

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 0451海域底質認証標準物質
ダイオキシン類及び PCB 同族体分析用

本標準物質は、ダイオキシン類及びPCB 同族体成分の含有率を認証した海域底質標準物質である。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17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 [IUPAC No. 81, 77, 126, 169,105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189] 及び 塩素化化ビフェニル(PCBs)の1塩素, 2塩素, 3塩素, 4塩素, 5塩素, 6塩素, 7塩素, 8塩素, 9塩素並びに10塩素置換体で、その認証値を表 2及び表 3 に示した。

本標準物質は、粉体試料中のダイオキシン類・PCB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、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. 本物質の含水率は約6.3 % (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・PCB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。
また、不用意に標準物質の粉じんを発生させてそれを呼吸器官に吸入することなどのないよう取り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。
6. 本標準物質は、ダイオキシン類対策特別措置法と化学物質管理促進法(PRTR法) におけるダイオキシン類及び労働安全衛生法とPRTR法における塩素化ビフェニル(PCBs) を含有しているため、取り扱いに注意する。
7. この標準物質のマトリックス組成を表1に示す。

表1 海域底質標準物質 JSAC 0451のマトリックス組成

	C	H	N	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
含有率 %	3.09	2.18	0.10	0.50	48.5	13.2	5.31	1.97

上記のように硫黄分が0.5%含まれているので、ソックスレー抽出の際、抽出液に銅粉又は銅チップを入れて硫黄を除去する。

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・ホームページなどで報告する。

表2 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 / 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 係数 ^{注3)} (TEF)	毒性当量 ^{注3)} (TEQ) pg / g	
異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	0.524 ± 0.075	0.169	22	1	0.524 ± 0.075	
	1,2,3,7,8-PeCDD	2.23 ± 0.14	0.34	23	1	2.23 ± 0.14	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.78 ± 0.25	0.57	22	0.1	0.278 ± 0.025	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	5.05 ± 0.33	0.79	24	0.1	0.505 ± 0.033	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5.28 ± 0.32	0.72	22	0.1	0.528 ± 0.032	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	71.6 ± 5.4	13.0	24	0.01	0.716 ± 0.054	
	OCDD	1023 ± 86	204	24	0.0003	0.307 ± 0.026	
	2,3,7,8-TeCDF	8.77 ± 0.30	0.64	20	0.1	0.877 ± 0.030	
	1,2,3,7,8-PeCDF	10.25 ± 0.70	1.58	22	0.03	0.307 ± 0.021	
	2,3,4,7,8-PeCDF	7.66 ± 0.37	0.84	22	0.3	2.30 ± 0.11	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	14.67 ± 0.64	1.47	23	0.1	1.467 ± 0.064	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	9.78 ± 0.54	1.26	23	0.1	0.978 ± 0.054	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.906 ± 0.081	0.183	22	0.1	0.0906 ± 0.0081	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	9.35 ± 0.56	1.29	23	0.1	0.935 ± 0.056	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	48.3 ± 3.6	8.6	24	0.01	0.483 ± 0.036	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	9.77 ± 0.79	1.88	24	0.01	0.0977 ± 0.0079	
	OCDF	104.9 ± 7.5	17.9	24	0.0003	0.0315 ± 0.0023	
	<i>TEQ</i> 合計					12.65 ± 0.45	pg / g
	<i>SD</i>					1.04	pg / g
同 族 体	TeCDDs	230 ± 11	27	24	/		
	PeCDDs	85.5 ± 4.4	10.1	23			
	HxCDDs	143 ± 10	24	24			
	HpCDDs	237 ± 18	44	24			
	OCDD	1023 ± 86	204	24			
	合計 (PCDDs)	1720 ± 120	290	24			
	TeCDFs	171 ± 11	24	20			
	PeCDFs	116.8 ± 7.8	18.0	23			
	HxCDFs	105.6 ± 6.4	14.5	22			
	HpCDFs	97.6 ± 6.9	16.5	24			
	OCDF	104.9 ± 7.5	17.9	24			
合計 (PCDFs)	596 ± 36	81	22				
PCDDs + PCDFs	2310 ± 160	390	24				

表2 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 係数 ^{注3)} (TEF)	毒性当量 ^{注3)} (TEQ) pg / g
3,4,4',5'-TeCB(81)	23.1 ± 1.0	2.2	22	0.0003	(6.94 ± 0.29) × 10 ⁻³
3,3',4,4'-TeCB(77)	466 ± 15	33	21	0.0001	0.0466 ± 0.0015
3,3',4,4',5'-PeCB(126)	21.5 ± 1.3	2.9	22	0.1	2.15 ± 0.13
3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	4.35 ± 0.30	0.65	21	0.03	0.1304 ± 0.0089
2',3,4,4',5'-PeCB(123)	68.6 ± 6.1	14.1	23	0.00003	(2.06 ± 0.18) × 10 ⁻³
2,3',4,4',5'-PeCB(118)	2780 ± 120	280	22	0.00003	0.0834 ± 0.0037
2,3,3',4,4'-PeCB(105)	1302 ± 57	131	23	0.00003	0.0391 ± 0.0017
2,3,4,4',5'-PeCB(114)	84.5 ± 4.3	9.4	21	0.00003	(2.54 ± 0.13) × 10 ⁻³
2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	109.2 ± 8.6	20	23	0.00003	(3.28 ± 0.26) × 10 ⁻³
2,3,3',4,4',5'-HxCB(156)	248 ± 11	25	23	0.00003	(7.43 ± 0.33) × 10 ⁻³
2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	78 ± 17	39	23	0.00003	(2.35 ± 0.51) × 10 ⁻³
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	37.9 ± 1.9	4.5	23	0.00003	(1.136 ± 0.058) × 10 ⁻³
				TEQ 合計	2.47 ± 0.12 pg / g
				SD	0.28 pg / g

(3) 合計

ダイオキシン類	TEQ 合計	15.13 ± 0.61 pg / g
	SD	1.42 pg / g

表3 PCB 同族体の認証値 (成分含有率)

同族体の種類	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)
1 塩素化ビフェニール	0.434 ± 0.051	0.083	13
2 塩素化ビフェニール	2.62 ± 0.22	0.39	14
3 塩素化ビフェニール	13.2 ± 2.0	3.7	16
4 塩素化ビフェニール	29.5 ± 1.9	3.4	15
5 塩素化ビフェニール	17.24 ± 0.79	1.37	14
6 塩素化ビフェニール	12.3 ± 1.1	2.0	16
7 塩素化ビフェニール	8.8 ± 1.0	1.9	16
8 塩素化ビフェニール	2.54 ± 0.33	0.60	15
9 塩素化ビフェニール	0.222 ± 0.018	0.030	14
10 塩素化ビフェニール	0.175 ± 0.019	0.031	13
合計	87.4 ± 4.4	8.2	

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) 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海域底質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

標準物質の原材料の海域底質は、過去に底質中のダイオキシン濃度が調査されたある工業地帯の沿岸海湾を目標とし、実地調査によりダイオキシン類の残留濃度の比較的良かった地点で約430 kgを採取した。底質は採取後直ちに調製工場へ送られた。工場でははじめにこれを麻袋に入れ、屋内で吊して重力脱水し、次いで内容物を作業台にあげ、へらによる裁断、異物の除去後台上にひろげた。この建屋内を空調して湿度を下げ、気流を生じさせて乾燥を促進させた。ある程度乾燥が進んだ段階で底質の塊の打砕と篩い分けを開始した。篩ははじめ10 mm目、次に5 mm目、さらに2 mm目と乾燥が進むにつれて篩目を細かくして繰り返した。含水率が10 %以下で安定したことを確認後、アルミナボールミルで粉碎し、粉碎品を250 μ m目篩と106 μ m目篩を重ねた振動篩機にかけ106 μ m目通過分を採取した。篩に残った分はボールミルで再度粉碎し、篩機にかけた。得られた106 μ m通過分を全量集め、回転翼式混合機でよく攪拌混合して均質化した。原料が混合機の中にある状態で混合品から5個の試料をとり、均質性の確認のために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率の測定を行った。その結果、粒径分布の相似性はきわめて良好であり、また金属成分分析値の相対標準偏差は概略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及びPCB塩素数同族体の含有認証値は下記の 24 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 2及び表 3 に掲げた項目とし、配付した「分析方法マニュアル」^{文献1),2),3),4)}に従って含有率を求めた。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

1-1 ダイオキシン類

- (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 、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能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)

1-2 PCB 同族体

- (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 、2 時間。
- (2) 試料の採取・秤量。
- (3) トルエンで抽出、濃縮。
- (4) 常温放置1 時間でアルカリ分解。
- (5) 洗浄、脱水、硫酸洗浄、洗浄
- (6) シリカゲルカラムクロマトグラフィー
- (7) 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)
なお、上記の手順について、(3) ~ (6) は本学会が開発した手法^{文献5)}で、その他は「分析方法マニュアル」による。

2. 共同実験の実施期間

共同実験は2002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24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3以上となるデータをはずれ値として除外した。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、表2 及び表3 に示す認証値を決定した (詳細は開発成果報告書^{文献4)} を参照)。

認証日付 2002年 12月5日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

株式会社 SBCテクノ九州
 株式会社 荏原 総合研究所 環境分析事業センター
 財団法人 化学物質評価研究機構 東京事業所
 株式会社 カネカテクノリサーチ 環境分析部環境分析センター
 川重テクノサービス株式会社 分析技術部
 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 環境事業開発部
 財団法人 九州環境管理協会 分析科学部
 株式会社 九州テクノリサーチ 環境分析課
 鋼管計測株式会社 分析センター (現 JFE テクノリサーチ (株))
 国土環境株式会社 環境創造研究所
 株式会社 島津テクノリサーチ 分析本部事業推進室
 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 適合性評価センター
 中外テクノス株式会社 環境技術センター
 株式会社 東海テクノリサーチ
 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
 財団法人 日本品質保証機構 千葉分析試験所
 ノーステクノリサーチ株式会社
 株式会社 ユニチカ環境技術センター

以上 24 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：ダイオキシン類及びPCB同族体分析用海域底質標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	保母 敏行	東京都立大学大学院 工学研究科
委員	村山 真理子	(独)製品評価技術基盤機構 適合性評価センター
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 環境計画センター
委員	井垣 浩侑	元 東レリサーチセンター
委員	鎗田 孝	(独)産業技術総合研究所 計量標準総合センター計測標準研究部門
委員	石橋 耀一	鋼管計測(株) 営業企画本部(現 JFE テクノリサーチ(株))
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	松本 保輔	(財)化学物質評価研究機構 東京事業所環境技術部
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) 「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 (当時)
- 2) 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：JIS K 0311-1999
- 3) 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測定方法：JIS K 0312-1999
- 4) 日本分析化学会編：開発成果報告書「ダイオキシン類及びPCB同族体分析用海域底質認証標準物質 JSAC 0451 JSAC 0452」2002年 12月 社団法人 日本分析化学会
- 5) 岡本ほか：底質中PCBの分析におけるアルカリ分解条件の比較検討、分析化学 vol. 51 No.11 (2002)

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：2002年12月19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 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。

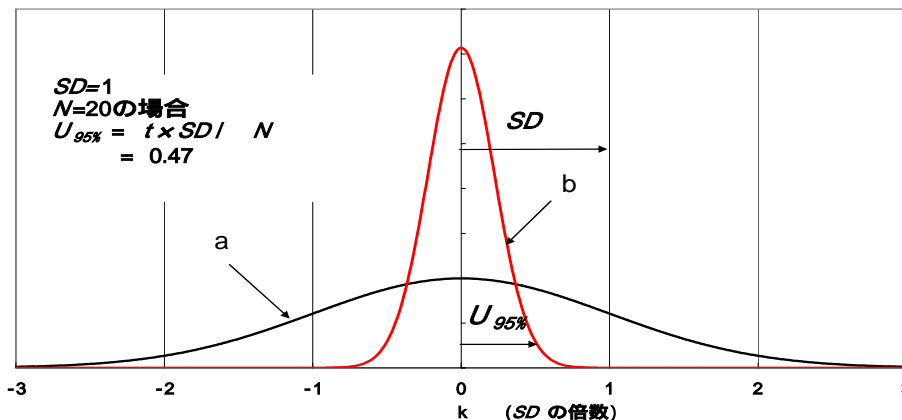


図 SD と $U_{95\%}$ の1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。