

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 0441

土壌認証標準物質
農薬成分分析用

本標準物質は、土壌中の農薬成分であるシマジン及びディルドリン成分の含有率とシマジンの水溶出濃度を認証したものである。その認証値を不確かさとともに表1に示す。

本標準物質は土壌など粉体試料中のシマジン、ディルドリンの分析にあたり、本標準物質も併行して分析して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ときに有用である。本標準物質の性状は106 μm 篩目通過の粉体であり、その荷姿は60g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ている。

表1 認証値 (成分含有率及び水溶出濃度)

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} ng / g	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) ng / g	採用サンプル数 (N)
シマジン ディルドリン	92 ± 14 76 ± 14	28 29	19 19
シマジン 水溶出濃度	4.96 ± 0.36 μg / L	0.79 μg / L	21

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)。

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に戻してはならない。
4. 本物質の含水率は約9%である。含水率を確認したいときは、別途本物質を取り、105℃で24時間乾燥して求める。乾燥したものは農薬成分の分析に用いてはならない。
5. 上記の操作はでき得ればクリーンルーム内で実施することを推奨する。

6. 本標準物質には、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）第1種特定化学物質に規定されているディルドリン及びPRTR法第1種指定化学物質、水質汚濁防止法に規定されているシマジンが含有しているため、不用意に粉じんを発生させてそれを呼吸器官に吸入したり、廃棄することのないよう取扱いに注意すること。皮膚に付着した場合は速やかに洗浄・除去する。

保管上の注意及び認証値の安定性

標準物質は低温(冷蔵庫)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特性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・ホームページなどで報告する。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

本標準物質の調製方法は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が開発した方法^{文献1} にしたがって実施した。すなわち、原料の土壌は、ある中小都市近郊のゴルフ場向け芝栽培地及び休耕地の土壌で、前者は芝をはぎ取り、それに付着した土壌を、後者は表層から数cmの深さまでのものを採取した。

これを工場に送り、芝にはシマジン製剤を散布したのち土壌をたたき落とした後、畑土壌はそのまま、夾雑物を除去し、5 mm目篩の通過物を取り、広げて室内で放置し、含水率が9%程度になるまで自然乾燥した。次いでアルミナボールミルで粉碎し、振動篩機にかけ106 μm 通過分をとった。篩目に残った分は再びミルに戻して粉碎にかけた。これを繰り返し、106 μm 通過分を全量集め、羽根型混合器で攪拌混合して均質化した。芝生土壌と畑土壌をある割合で混合し、羽根型混合器でよく攪拌混合して均質化した。混合品から4～10個の試料を取り、粒径分布の測定ならびに含水率やいくつかの金属成分の含有量の分析を行ったところ、粒径分布の相似性は良好で、また成分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

本標準物質の認証値は別記の22 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、対象成分はシマジン、ディルドリンとし、配付した共同実験試料について分析方法マニュアル^{文献2,3,4} に従って含有率及び公定法^{文献4} に準拠してシマジンの水溶出濃度を求めた。方法の概要は以下の通りである。

1.分析方法

- (1) 含水率測定 乾燥条件 105℃、24時間。（なお、(2)以下とは別試料で行う）。
- (2) 試料の採取・秤量(10g)。
- (3) アセトン、サロゲート物質を添加。
- (4) 振とう後、ろ過。残さはアセトンで洗浄。
- (5) 減圧濃縮
- (6) 5% NaCl溶液添加、ヘキサン-酢酸エチル混液を加えて振とう。水層もヘキサン-酢酸エチル混液で再抽出。有機溶媒層を合わせる。
- (7) 脱水乾燥・濃縮
- (8) Sep pak カートリッジで分画。ヘキサンでカラムを洗い、(7)をヘキサンに溶かしたものを

流し、ヘキサン/アセトン混液で溶出。ヘキサン:アセトン = 19 : 1の 10 ml 溶出部にディルドリン、ヘキサン:アセトン = 17 : 3の 10ml 溶出部にシマジン。

- (9) 溶出液を脱水乾燥、乾固。
- (10) 乾固物をアセトンで定容。
- (11) 分析 キャピラリーカラムを用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)

2. 溶出試験方法

シマジンの水溶出濃度の測定は、環境庁告示土壤環境基準 付表7^{文献4)}による方法。

3. 共同実験の実施期間

共同実験は2000年12月から翌2001年2月の間に行われた。

4. 分析値の評価と認証値の決定

報告された22 試験機関の分析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以上となる値をはずれ値として棄却した。その後、通常の統計手法によって得た平均値95%信頼区間($U_{95\%}$)およびSD を求め、 $U_{95\%}$ の値が平均値に対して約20%以下のものを認証値とし、不確かさとともに表1に示した。

認証日付 2001年3月6日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

財団法人 化学物質評価研究機構 環境技術部
 株式会社 化学分析コンサルタント
 川鉄テクノロジー株式会社 (現 JFEテクノロジー株式会社)
 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
 環境テクノス株式会社
 財団法人 九州環境管理協会 分析科学部
 株式会社 九州テクノロジー
 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
 財団法人 残留農薬研究所 化学部
 株式会社 島津テクノロジー 環境分析部
 株式会社 住化分析センター 大阪事業所
 株式会社 東海テクノロジー
 株式会社 日曹分析センター 小田原事業所
 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
 日本エコテック株式会社 大阪分析センター
 財団法人 日本食品分析センター 多摩研究所
 社団法人 日本植物防疫協会研究所
 財団法人 日本品質保証機構 環境計画センター
 ノーステクノロジー株式会社
 北興化学株式会社 開発研究所

以上 22 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：農薬成分分析用土壌標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	中村 洋	東京理科大学 薬学部
委員	上路 雅子	独立行政法人農業環境技術研究所 有機化学物質研究グループ
委員	村山真理子	独立行政法人製品評価技術基盤機構 適合性評価センター
委員	小田中 芳次	(財)残留農薬研究所 化学部
委員	永山 敏廣	東京都衛生研究所 食品研究科
委員	鏑田 孝	産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所 計測化学部
委員	石井 實	(株)化学分析コンサルタント 分析第1部
委員	藤川 敬浩	関東化学(株) 試薬事業本部
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	花井 正博	(株)住化分析センター 東京営業所
委員	松本 保輔	(財)化学物質評価研究機構 東京事業所 化学標準部
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
事務局	川戸 則隆	(社)日本分析化学会
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) 新エネルギー・産業技術総合開発機構編：「農薬成分分析用土壌標準物質の製造方法」、
新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業 平成12年度 (社)日本分析化学会
- 2) 環境庁水質保全局編：農薬等の環境残留実体調査分析法 平成12年刊 環境庁(当時)
- 3) 環境庁編：内分泌攪乱化学物質分析法暫定マニュアル 平成10年刊 環境庁(当時)
- 4) 環境庁編：土壌汚染に係る環境基準 付表7 環境庁(当時)

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9月8日

改訂日：2008年7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、 $U_{95\%} (= 2.093 / \sqrt{20})$ 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。

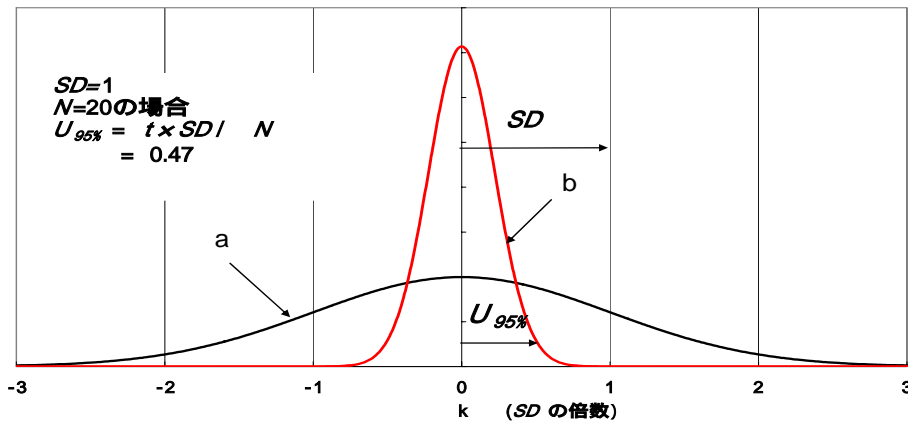


図 SD と $U_{95\%}$ の1/2 を標準偏差として描いた正規分布

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。