

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 0432河川底質認証標準物質
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河川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 1及び表 2 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、いったん葉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1.5% (105、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。眼及び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。

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、本会誌・ホームページなどで報告する。

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 / g	所間標準 偏差 ^{注2)} (SD) pg / g	採用 データ (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	1.94 ± 0.18	0.31	14	1	1.94 ± 0.18	
	1,2,3,7,8-PeCDD	10.71 ± 0.73	1.26	14	1	10.71 ± 0.73	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	17.41 ± 0.87	1.36	13	0.1	1.741 ± 0.087	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	41.9 ± 2.2	4.0	15	0.1	4.19 ± 0.22	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	36.1 ± 2.7	4.8	15	0.1	3.61 ± 0.27	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1022 ± 68	117	14	0.01	10.22 ± 0.68	
	OCDD	16400 ± 1100	2000	15	0.0003	4.93 ± 0.33	
	2,3,7,8-TeCDF	19.5 ± 1.3	2.1	13	0.1	1.95 ± 0.13	
	1,2,3,7,8-PeCDF	22.2 ± 2.8	5.0	15	0.03	0.666 ± 0.083	
	2,3,4,7,8-PeCDF	23.6 ± 1.8	3.2	15	0.3	7.09 ± 0.53	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	37.7 ± 2.1	3.7	15	0.1	3.77 ± 0.21	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	34.1 ± 1.7	3.0	15	0.1	3.41 ± 0.17	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	3.39 ± 0.56	0.87	13	0.1	0.339 ± 0.056	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	49.2 ± 4.9	8.8	15	0.1	4.92 ± 0.49	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	196 ± 18	31	14	0.01	1.96 ± 0.18	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	30.1 ± 2.7	4.5	13	0.01	0.301 ± 0.027	
	OCDF	343 ± 23	41	15	0.0003	0.1028 ± 0.0069	
	<i>TEQ</i> 合計					61.8 ± 3.4	pg / g
	<i>SD</i>					6.0	pg / g
同 族 体	TeCDDs	645 ± 46	83	15			
	PeCDDs	214 ± 10	18	14			
	HxCDDs	452 ± 16	27	13			
	HpCDDs	1960 ± 120	210	14			
	OCDD	16400 ± 1100	2000	15			
	合計 (PCDDs)	19700 ± 1300	2300				
	TeCDFs	378 ± 31	53	14			
	PeCDFs	365 ± 22	40	15			
	HxCDFs	446 ± 35	64	15			
	HpCDFs	440 ± 42	76	15			
	OCDF	343 ± 23	41	15			
	合計 (PCDFs)	2009 ± 99	179				
PCDDs + PCDFs	21700 ± 1200	2200	15				

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 / 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)	220 ± 14	22	12	0.0003	0.0660 ± 0.0043
3,3',4,4'-TeCB(77)	9110 ± 580	1000	14	0.0001	0.911 ± 0.058
3,3',4,4',5'-PeCB(126)	101 ± 10	17	15	0.1	10.1 ± 1.0
3,3',4,4',5,5'-HxCB(169)	8.7 ± 1.1	1.8	13	0.03	0.262 ± 0.034
2',3,4,4',5'-PeCB(123)	320 ± 53	91	14	0.00003	(9.6 ± 1.6) × 10 ⁻³
2,3',4,4',5'-PeCB(118)	13800 ± 1100	1940	14	0.00003	0.415 ± 0.034
2,3,3',4,4'-PeCB(105)	5880 ± 470	840	15	0.00003	0.176 ± 0.014
2,3,4,4',5'-PeCB(114)	404 ± 83	150	15	0.00003	0.0121 ± 0.0025
2,3',4,4',5,5'-HxCB(167)	474 ± 46	80	14	0.00003	0.0142 ± 0.0014
2,3,3',4,4',5'-HxCB(156)	1170 ± 120	210	15	0.00003	0.0352 ± 0.0035
2,3,3',4,4',5'-HxCB(157)	304 ± 32	50	13	0.00003	(9.12 ± 0.96) × 10 ⁻³
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(189)	86.1 ± 7.6	13.7	15	0.00003	(2.58 ± 0.23) × 10 ⁻³
<i>TEQ</i> 合計				11.96 ± 0.85	pg / g
<i>SD</i>				1.48	pg / g

(3) 合計

ダイオキシン類	<i>TEQ</i> 合計	73.8 ± 3.8	pg / g
	<i>SD</i>	6.9	pg / g

表2 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塩素化物ピフェニール	1.31 ± 0.24	0.29	8
2塩素化物ピフェニール	106 ± 22	27	8
3塩素化物ピフェニール	790 ± 170	220	9
4塩素化物ピフェニール	517 ± 40	47	8
5塩素化物ピフェニール	104.7 ± 6.6	7.9	8
6塩素化物ピフェニール	36.4 ± 3.6	4.6	9
7塩素化物ピフェニール	11.5 ± 1.1	1.5	9
8塩素化物ピフェニール	2.72 ± 0.28	0.30	7
9塩素化物ピフェニール	0.344 ± 0.015	0.018	8
10塩素化物ピフェニール	0.0904 ± 0.048	0.0057	8
合計	1530 ± 160	190	

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河川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

標準物質の原料の底質は、PCB調査実績を参考にある河川を目標とし、実地調査によりPCBの残留濃度の比較的高かったところと低かったところの2地点でおのおの約170 kg採取した。底質は採取後現地に近い作業所で約2週間の天日乾燥の後、調製工場へ送られた。

工場ではこれを屋内で広げて土塊を破砕し夾雑物を除去したのち、9.5 mm目の篩で篩い分け、更に異物を除去、打砕 - 5 mm目篩、打砕 - 2 mm目篩と打砕・篩い分けを繰り返し細かくした。この後、屋内温度を20 に設定、ファンで空気を流動させ、含水率が10%以下になるまで風乾した。

含水率が10 %以下となったことを確認後、振動篩機にかけ106 μm 通過分を採取した。篩目に残った分はアルミナボールミルで粉碎し、再び篩い機にかけた。これを繰り返し、106 μm通過分を全量集め、混合器でよく攪拌混合して均質化した。

混合品から5～10個の試料をとり、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率の分析を行ったところ、粒径分布の相似性は良好で、成分分析値の標準偏差は概略 3% 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16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及び表 2 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)}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 (省略した場合もある)。
- (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)

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4)}で、その他は「分析方法マニュアル」による。

2. 共同実験の実施機関

共同実験は2000年7月から10月(ダイオキシン類)及び2001年5月から10月(PCB同族体抽出法

比較)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16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以上となるデータは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1及び表2に示す認証値を決定した(詳細は開発成果報告書文献⁵⁾を参照)。

認証日付 2001年 12月11日

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)

認証値決定に協力した試験機関 (16 試験機関、五十音順)

株式会社 荏原総合研究所 分析事業部
 株式会社 カネカテクノロジー 環境分析部高砂分室
 川重テクノサービス株式会社 分析技術部環境分析課
 株式会社 九州テクノロジー 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 (現 JFE テクノロジー(株))
 株式会社 島津テクノロジー 研究開発センター
 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 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

印はPCB同族体抽出法比較共同実験に参加した試験機関(8 試験機関)

生産及び頒布機関 社団法人 日本分析化学会

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・PCB同族体分析用河川底質標準物質作製委員

	氏名	所属
委員長	岡本 研作	(独) 産業技術総合研究所計量標準総合センター計量標準研究部門
委員	安原 昭夫	(独) 国立環境研究所地域環境グループ
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標準物質課
委員	中野 武	兵庫県立公害研究所 第3研究部
委員	劔持 堅志	岡山県環境保健センター
委員	太田 壮一	摂南大学薬学部
委員	八木 孝夫	(株)島津テクノリサーチ
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	松村 徹	国土環境(株) 環境創造研究所
委員	竹内 正博	東京都衛生研究所 環境保健部
委員	木田 孝文	関東化学(株) 試薬事業本部
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	柿田 和俊	同上
事務局	坂田 衛	同上

参考データ

土壌よりのPCBの抽出に関する現行の公定法、すなわち80℃-1時間のアルカリ分解の後、ヘキサン抽出による方法では低塩素数置換体、とくに1～3塩素化体の分析値が低くなる傾向がある。共同実験の結果を参考までに下表に示す。

JSAC 0432

成分	中央値 ng / g	データ数 (N)
1塩素化ビフェニール(MoCB)	0.685	5
2塩素化ビフェニール(DiCB)	73.3	5
3塩素化ビフェニール(TrCB)	593	5
4塩素化ビフェニール(TeCB)	490	5
5塩素化ビフェニール(PeCB)	105	5
6塩素化ビフェニール(HxCB)	35.3	5
7塩素化ビフェニール(HpCB)	11.6	5
8塩素化ビフェニール(OcCB)	2.49	5
9塩素化ビフェニール(NoCB)	0.317	5
10塩素化ビフェニール(DeCB)	0.0839	5

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) 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)
- 5) 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同族体分析用河川底質認証標準物質 JSAC 0431 JSAC 0432」2001年 12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12月18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。

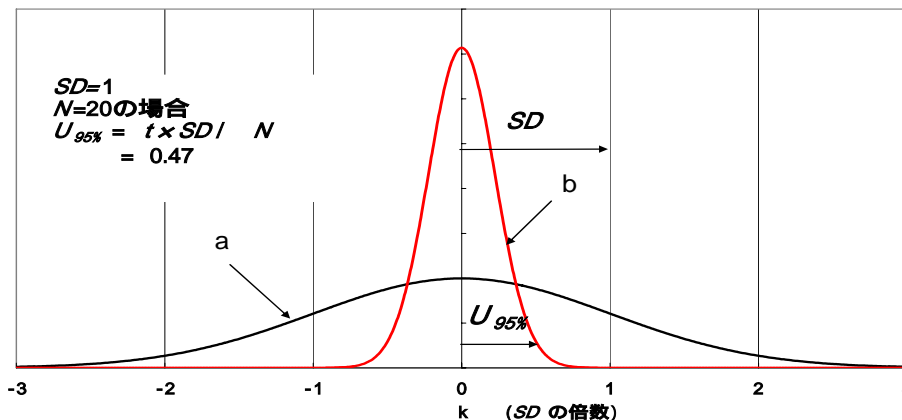


図 SDと $U_{95\%}$ の1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。