技術部
- ・ 株式会社 九州テクノロジーリサーチ 環境分析課
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 株式会社 環境ソルテック
- ・ 鋼管計測株式会社 分析センター環境分析室 (現 JFE テクノリサーチ (株))
- ・ 工技院 資源環境技術総合研究所水質測定研究室
(現 (独) 産業総合技術研究所 資源環境技術総合研究所 水圏環境保全部)
- ・ 株式会社 島津テクノロジーリサーチ 研究開発センター
- ・ 新日本気象海洋(当時。現 国土環境)株式会社 環境創造研究所
- ・ 中外テクノス株式会社 環境事業本部
- ・ 東和科学株式会社 環境計測部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノロジーリサーチ 関西事業所
- ・ 財団法人 日本食品分析センター 多摩研究所環境化学部
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 千葉分析試験所
- ・ 株式会社 ユニチカ 環境技術センター技術部

以上 18 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 二瓶好正

作業委員会 : ダイオキシン類分析用フライアッシュ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 | 浅田 正三 | 財団法人 日本品質保証機構 |
| 委員 | 井垣 浩侑 | 財団法人 東レ科学振興会 |
| 委員 | 石橋 耀一 | 鋼管計測株式会社 (現 JFE テクノリサーチ (株)) |
| 委員 | 田中 弘一 | 株式会社 環境技術研究所 |
| 委員 | 鶴田 暁 | 環境テクノス株式会社 |
| 委員 | 小野 昭紘 | 社団法人 日本分析化学会 |
| 事務局 | 坂田 衛 | 社団法人 日本分析化学会 |

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フライアッシュ認証標準物質 JSAC 0501 JSAC 0502」2001年 3月 社団法人 日本分析化学会

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 : 2001年 7月 11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。

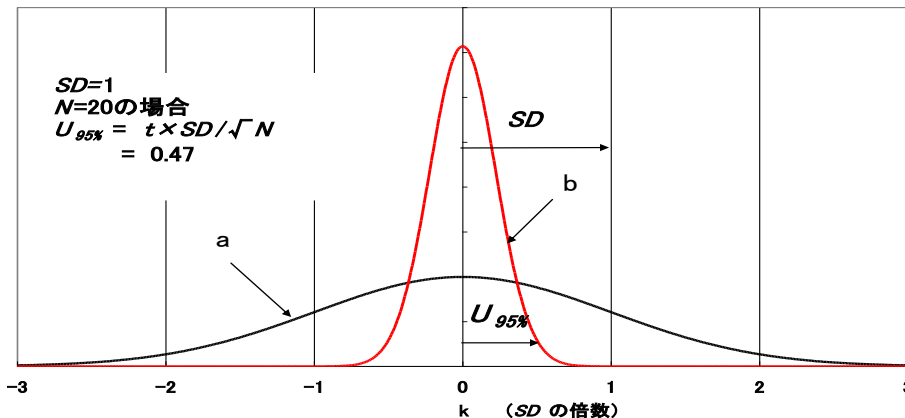


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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が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。