

開発成果報告書

ダイオキシン類分析用  
排水認証標準物質  
JSAC 0311

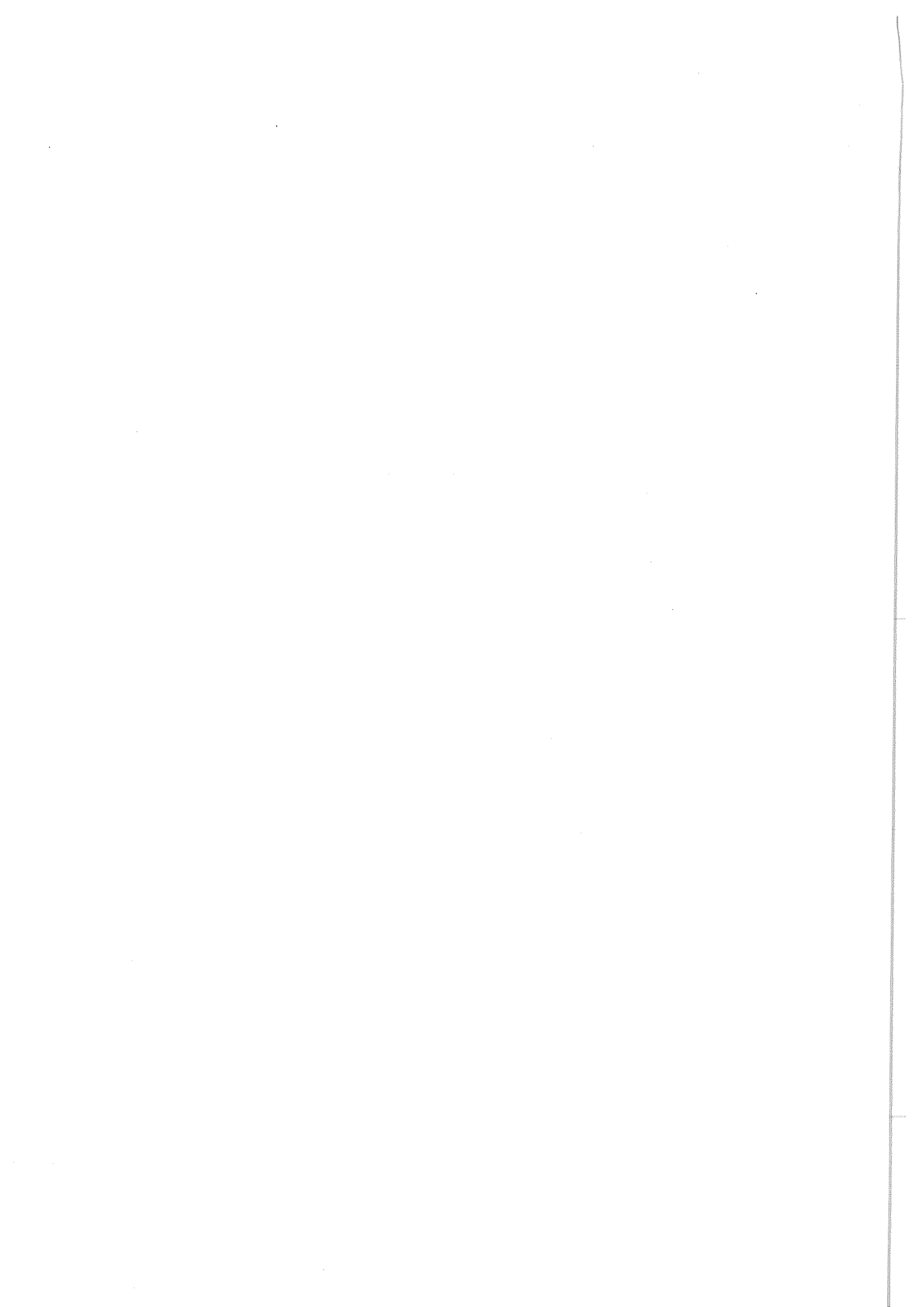
2006年9月

社団法人 日本分析化学会

# 目次

ページ

1. はじめに	1
2. 標準物質の調製	2
2.1 原料水	2
2.2 標準物質候補の調製	2
2.2.1 原料水の採取	2
2.2.2 採取水の均質性の確認	4
3. 認証値決定のための共同実験	7
3.1 実施時期及び留意事項	7
3.2 試料の前処理方法及び分析方法	8
3.3 共同実験参加試験機関	8
4. 共同実験結果及び統計的評価	9
4.1 分析結果	9
4.2 ロバスト法 $z$ スコアによる異常値の棄却	9
4.3 認証値と不確かさの検討	13
4.4 含有率の値付のための基礎データ	14
4.5 認証値の決定	21
4.6 認証値表の利用の仕方	24
4.6.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係	24
4.6.2 所間標準偏差を利用する場合	24
4.6.3 認証値の不確かさを利用する場合	25
5. 認証書	26
6. おわりに	26
参考文献	27
付属資料	29
I 予備試験及び中間試験結果	29
II 共同実験要領	39
III 共同実験結果報告用紙	41
IV 認証書 JSAC 0311 排水認証標準物質 ダイオキシン類分析用	47



## 1. はじめに

最近の環境調査におけるダイオキシン類分析の対象は水質が最も多く、従ってその標準物質開発のニーズは大きい。社団法人 日本分析化学会は国内初のダイオキシン類分析用組成標準物質として 1998 年度よりフライアッシュ標準物質 JSAC 0501、0502 の開発<sup>文献 1,2)</sup>を開始し、2000 年より頒布を開始した。引き続いて、土壌標準物質 JSAC 0421 及び JSAC 0422<sup>文献 3)</sup>、ダイオキシン類及び PCB 分析用河川底質標準物質 JSAC 0431 及び JSAC 0432<sup>文献 4)</sup>、同じく海域底質標準物質 JSAC 0451 及び JSAC 0452<sup>文献 5)</sup>をそれぞれ開発し、2000 年～2003 年より頒布している。2005 年には、ダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん標準物質 JSAC 0511 及び JSAC 0512<sup>文献 6)</sup>の頒布を開始した。

しかしながら、環境水あるいは排水中のダイオキシン類成分含有率を認証した標準物質は国内のみならず世界的にも例がない。これにはつぎの理由が考えられる。1) ダイオキシン類成分は通常ほとんど環境水あるいは排水には溶解せず、浮遊粒子状物質に吸着して存在していると考えられている。2) 浮遊粒子状物質を含む排水は不均一系であり、標準溶液の調製に適さない。3) 水中におけるダイオキシン類の安定性も不明で排水標準物質としての長期保存安定性が保証できない。4) 浮遊粒子状物質を含む排水中のダイオキシン類は、同粒子状物質とともに器壁付着や沈降が起り、そのことを考慮すると均質溶液を維持できず通常の標準溶液のように分取して使用することができない。

以上のことを踏まえて、上記で示した各種のダイオキシン類分析用標準物質の開発成果を基にして、排水認証標準物質を開発・作製するためのダイオキシン類分析用排水認証標準物質作製小委員会を 2002 年 11 月に設置した(表 1)。本標準物質作製小委員会は、均質性、安定性を保証する標準物質を作製するにあたり、次の点を主眼にして開発を進めた。① 不均一系である原料水を均質な標準物質原料として容器瓶に採取する方法を開発する。② 排水中のダイオキシン類の安定性を確保できる方法を研究する。③ 1 個の標準物質容器内の全量を 1 回の分析に用いると共に容器内壁も洗い、その洗液も試料に合わせる、という標準物質の使用方法を検討する。そこで、③を原則として確定しておき、①及び②について研究・検討を行い、ダイオキシン類分析用排水標準物質の開発を行った。

本排水標準物質は、廃棄物堆積場の下流に設けられた浸出水の処理施設における浄化プロセスの水を原料としたもので、均質性、安定性を保証する標準物質として上記のような点を踏まえて、これまでと異なる採水方法の採用などにより開発・作製したものである。同採水方法により標準物質候補を調製したのち、ダイオキシン類成分含有率認証値決定のための共同実験を 2004 年 10 月～12 月にかけて実施した。標準物質としての認証方法は、26 試験機関の参加による共同実験を実施し、その報告データを標準物質作製小委員会で精査し、統計処理を行い、不確かさを付与した認証値を決定し、認証標準物質を作製した。

本標準物質は、ダイオキシン類成分分析用の排水認証標準物質として初めての試みであり、世界的にも例がない先駆的な物質である。この成果は今後の類似した標準物質を開発するにあたり大いに参考になるものとする。本開発成果報告書は、その開発経過と結果についてとりまとめたものである。

表1 ダイオキシン類分析用排水認証標準物質作製小委員会

	氏名	所属等
委員長	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	村山 真理子	(独) 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター
委員	鎗田 孝	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 環境標準研究室
委員	浅田 正三	(財) 日本品質保証機構 総合環境部門
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	高田 芳矩	(社) 日本分析センター
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ (株) 技術情報事業部
委員	井垣 浩侑	元 (株) 東レリサーチセンター
委員	松村 徹	国土環境 (株) 環境創造研究所
委員	鶴田 暁	環境テクノス (株)
委員	高菅 卓三	(株) 島津テクノリサーチ 分析本部事業推進室兼研究開発センター
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	柿田 和俊	同上
事務局	坂田 衛	同上

(独)：独立行政法人、(財)財団法人、(社)社団法人、(株)：株式会社

## 2. 標準物質の調製

### 2.1 原料水

山間部に設けられた廃棄物埋立て処理場からの地下浸出水を原料水の対象とした。浸出水は処理場出口付近に設けられた水処理施設で浄化されている。ここでは、埋立て処理場にパイプを打ち込んで形成したパイプ網に湧出する浸透水を大きい貯水槽に貯め、攪拌する。これをくみ上げて沈殿槽に導き、硫酸ばん土を添加し、攪拌して主として無機物の沈殿を成長させる。オーバーフロー液を4段の回転円板式浄化処理槽に導入、好気性菌で有機物を段階的に分解する。その後、もう一度沈殿槽（2段目沈殿槽）に導いて沈殿を成長させ、上澄み液を砂ろ過塔、次いで活性炭吸着塔で浄化し、放流している。この浄化水は非常にきれいなので、隣接するゴミ焼却施設のボイラー冷却水として再使用されている。1日処理量は48tの規模である。標準物質の原料としての水は、この処理施設の活性炭吸着塔の上流になる2段目沈殿槽から採取した。

### 2.2 標準物質候補の調製

#### 2.2.1 原料水の採取

採水は気候が酷暑になる以前の2004年6月上旬に実施した。採水の対象とした浸出水の浄化処理施設の概略と採水場所を図1に示す。

この沈殿槽から水をポンプで汲み上げ、パイプで容量2tの鋼製タンク(長さ2m、幅1m、深さ1m)に導いた。パイプの放水端はメッシュサイズ48 $\mu$ mのプランクトンネットでカバーし、浮遊粒子状物質の流入を防止した。

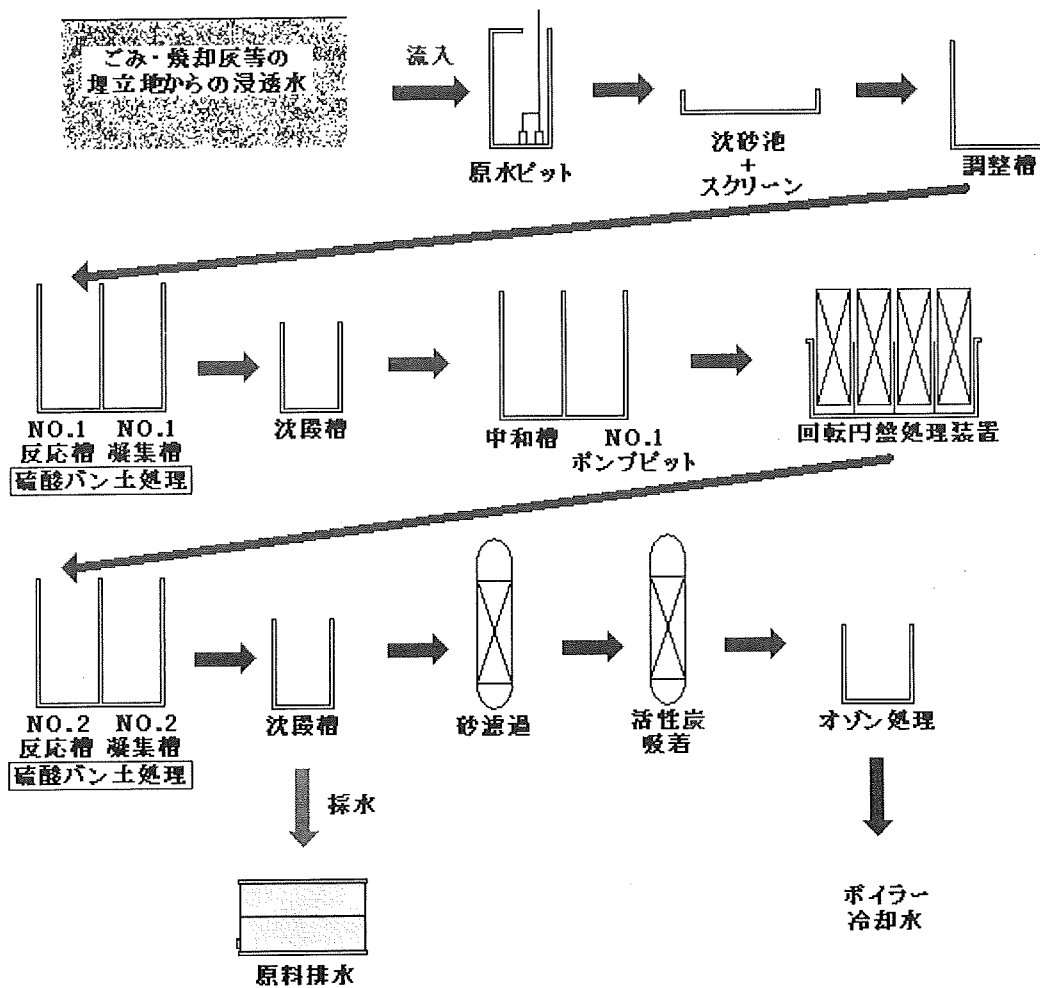


図 1 浸出水浄化設備と採水箇所

タンク底部には攪拌用の水中ポンプを 2 台置き、採水中は攪拌を行った。採水ポンプはフロートをつけてその取水口が常時水面下 15 cm 程度になるよう設定した。採水ポンプは 5 台使用し、各々 10 m 長程度のホースをつなぎ、ホース先端にスプリング式開閉弁を取り付けた。

採水用 3 L 瓶は採水用ポンプ 1 台あたり 60 本で計 300 本を用意し、これを 5 ブロック(各 60 本)に分け、各ブロックとも採水速度が同じになるように制御しながら同時併行に注水した。この際、中間試験結果<sup>注 1)</sup>を参考にして、注水は瓶容量の 1/10 ずつを順番に行って(例えば瓶番号 1→60、60→1 の往復 5 回)時間経過に伴う水質変化を平均化し、また採水ポンプの器差を打ち消すために採水片道(1/10 の 60 本)ごとにポンプと瓶ブロックの組合せをずらせていった。なお、浮遊粒子状物質の濃度は底部ほど高くなるので、採水はタンクの水深が 1/2 となった時点で停止した。

注 1: 付属資料 I 予備試験及び中間試験

また、天候の変化による温度変化を極力抑える目的で、タンクと作業場所全域にわたり仮設テントを設けた。採水の進行に合わせて気温と水の性状、すなわち水温、pH、濁度、電導度、ORP 及び TOC の測定を 10 回行った。その結果 pH は 7.6 から 8.0 までの緩慢な上昇があり、濁度も 0.7 から 0.9 までの上昇が認められた。電導度は全体に安定していたが、新しくホースを交換し

たポンプ1台は初回に低値が認められたものの以後は全く他のポンプと同値を示した。ORPは他のパラメーターにくらべてばらつきが大きかったが傾向としては変化は乏しいとみてよい。TOCは7.4~7.7で実質変化なしと考えられた。

採水した瓶はラボへ持ち帰った後、性状安定化のため各瓶あたり硝酸を10 mL添加し、最終的に0.05 mol/Lとなるように調製した。4°Cに設定した保管庫に保管した。なお、比較のため1瓶だけ硝酸添加を行わなかった。

### 2.2.2 採取水の均質性の確認

300本の瓶から6本をランダムに選定し、1試験所によりダイオキシン類の分析を行い、均質性試験を行った。その結果は表2-1、表2-2に示すように、ダイオキシン類のTEQ合計（毒性当量合計）としての相対標準偏差（RSDまたはCV%）は8.3%であり、これまで実施してきた、ばいじんなど各種ダイオキシン類分析用標準物質の調製の経過で得られた数値と比較し、本標準物質は均質であると判断した。

表 2-1 均質性試験結果 (含有率表示)

硝酸添加 試料名(標準物質用)		あり						平均	C.V.	なし No.61 1.568
		No.1	No.60	No.120	No.180	No.240	No.300			
試料量[L]		3.0510	3.007	3.006	2.938	2.984	3.058			
受付番号		X040028	X040029	X040031	X040032	X040033	X040034	[pg/L]	[%]	X040030
P C D s	1,3,6,8-T <sub>e</sub> CDD	1.8	1.3	1.2	1.1	1.4	1.4	1.4	17.7	2.7
	1,3,7,9-T <sub>e</sub> CDD	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5	20.3	2.0
	2,3,7,8-T <sub>e</sub> CDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	N.D.
	T <sub>e</sub> CDDs	2.2	1.7	2.0	2.0	1.9	1.9	2.0	8.4	4.7
	1,2,3,7,8-P <sub>e</sub> CDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	N.D.
	P <sub>e</sub> CDDs	8.6	7.6	7.1	7.1	6.6	8.9	7.7	11.9	6.7
	1,2,3,4,7,8-H <sub>x</sub> CDD	1.8	1.7	1.2	1.2	2.1	1.4	1.6	23.1	2
	1,2,3,6,7,8-H <sub>x</sub> CDD	2.9	2.5	2.5	2.0	3.3	2.7	2.7	16.5	4
	1,2,3,7,8,9-H <sub>x</sub> CDD	1.3	2.3	1.2	2.2	2.3	1.8	1.9	27.1	3
	H <sub>x</sub> CDDs	27	28	28	25	30	27	27.5	6.0	42
	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>p</sub> CDD	31	25	27	20	21	25	24.8	16.2	40
	H <sub>p</sub> CDDs	60	52	56	44	50	48	51.7	11.1	75
	OCDD	54	49	45	51	42	47	48.0	8.9	67
	Total PCDDs		150	140	140	130	130	130	136.7	6.0
P C D F s	1,2,7,8-T <sub>e</sub> CDF	1.5	1.8	1.9	1.4	1.3	1.1	1.5	20.2	N.D.
	2,3,7,8-T <sub>e</sub> CDF	1.0	0.8	1.3	1.2	1.1	0.9	1.1	17.8	N.D.
	T <sub>e</sub> CDFs	240	200	180	190	170	170	191.7	13.8	210
	1,2,3,7,8-P <sub>e</sub> CDF	2.9	3.0	3.0	3.6	3.5	3.1	3.2	9.2	4
	2,3,4,7,8-P <sub>e</sub> CDF	14	8.6	10	13	11	11	11.3	17.5	11
	P <sub>e</sub> CDFs	220	190	180	200	190	180	193.3	7.8	220
	1,2,3,4,7,8-H <sub>x</sub> CDF	15	10	13	12	12	12	12.3	13.2	15
	1,2,3,6,7,8-H <sub>x</sub> CDF	17	15	16	16	16	14	15.7	6.6	16
	1,2,3,7,8,9-H <sub>x</sub> CDF	2	3	3	2	2	3	2.5	21.9	N.D.
	2,3,4,6,7,8-H <sub>x</sub> CDF	53	48	54	56	54	53	53.0	5.1	56
	H <sub>x</sub> CDFs	290	240	250	270	260	240	258.3	7.5	320
	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>p</sub> CDF	71	53	63	62	61	65	62.5	9.4	69
	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>p</sub> CDF	28	24	22	24	21	26	24.2	10.6	25
	H <sub>p</sub> CDFs	180	140	160	170	160	170	163.3	8.4	190
OCDF	99	83	110	79	87	81	89.8	13.5	110	
Total PCDFs		1000	850	880	900	870	850	891.7	6.3	1000
Total PCDDs+PCDFs		1200	990	1000	1000	1000	980	1028.3	8.2	1200
D L P C B s	3,3',4,4'-T <sub>e</sub> CB	5.1	8.0	7.4	6	6.2	6.2	6.5	16.1	9
	3,4,4',5'-T <sub>e</sub> CB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	N.D.
	3,3',4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	3.1	3.8	2.4	2.8	3.7	3.3	3.2	16.8	N.D.
	3,3',4,4',5,5'-H <sub>x</sub> CB	2.9	3.0	2.4	2.4	2.4	2.3	2.6	11.7	4
	Non-ortho PCBs	11	15	12	11	12	12	12.2	12.1	13
	2',3,4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	N.D.
	2,3',4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	23	28	26	27	30	29	27.2	9.1	59
	2,3,3',4,4'-P <sub>e</sub> CB	11	14	14	14	12	14	13.2	10.1	23
	2,3,4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	N.D.
	2,3',4,4',5,5'-H <sub>x</sub> CB	1.3	1.2	1.3	1.5	1.8	1.7	1.5	16.5	2
	2,3,3',4,4',5'-H <sub>x</sub> CB	3.3	3.8	4.0	3.6	3.1	4.1	3.7	10.8	6
	2,3,3',4,4',5'-H <sub>x</sub> CB	1.9	2.5	1.9	2.2	2.1	1.9	2.1	11.5	N.D.
	2,3,3',4,4',5,5'-H <sub>p</sub> CB	5.1	4.2	4.3	4.9	5.0	3.8	4.6	11.5	7.0
	Mono-ortho PCBs	45	54	52	54	54	55	52.3	7.1	98
Total DL-PCBs	57	69	65	65	66	66	64.7	6.2	110	
PCDDs/DFs/DL-PCBs		1200	1100	1100	1100	1100	1100	1116.7	3.7	1300



表 2-2 均質性試験結果 (TEQ表示)

硝酸添加		あり						平均	C.V.
試料名(標準物質用)	No.1	No.60	No.120	No.180	No.240	No.300			
試料量[L]		3.0510	3.007	3.006	2.938	2.984	3.058		
		TEQ						[pg/L]	[%]
P C D s	1,3,6,8-T <sub>e</sub> CDD	0	0	0	0	0	0		
	1,3,7,9-T <sub>e</sub> CDD	0	0	0	0	0	0		
	2,3,7,8-T <sub>e</sub> CDD	0	0	0	0	0	0		
	1,2,3,7,8-P <sub>e</sub> CDD	0	0	0	0	0	0		
	1,2,3,4,7,8-H <sub>x</sub> CDD	0.18	0.17	0.12	0.12	0.21	0.14	0.2	23.1
	1,2,3,6,7,8-H <sub>x</sub> CDD	0.29	0.25	0.25	0.2	0.33	0.27	0.3	16.5
	1,2,3,7,8,9-H <sub>x</sub> CDD	0.13	0.23	0.12	0.22	0.23	0.18	0.2	27.1
	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>p</sub> CDD	0.31	0.25	0.27	0.2	0.21	0.25	0.2	16.2
OCDD		0.0054	0.0049	0.0045	0.0051	0.0042	0.0047	0.0	8.9
P C D F s	1,2,7,8-T <sub>e</sub> CDF	0	0	0	0	0	0		
	2,3,7,8-T <sub>e</sub> CDF	0.1	0.08	0.13	0.12	0.11	0.09	0.1	17.8
	1,2,3,7,8-P <sub>e</sub> CDF	0.145	0.15	0.15	0.18	0.175	0.155	0.2	9.2
	2,3,4,7,8-P <sub>e</sub> CDF	7	4.3	5	6.5	5.5	5.5	5.6	17.5
	1,2,3,4,7,8-H <sub>x</sub> CDF	1.5	1	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	13.2
	1,2,3,6,7,8-H <sub>x</sub> CDF	1.7	1.5	1.6	1.6	1.6	1.4	1.6	6.6
	1,2,3,7,8,9-H <sub>x</sub> CDF	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	21.9
	2,3,4,6,7,8-H <sub>x</sub> CDF	5.3	4.8	5.4	5.6	5.4	5.3	5.3	5.1
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>p</sub> CDF	0.71	0.53	0.63	0.62	0.61	0.65	0.6	9.4	
1,2,3,4,7,8,9-H <sub>p</sub> CDF	0.28	0.24	0.22	0.24	0.21	0.26	0.2	10.6	
OCDF		0.0099	0.0083	0.011	0.0079	0.0087	0.0081	0.0	13.5
D L P C B s	3,3',4,4'-T <sub>e</sub> CB	0.00051	0.0008	0.00074	0.0006	0.00062	0.00062	0.0	16.1
	3,4,4',5'-T <sub>e</sub> CB	0	0	0	0	0	0	-	-
	3,3',4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	0.31	0.38	0.24	0.28	0.37	0.33	0.3	16.8
	3,3',4,4',5,5'-H <sub>x</sub> CB	0.029	0.03	0.024	0.024	0.024	0.023	0.0	11.7
	2',3,4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	0	0	0	0	0	0	-	-
	2,3',4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	0.0023	0.0028	0.0026	0.0027	0.003	0.0029	0.0	9.1
	2,3,3',4,4'-P <sub>e</sub> CB	0.0011	0.0014	0.0014	0.0014	0.0012	0.0014	0.0	10.1
	2,3,4,4',5'-P <sub>e</sub> CB	0	0	0	0	0	0	-	-
2,3',4,4',5,5'-H <sub>x</sub> CB	1.3E-05	1.2E-05	1.3E-05	1.5E-05	1.8E-05	1.7E-05	0.0	16.5	
2,3,3',4,4',5-H <sub>x</sub> CB	0.00165	0.0019	0.002	0.0018	0.00155	0.00205	0.0	10.8	
2,3,3',4,4',5'-H <sub>x</sub> CB	0.00095	0.00125	0.00095	0.0011	0.00105	0.00095	0.0	11.5	
2,3,3',4,4',5,5'-H <sub>p</sub> CB	0.00051	0.00042	0.00043	0.00049	0.0005	0.00038	0.0	11.5	
TEQ Total DXNs		18.2063	14.2318	15.7776	17.3251	16.3998	16.0691	16.3	8.3

このことに関して、図2にダイオキシン類分析におけるダイオキシン類 *TEQ* の室間相対標準偏差と併行相対標準偏差について、過去の標準物質と技能試験の実績をまとめたものを示す。

ここで、① 室間相対標準偏差は共同実験の結果から求めたもので、併行、瓶間及び室間の全ての標準偏差を含む。② 併行相対標準偏差は瓶内の二つの試料の各試験所の併行条件で分析した結果から求めたものである。本会が実施した共同実験でのダイオキシン類分析におけるばらつきは、室間相対標準偏差は5~20%で、併行相対標準偏差が3~7%であった。今回の均質性試験による、併行相対標準偏差の8%は多少高めであるが、これは従来の標準物質<sup>文献1~6)</sup>、技能試験の室間相対標準偏差よりも低く、併行相対標準偏差とほぼ同等であることから、均質性に問題がないと判断した。なお、今回の共同実験結果の室間相対標準偏差が7%であったことから本標準物質候補が均質であることが再確認できた。

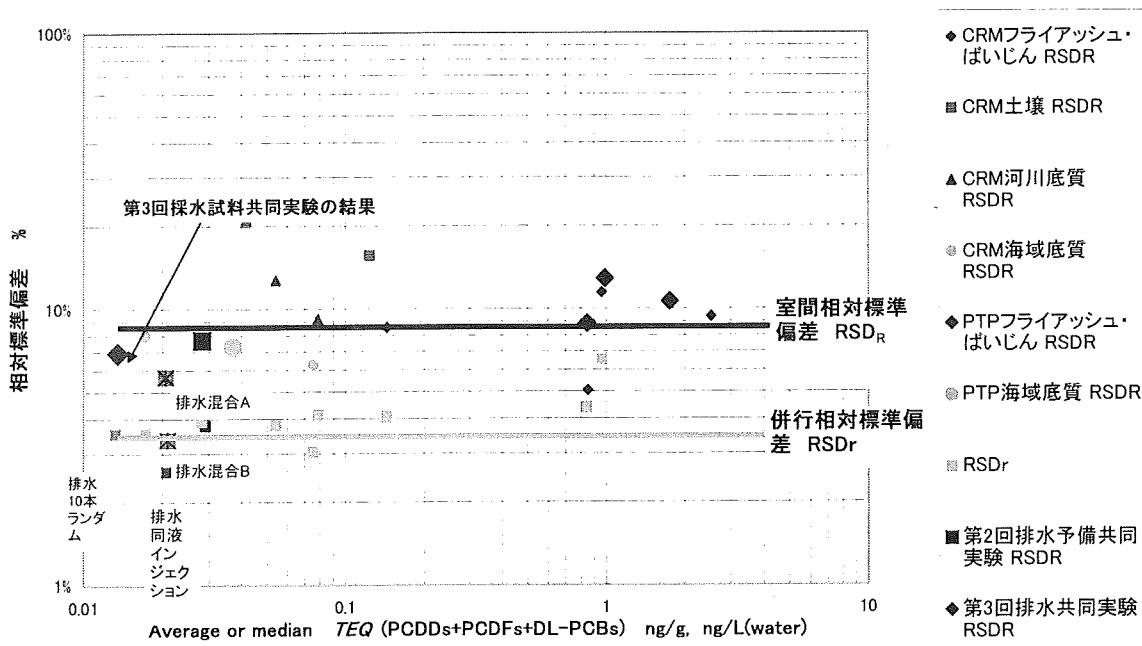


図2 認証値共同実験及び技能試験時の室間相対標準偏差と併行相対標準偏差

### 3. 認証値決定のための共同実験

共同実験に用いる排水の採水は、2.2.1で述べたような方法で実施した。すなわち、原料の排水は、一般廃棄物埋立場からの浸出水の水処理施設における浄化プロセス途中から採取した排水約2tをタンクにとり、静置後水面上部からポンプで褐色ガラス瓶(3L)に採取した。均質性を確保するために300本の瓶を並べ瓶容量の1/10ずつ採取を繰り返し、それぞれ3Lを採取した。なお、各瓶内の排水に硝酸を添加し最終的に0.05 mol/Lとなるように調製した。300本の瓶は4°Cに設定した保冷庫に保管した。

#### 3.1 実施時期及び留意事項

第3次採水のダイオキシン類成分含有率の認証値を求めるための共同実験は2004年10月から12月にかけて行われた。各試験機関には2瓶を送り、1瓶全体(瓶・ふたの洗液も含む)を1検体とするよう要請した。

ばいじん中ダイオキシン類の分析共同実験での経験から試験機関には GC カラムの選択には十分留意するよう求めた。また、分析の検出下限の報告を求めたが、分析結果が検出下限以下であって ND とせず、実測値を報告することを要請した。さらに含有率の算出は JIS K 0312 文献<sup>7)</sup>に従い、空試験値を差し引いた値を採用した。これらの事項は共同実験実施要領<sup>注2)</sup>に記述、配付して徹底をはかった。

注 2) : 付属資料 II 共同実験要領

### 3.2 試料の前処理方法及び分析方法

共同実験は、JIS K 0312 文献<sup>7)</sup>で定めた試料の前処理方法及び分析方法に準じて実施した。

### 3.3 共同実験参加試験機関

共同実験に参加する試験機関については、過去の共同実験の参加における実績、技能試験で好成績を示した機関、その他の条件よりまず候補を定め、また水中のダイオキシン類分析の経験の有無を尋ねるなどして選定した以下の 26 機関である。分析結果及び分析条件は配付した共同実験結果報告用紙<sup>注3)</sup>に記載するように要請した。

注 3) : 付属資料 III 共同実験結果報告用紙

#### 共同実験参加分析機関 (五十音順)

- ・ イビデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- ・ 株式会社 エスピーシーテクノ九州 環境分析部
- ・ エヌエス環境株式会社 東北支社
- ・ 財団法人 化学物質評価研究機構 東京事業所
- ・ 株式会社 環境管理研究所 特定分析課
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 財団法人 関西環境管理技術センター 環境化学部
- ・ 栗田工業株式会社 技術開発センター
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 研究開発センター
- ・ 株式会社 神鋼環境ソリューション 環境分析センター
- ・ 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 近畿支所
- ・ 株式会社 ダイヤ分析センター 環境技術部
- ・ 株式会社 タツタ環境分析センター 第2技術部
- ・ 中外テクノス株式会社 関東環境技術センター
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 高機能分析センター
- ・ 東和科学株式会社 環境計測部
- ・ 財団法人 新潟県環境衛生研究所 先端技術センター
- ・ 社団法人 環境衛生中央研究所
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 財団法人 日本食品分析センター 環境分析1課
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 関東環境試験所

- ・ 株式会社 日吉 技術部
- ・ 三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター

試料の輸送にあたっては、瓶は断熱材とともに箱詰めにし、保冷宅配便によった。うち、5 機関あての試料には温度記録計を添付して、運送中の温度変化の確認を行った。これにより、いずれの試料もおよそ 5~10℃で輸送・到着していることが確認できた。

#### 4. 共同実験結果及び統計的評価

##### 4.1 分析結果

各試験機関から報告された分析結果を表 3-1~表 3-3 に示す。

##### 4.2 ロバスト法 zスコアによる異常値の棄却

共同実験結果の評価においてはまず、異常値を見分け、それを除いたのち、平均値や標準偏差などを求める。この共同実験結果の統計計算においては、各報告値についてまずロバスト法 zスコアを計算し、その絶対値が 3 以上になったものを異常値とみなし、さらに小委員会で総合的に判断してそれらを除いてから統計計算を行った。ロバスト法 zスコアは各試験機関報告値の平均値の、全体の平均値からの隔たりを標準偏差に相当する *NIQR* で除した値であり、下式で表される。

$$z = (\text{試験機関の報告値の平均値} - \text{メディアン}) \div \text{NIQR} \quad \dots \dots (1)$$

ここに

メディアン (ロバスト法) : 中央値。全体のデータ数が偶数のときは二つの中央値の平均値

*NIQR* : normalized interquartile range、正規化四分位範囲、*IQR*×0.7413。

*IQR* (interquartile range、四分位範囲)とは上四分位数と下四分位数の差。  
正規分布の場合、*NIQR* は従来法の標準偏差に一致する。



表 3-2 ダイオキシン類排水の共同実験結果 (2) PCDDs / PCDFs 同族体 単位：pg/L 葉卸前

分析所名	1	3	4	5	60A	7	80A	120A	110A	150A	130A	190A	20	21	22	23	240A	250A	28	290A	31	310A	340A	36	370A	100A	
<b>PCDFs</b>																											
Robust Z score	0.110	0.266	0.151	2.491	11.100	2.7	3.3	0.237	0.921	0.236	0.5	2.1	5.4	0.161	0.113	2.1	0.688	3.205	1.392	1.882	0.921	1.188	0.101	2.5	0.361	0.051	
<b>PCDDs</b>																											
Robust Z score	0.158	0.370	0.672	6.297	19.658	8.3	7.2	1.7	7.8	18.308	1.708	7.592	1.897	0.100	1.633	3.342	1.882	2.429	0.138	1.050	1.168	0.272	0.199	0.361	0.183		
<b>PCDFs</b>																											
Robust Z score	0.001	0.155	0.615	3.863	7.177	0.891	0.897	0.429	0.703	3.363	0.363	2.113	0.411	0.288	0.288	1.212	0.401	0.728	0.092	1.229	0.851	0.512	0.536	0.159	1.002		
<b>PCDDs</b>																											
Robust Z score	0.019	0.333	0.051	17.955	7.072	0.178	0.178	0.022	0.371	2.801	0.196	0.142	0.259	0.057	0.217	2.189	0.013	0.401	1.133	0.855	0.923	0.282	0.096	0.013	3.785		
<b>PCDFs</b>																											
Robust Z score	0.021	0.114	0.030	13.853	9.135	0.187	0.187	0.122	0.260	1.708	0.182	0.228	0.288	0.056	0.273	1.447	0.098	0.717	0.068	0.813	0.659	0.618	0.101	0.131	0.081	2.777	
<b>PCDDs</b>																											
Robust Z score	0.180	0.311	0.386	2.685	4.999	2.162	3.180	0.810	1.325	0.156	0.375	1.942	2.927	0.231	1.515	1.917	0.623	0.418	0.418	0.427	0.633	0.211	0.621	0.276	0.281	3.283	
<b>PCDFs</b>																											
Robust Z score	0.280	0.329	0.327	1.129	7.110	0.191	0.191	1.202	0.269	2.659	1.107	3.219	1.012	0.948	1.124	1.599	0.178	0.621	0.889	0.583	0.828	0.611	0.153	0.031	0.196	7.113	
<b>PCDDs</b>																											
Robust Z score	0.011	0.355	0.191	1.616	1.658	0.269	1.362	0.297	0.246	1.223	0.438	1.057	0.789	0.137	1.995	1.406	0.875	0.537	0.631	0.631	0.636	0.763	0.385	0.667	0.014	3.475	
<b>PCDFs</b>																											
Robust Z score	0.444	0.829	0.056	6.903	1.229	0.128	0.128	1.319	0.272	0.365	0.173	0.913	0.412	0.489	1.153	2.180	0.285	0.471	1.411	0.771	0.212	0.229	0.436	0.359	0.122	3.172	
<b>PCDDs</b>																											
Robust Z score	0.366	0.016	0.169	7.789	0.911	0.115	0.782	0.231	2.725	0.242	0.109	0.152	0.126	0.056	0.674	1.009	1.253	1.205	0.393	0.663	1.589	0.076	0.301	0.737	0.249	4.451	
<b>PCDFs</b>																											
Robust Z score	0.131	0.462	0.033	6.881	3.913	0.131	0.131	0.107	0.172	2.979	0.133	1.139	0.691	0.549	0.634	0.403	0.528	0.285	0.954	0.265	0.435	0.652	0.217	0.975	0.033	1.651	
<b>PCDDs</b>																											
Robust Z score	0.241	0.952	0.259	8.266	5.298	0.433	0.433	0.669	0.429	0.151	3.536	0.311	1.271	0.261	1.498	0.192	0.192	0.389	0.832	1.128	0.156	0.463	0.782	0.625	0.625	4.721	



### 4.3 認証値と不確かさの検討

認証標準物質の不確かさについて、ISO Guide 35-1989に次のように述べられている。すなわち、認証標準物質の不確かさになる要素としては、

- 1) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの
- 3) 試験所、測定者や測定方法によるもの
- 4) 実験データや統計計算がなくても、経験や判断に基づくものを挙げている。

認証標準物質の生産者は、常にあらゆる種類の使用者にも留意しなければならないため、ひとつの形式の記述事項だけを用いることはできない。潜在的使用者も含めて参考になるすべての情報を含むことが必要であると記されている。

不確かさの記述の例としては

#### (1) 平均値の95%信頼限界

Laplace (ラプラス) の中心極限定理によると、いかなる分布でもその標本平均値は、標本数  $N$  が大きくなるにつれて標準偏差( $SD$ )/ $\sqrt{N}$  の正規分布に近づく。また、自由度( $N-1$ ) により分布の形が変わるスチューデントの  $t$  分布の考えかたによると、不確かさは  $t \times SD / \sqrt{N}$  で表される。 $t$  はスチューデントの  $t$  分布の確率で、有意水準 5% でデータ数が十分多い場合は  $t = 1.96$  と正規分布と等しくなる。ISO Guide 31-1981 では、認証値の不確かさとしてこの値を記述するよう推奨していた。ISO Guide 31-2000 ではこの記述はないが、GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement)-1995 の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、 $SD$  は多数の試験所による共同実験のため、GUM に述べられた Type B の不確かさもすべて含んでいると考えた。

平均値の不確かさを表すために標準偏差に乗ずる係数( $t$  分布、95%信頼限界)は表 4 による。これで見れば  $N$  が 17 付近においては  $t$  の変化は小さいので本共同実験における信頼性は十分であることが分かる。分析値の不確かさは小数点以下 1 桁の表示とし、濃度値は不確かさの表示桁まで表示した。

#### (2) 試験所全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差)

標準物質の使用者自身のニーズに基づいて別の不確かさが計算できるよう試験所全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差) も表示した。 $2 \times SD$ 、 $3 \times SD$  が必要な場合は、使用者が自らこの値から計算を行うことができる。濃度値の不確かさの桁までの表示を行った。



表 4  $t$  分布表

自由度 $n$	$N$	$t$	$\sqrt{N}$	$t/\sqrt{N}$
1	2	12.706	1.414	8.9845
2	3	4.308	1.732	2.4872
3	4	3.182	2.000	1.5910
4	5	2.776	2.236	1.2415
5	6	2.571	2.449	1.0496
6	7	2.447	2.646	0.9249
7	8	2.365	2.828	0.8362
8	9	2.306	3.000	0.7687
9	10	2.262	3.162	0.7153
10	11	2.228	3.317	0.6718
11	12	2.201	3.464	0.6354
12	13	2.179	3.606	0.6043
13	14	2.160	3.742	0.5773
14	15	2.145	3.873	0.5538
15	16	2.131	4.000	0.5328
16	17	2.120	4.123	0.5093
17	18	2.110	4.243	0.4973
18	19	2.101	4.359	0.4820
19	20	2.093	4.472	0.4680

自由度  $n=N-1$ 

#### 4.4 含有率の値付けのための基礎データ

ここで用いた項目とその意味や計算方法などについて下記に述べる。

- (1)  $N$  : 不満足なデータを削除した後の、最終的な統計計算に使用したデータ数。
- (2) average : 採用したデータの平均値。平均値の不確かさが示された有効桁までを含有率の値として採用した。
- (3) median : ロバスト法による中央値(従来法の平均値に相当)
- (4)  $U_{95\%}$  : 採用したデータの平均値の不確かさ。  $T \times SD/\sqrt{N}$
- (5)  $SD$  : 採用したデータの平均値の標準偏差。
- (6)  $NIQR$  : ロバスト法による正規化された四分位範囲(従来法の標準偏差に相当)。
- (7)  $U_{95\%}CV\%$  :  $U_{95\%}/\text{average}$  を%表示。
- (8)  $CV\%_{\text{clas}}$  :  $SD/\text{average}$  を%表示した。相対標準偏差  $RSD$  に同じ。
- (9)  $CV\%_{\text{rob}}$  :  $NIQR/\text{median}$  を%表示した。
- (10) ロバスト  $z$  スコア = (各所の値 - median) /  $NIQR$ 。但し、削除前の値を使用した。

##### (1) 固相抽出法と液-液抽出法による定量値の差

共同実験では 15 試験機関が固相抽出を、11 試験機関が液-液抽出を採用していたので、そのデータから方法間に有意な差があるかどうかの確認を行った。結果の詳細な数値表は省略するが、ダイオキシン類 TEQ における方法別の数値とその出現頻度(分析機関数)を示すヒストグラムを図 3 に示す。図 3 より液-液抽出法による値と固相抽出法による値とではパターンに若干の差があり、固相抽出法では高い値が出る傾向がある。今回の共同実験ではこの高位の値はその  $z$  スコアの大きさから棄却されたため、両抽出法では差がない結果となっているが、この点は考慮しておく必要がある。

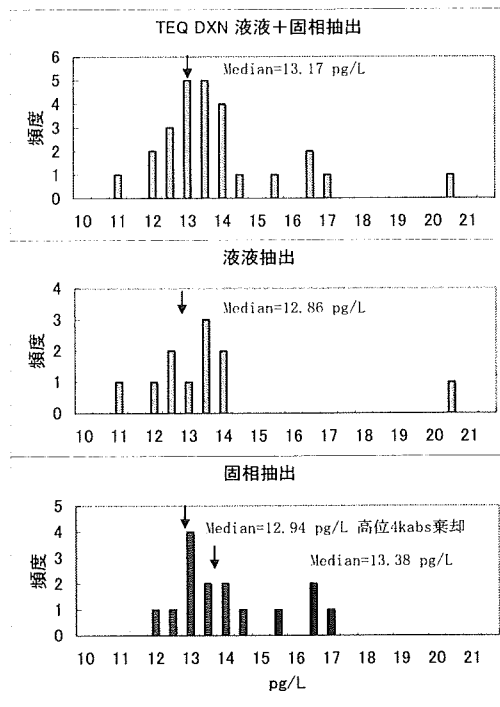


図3 抽出法による報告値のヒストグラム

しかしながら、各成分についての数値では一部の DL-PCB については無視し得ないものがあった。

## (2) 使用する分離カラムの違い

1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,7,8-HxCDF については、キャピラリーカラムの分離の特徴について検証した結果<sup>文献⑧</sup>、SP-2331 及び CP-Sil88 のカラムでは、1,2,3,7,8-PeCDF の測定においてそのピークと干渉成分 1,2,3,4,8-PeCDF のピークとが完全に重なる。また、1,2,3,4,7,8-PeCDF の測定においてそのピークと干渉成分 1,2,3,4,7,9-PeCDF のピークとが完全に重なる。これに対し BPX-DXN あるいは DB-5MS カラムを用いれば上記の干渉成分を分離できる。今回の認証共同実験に参加した 26 試験機関のうち 18 試験機関が SP-2331 及び CP-Sil88 のカラムを使用し、15 試験機関が BPX-DXN、DB-5MS カラムを用いた(両方の条件を適用した試験所があるので合計は試験機関数を上回る)。

それらのピークについての平均値 ± 不確かさについて表 5 に示した。表からも分かるように、それぞれの干渉成分との重なりを分離できるカラムの使用により、分析値及びその不確かさに良好な結果が得られたので、同カラムを使用した 15 試験機関の値を使用して認証値を決定した。なお、試験機関において認証値と比較する場合には、この部分の分離に用いたカラムについて注意する必要がある。

表5 分離カラムの違いによる分析値への影響

(単位: pg/L)

対象ピーク	重なった場合 (SP-2331、CP-Sil88)	分離した場合 (BPX-DXN、DB-5MS)
1,2,3,7,8-PeCDF	2.63 ± 0.25	1.60 ± 0.10
1,2,3,4,7,8-HxCDF	11.75 ± 0.89	8.41 ± 0.65

各試験機関よりの報告値は平均値として整理し、従来通り、算出されたロバスト法  $z$  スコアの絶対値が3以上のものを異常値として棄却した。また PCDDs/PCDFs 異性体、PCDDs/PCDFs 同族体並びに DL-PCBs 異性体の各グループで、棄却対象成分数とそのグループで50%以上となった場合はそのグループ全体を棄却した。その後、通常の手法で average、median、 $U_{95\%}$  等の計算を行った。その結果を表6-1～表6-3に示す。

表の右端はこの表から求められる average と  $U_{95\%}$  の有効数字桁数を設定し、前者を認証値、後者をその不確かさとした認証値案を、相対標準偏差とともに示した表である。なお、average に対する  $U_{95\%}$  の比率が20%を超えるものについては参考値として ( ) を付けて表わし、不確かさは表示せず、室間標準偏差のみ付けた。これの計算の根拠である各試験機関の報告値は表3である。また付与値が試験機関の平均的な検出下限より低かった 2,3,7,8-TeCDD、DL-PCBs No. 81、123 及び 114 は認証書には記載しないこととした。さらに、DL-PCBs No.77、118 及び 105 については固相抽出法による値と液-液抽出法による値との差が大きいため、それぞれを参考値として記載した。

ダイオキシン類総量は、全毒性当量 (TEQ) で  $13.33 \pm 0.61$  pg/L で、 $U_{95\%}$  の CV% は5%、室間相対標準偏差 (RSD、CV%<sub>rob</sub>) は7%と良好な信頼性を示している。

表 6-1 PCDDs / PCDFs (異性体) 共同実験結果の統計計算結果 棄却後

PCDD Isomer (異性体)	TEF	TEQ(%)	N	≥3	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	CV%class	CV%rob
2,3,7,8-TeCDD	1	0.298	26	0	0.0402	0.0370	0.0168	0.0415	0.0446	42	103	121
2,3,7,8-TeCDD	1	0.484	16	0	0.0653	0.0500	0.0179	0.0335	0.0287	27	51	57
				100%								
1,2,3,7,8-PeCDD	1	4.012	22	4	0.5415	0.5229	0.0393	0.0885	0.0805	7	16	15
				100%								
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.914	23	3	1.2340	1.2150	0.0737	0.1707	0.1247	6	14	10
				100%								
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1.944	23	3	2.6242	2.5750	0.1562	0.3617	0.2830	6	14	11
				100%								
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1.452	24	2	1.9600	1.9300	0.1007	0.2397	0.1611	5	12	8
				100%								
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1.525	21	5	20.5824	20.3050	0.9712	2.1336	1.1490	5	10	6
				100%								
OCDD	0.0001	0.029	23	3	39.5159	38.9000	2.3320	5.3982	3.7306	6	14	10
				100%								
PCDF Isomer (異性体)												
2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.491	24	1	0.6629	0.6245	0.0761	0.1813	0.1617	11	27	26
				100%								
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.592	15	1	1.5975	1.5785	0.1007	0.1744	0.1446	6	11	9
				100%								
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	32.233	22	4	8.7002	8.6693	0.2527	0.5693	0.4676	3	7	5
				100%								
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	6.233	15	1	8.4123	7.8400	0.6474	1.1689	0.9741	8	14	12
				100%								
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	9.092	23	3	12.2711	12.1500	0.4288	0.9926	1.0156	3	8	8
				100%								
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	1.472	24	2	1.9869	1.9143	0.1188	0.2827	0.2161	6	14	11
				100%								
2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.1	33.662	24	2	45.4294	45.3175	1.7453	4.1555	3.5638	4	9	8
				100%								
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	4.498	24	2	60.7088	60.3950	2.9846	7.1062	5.9369	5	12	10
				100%								
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	1.487	24	2	20.0727	19.5750	0.9104	2.1677	1.5882	5	11	8
				100%								
OCDF	0.0001	0.062	23	3	83.3030	80.1500	4.3725	10.1215	8.2266	5	12	10
				100%								
Total TEQ			23	3	13.1116	13.0492	0.4970	1.1505	0.8594	4	9	7
				100%								

付与値	±	不確かさ	室内標準偏差
- *			
0.542	±	0.039	0.088
1.234	±	0.074	0.171
2.62	±	0.16	0.36
1.96	±	0.10	0.24
20.58	±	0.97	2.13
39.5	±	2.3	5.4
0.663	±	0.076	0.181
1.60	±	0.10	0.17
8.70	±	0.25	0.57
8.41	±	0.65	1.17
12.27	±	0.43	0.99
1.99	±	0.12	0.28
45.4	±	1.7	4.2
60.7	±	3.0	7.1
20.07	±	0.91	2.17
83.3	±	4.4	10.1
13.50	±	0.50	1.15

表 6-1 の続き

TEF	TEFの平均%	N	$ Z  \geq 3$	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	CV%class	C%prob
1.2.3.7.8-PeCDF (#7ASP-2331.CPS11)		16	1 100%	2.6251	2.4953	0.2511	0.4156	0.3795	10	16	15
1.2.3.4.7.8-kCDF (#7ASP-2331.CPS11)		16	1 100%	11.7446	11.5970	0.8862	1.5350	1.0795	8	13	9

付与値	±	不確かさ	室間標準偏差
2.625	±	0.25	0.42
11.745	±	0.89	1.53

表 6-2 PCDDs / PCDFs (同族体) 共同実験結果の統計計算結果 棄却後

	TEF	TeQ当り%	N	Z  ≥ 3	Average	Median	U95%	SD	N.IQR	U95%CI%	CV%clas	CV%rob
<b>DD Homologue (同族体)</b>												
TeCDDs			21	3 100%	2.7230	2.7130	0.4865	1.0688	0.6027	18	39	22
PeCDDs			19	6 100%	7.3953	7.4370	0.4352	0.9016	0.7937	6	12	11
HxCDDs			22	3 100%	26.1632	25.1500	1.4475	3.2602	2.5408	6	12	10
HpCDDs			21	4 100%	38.9240	39.2250	1.8017	3.9581	2.6316	5	10	7
OCDD			21	3 100%	38.4040	38.5700	1.8384	4.0386	2.9170	5	11	8
Total PCDDs			22	3 100%	115.78	113.98	5.99	13.48	8.92	5	12	8
<b>DF Homologue (同族体)</b>												
TeCDFs			21	3 100%	129.6738	130.9500	4.7087	10.3442	8.2655	4	8	6
PeCDFs			20	6 100%	143.5825	144.5750	2.5501	5.4436	6.5234	2	4	5
HxCDFs			22	4 100%	197.0545	196.6500	6.7201	15.1354	14.1588	3	8	7
HpCDFs			22	2 100%	159.3341	157.8500	7.7296	17.4090	10.8693	5	11	7
OCDF			21	3 100%	84.1410	80.7500	4.6167	10.1422	9.6147	5	12	12
Total PCDFs			22	3 100%	718.0645	706.7800	21.9551	49.4485	44.1713	3	7	6
<b>Total Homologues</b>			22	4 100%	833.8444	825.8738	26.098	58.779	44.6450	3	7	5

付与値	±	不確かさ	室内標準偏差
2.72	±	0.49	1.07
7.40	±	0.44	0.90
26.2	±	1.4	3.3
38.9	±	1.8	4.0
39.5	±	2.3	5.4
114.7	±	6.0	13.5
129.7	±	4.7	10.3
143.6	±	2.6	5.4
197.1	±	6.7	15.1
159.3	±	7.7	17.4
83.3	±	4.4	10.1
713	±	22	49
828	±	26	59

表 6-3 DL-PCBs 及び Total TEQ DXNs 共同実験結果の統計計算結果 棄却後

DL-PCBs	TEF	TEQ <sub>DL-PCBs</sub>	N	Z <sub>1-3</sub>	Average	Median	U95%	SD	NIR	U95%CV	C%class	C%prob
3,4,4',5'-TeCB (#81)	0.0001	0.000	23	2	0.2574	0.2566	0.0849	0.1966	0.1223	33	76	48
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.0001	0.001	22	3	1.9064	1.6145	0.4846	1.0915	0.6957	25	57	43
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.1	2.128	23	1	2.8720	2.8430	0.2204	0.5102	0.4452	8	18	16
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.01	0.193	21	5	2.5987	2.5650	0.1719	0.3775	0.2758	7	15	11
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0001	0.000	23	3	0.2189	0.2110	0.0624	0.1444	0.1203	28	66	57
2',3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.0001	0.005	22	4	6.8293	5.4258	2.1276	4.7920	3.2135	31	70	59
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.0001	0.003	23	3	3.4931	2.7800	1.0201	2.3612	1.2752	29	68	46
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.0005	0.001	23	3	0.3447	0.2860	0.1192	0.2760	0.2136	35	80	75
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.00001	0.0001	22	4	0.8904	0.8103	0.1710	0.3851	0.2750	19	43	34
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.0005	0.010	21	5	2.5746	2.5400	0.2489	0.5468	0.6620	10	21	26
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.0005	0.007	22	4	1.7557	1.7420	0.1326	0.2987	0.1746	8	17	10
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.0001	0.004	24	1	4.8573	4.6388	0.3311	0.7884	0.6320	7	16	14
Total TEQ			23	1	0.3179	0.3126	0.0242	0.0560	0.0470	8	18	15

認証値案 (カッコ内は参考値)

付与値	±	不確かさ	室間標準偏差
- *			
(2.6)			(1.5)
(1.2)			(0.3)
2.87	±	0.22	0.51
2.60	±	0.17	0.38
- *			
(8.0)			(3.7)
(5.1)			(5.8)
(3.6)			(1.4)
(2.6)			(2.6)
- *			
0.89	±	0.17	0.39
2.57	±	0.25	0.55
1.76	±	0.13	0.30
4.86	±	0.33	0.79
0.317	±	0.024	0.056

Total TEQ DXNs	N	Z <sub>1-3</sub>	Average	Median	U95%	SD	NIR	U95%CV	C%class	C%prob
	23	2	13.4959	13.3348	0.6105	1.3032	0.9148	5	10	7
		100%								

13.81	±	0.61	1.30
-------	---	------	------

#### 4.5 認証値の決定

表 6-1～表 6-3 の average と  $U_{95\%}$  を用い、有効数字を考慮した  $\text{average} \pm U_{95\%}$  を標準物質の認証値±不確かさとし、 $U_{95\%}$  が average の約 20 % 以下であることを確認し、認証値とした。認証標準物質の記号名称はダイオキシン類分析用排水認証標準物質 JSAC 0311 とした。その認証値を表 7 に示す。ここで OCDD 及び OCDF の値が、実験結果の同族体の部（表 6-2）のそれと若干異なる。これは表 6 においては、データ棄却の方法が異性体の部と同族体の部とでは若干異なったことにより数値にずれが生じたが、認証値としては異性体の部の値をとったためである。TEQ 及び同族体の合計値の認証値は各々の認証値の合計値を採用した。また、これらの認証標準物質をまた、これらの認証標準物質を入れた 3L 入り褐色ガラス瓶専用容器をまた、これらの認証標準物質を入れた 3L 入り褐色ガラス瓶専用容器を写真 1 に示す。



写真 1 ダイオキシン類分析用排水認証標準物質の 3L 入り褐色ガラス瓶



表7 JSAC 0311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/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 (TEF)	毒性当量 (TEQ) pg/L
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	— 注3)	—	—	1	—
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.542 ± 0.039	0.088	22	1	0.542 ± 0.039
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.234 ± 0.074	0.171	23	0.1	0.1234 ± 0.0074
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.62 ± 0.16	0.36	23	0.1	0.262 ± 0.016
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.96 ± 0.10	0.24	24	0.1	0.196 ± 0.010
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	20.58 ± 0.97	2.13	21	0.01	0.2058 ± 0.0097
	OCDD	39.5 ± 2.3	5.4	23	0.0001	(3.95 ± 0.23) × 10 <sup>3</sup>
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	0.663 ± 0.076	0.181	24	0.1	0.0663 ± 0.0076
	1,2,3,7,8-PeCDF	1.60 ± 0.10 注4)	0.17	15	0.05	0.0800 ± 0.0050
	2,3,4,7,8-PeCDF	8.70 ± 0.25	0.57	22	0.5	4.35 ± 0.13
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.41 ± 0.65 注4)	1.17	15	0.1	0.841 ± 0.065
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	12.27 ± 0.43	0.99	23	0.1	1.227 ± 0.043
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.99 ± 0.12	0.28	24	0.1	0.199 ± 0.012
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	45.4 ± 1.7	4.2	24	0.1	4.54 ± 0.17
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	60.7 ± 3.0	7.1	24	0.01	0.607 ± 0.030
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	20.07 ± 0.91	2.17	24	0.01	0.2007 ± 0.0091
	OCDF	83.3 ± 4.4	10.1	23	0.0001	(8.33 ± 0.44) × 10 <sup>3</sup>
TEQ合計					13.50 ± 0.50 pg/L	
所間標準偏差 (SD)					1.15 pg/L	
P C D D 同 族 体	TeCDDs	2.72 ± 0.49	1.07	21	/	
	PeCDDs	7.40 ± 0.44	0.90	19		
	HxCDDs	26.2 ± 1.4	3.3	22		
	HpCDDs	38.9 ± 1.8	4.0	21		
	OCDD	39.5 ± 2.3	5.4	23		
	合計 (PCDDs)	114.7 ± 6.0	13.5			
P C D F 同 族 体	TeCDFs	129.7 ± 4.7	10.3	21		
	PeCDFs	143.6 ± 2.6	5.4	20		
	HxCDFs	197.1 ± 6.7	15.1	22		
	HpCDFs	159.3 ± 7.7	17.4	22		
	OCDF	83.3 ± 4.4	10.1	23		
	合計 (PCDFs)	713 ± 22	49			
PCDDs + PCDFs		828 ± 26	59			

表7 の続き JSAC 0311 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/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 (TEF)	毒性当量 (TEQ) pg/L
3,4,4',5'-TeCB (# 81)	— 注3)	—	—	0.0001	—
3,3',4,4'-TeCB (# 77)	(2.6) 注5) (1.2) 注5)	(1.5) (0.3)	14 9	0.0001 0.0001	(0.00026) (0.00012)
3,3',4,4',5'-PeCB (# 126)	2.87 ± 0.22	0.51	23	0.1	0.287 ± 0.022
3,3',4,4',5,5'-HxCB (# 169)	2.60 ± 0.17	0.38	21	0.01	0.0260 ± 0.0017
2',3,4,4',5'-PeCB (# 123)	— 注3)	—	—	0.0001	—
2,3',4,4',5'-PeCB (# 118)	(8.0) 注5) (5.1) 注5)	(3.7) (5.8)	13 9	0.0001 0.0001	(0.00080) (0.00051)
2,3,3',4,4'-PeCB (# 105)	(3.6) 注5) (2.6) 注5)	(1.4) (2.6)	13 9	0.0001 0.0001	(0.00036) (0.00026)
2,3,4,4',5'-PeCB (# 114)	— 注3)	—	—	0.0005	—
2,3',4,4',5,5'-HxCB (# 167)	0.89 ± 0.17	0.39	22	0.00001	(8.9±1.7)×10 <sup>-6</sup>
2,3,3',4,4',5'-HxCB (# 156)	2.57 ± 0.25	0.55	21	0.0005	0.00129 ± 0.00013
2,3,3',4,4',5'-HxCB (# 157)	1.76 ± 0.13	0.30	22	0.0005	0.00088 ± 0.000065
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (# 189)	4.86 ± 0.33	0.79	24	0.0001	0.00049 ± 0.000033
TEQ合計				0.317 ± 0.024	pg/L
所間標準偏差 (SD)				0.056	pg/L

(3) 合 計

ダイオキシン類	TEQ合計	13.81 ± 0.61	pg/L
	所間標準偏差 (SD)	1.30	pg/L

注1) 不確かさは95%信頼限界で(スチューデントの $t \times$  所間標準偏差(SD)) ÷ (採用データ数(N)の平方根)で計算した。表の不確かさは、認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差(SD)も考慮するのが妥当である(本認証書付録参照)。

注3) 測定値が試験所の平均的な検出下限より低値であったため、記載せず。共同実験における定量値は本開発成果報告書を参照。

注4) 本認証値は干渉成分を分離可能なカラムを使用した試験所のみによる値である(詳細は、本標準物質の認証書 認証値の決定方法 の項及び本開発成果報告書を参照)。

注5) 固相抽出法による値と液-液抽出法による値とに差があり、不確かさも大きいため、両者の値を参考値として並列記載した。上段が固相抽出による値、下段が液-液抽出による値。認証値、所間標準偏差値及び毒性当量値における弧内の数値は参考値を表す。

#### 4.6 認証値表の利用の仕方

##### 4.6.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係

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。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (2)$$

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 の場合を例として図 4 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  $\sigma$  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 0.470 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$  の 1/2 を  $\sigma$  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。

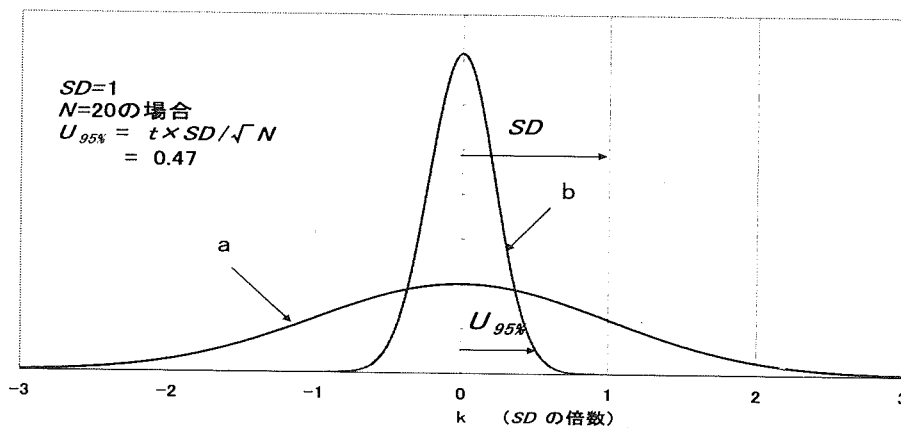


図 4 SD と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差  $\sigma$  として描いた正規分布

この図における分布は、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。

##### 4.6.2 所間標準偏差を利用する場合

一般に、試験機関において標準物質を分析すると、認証値との差が所間標準偏差の 2 倍以内にあることが望ましい。これは、例えば技能試験で  $z$  スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の値} - \text{認証値}) / \text{所間標準偏差} \quad \dots \dots \dots (3)$$

7 試験機関 (A~G) が 4 回にわたり実施した共同実験結果の  $z$  スコアの例を図 5、6 に示す。図 5 はある類似の測定の 4 回にわたる共同実験において、結果が良好であった 7 試験機関 (A~G) の測定値の  $z$  スコア値と試験回数との関係をそのままプロットしたものである。いずれの試験機関も  $z$  スコアの絶対値が 2 以下であるが、必ずしも付与値の不確かさの範囲内には入っていない。

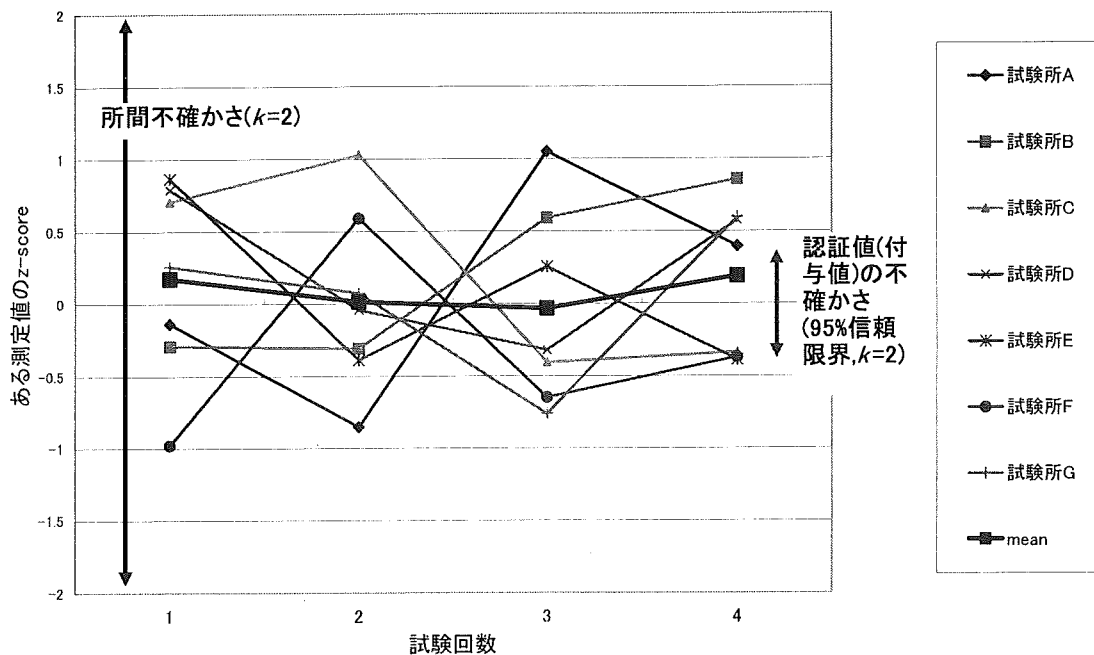


図5 共同実験における各試験機関のある測定値のzスコアの例

#### 4.6.3 認証値の不確かさを利用する場合

しかし、一つの試験機関で長期間にわたり、分析を行なった場合の累積平均値は認証値との差が所間標準偏差の2倍以内にあるだけでは不十分で、95%信頼限界（不確かさ）内に入ることが望ましい。そうでない場合は、その試験機関はバイアスを持っていると考えるのが妥当である。これらに関して、試験機関における長期（月単位又は年単位）にわたる測定値の平均値と認証値を比較するには  $En$  値を使用するのが便利である。

$$En = (x - X) / (U_x^2 + U_X^2)^{0.5} \dots \dots \dots (4)$$

ここで  $x$  : 試験機関の値  
 $X$  : 認証値  
 $U_x$  : 試験機関の値の不確かさ  
 $U_X$  : 認証値の不確かさ

試験機関の値の不確かさは、下記の式で求めることができる。

$$U_x = U_{x95\%} = t \times SD_{WR} / \sqrt{n} \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $t$  : スチューデントの  $t$   
 $SD_{WR}$  : 所内標準偏差  
 $n$  : 採用データ数

注：標準物質の分析は、定期的に行う必要があるとともに特に良好な条件のみを選ぶのではなく、通常の作業条件を網羅する各種条件を選んで実施する必要がある。

参考：  $N$  (又は  $n$ )、 $t$ 、 $\sqrt{N}$  (又は  $\sqrt{n}$ ) 及び  $t/\sqrt{N}$  (又は  $t/\sqrt{n}$ ) の関係については、表4の  $t$  分布表を参照。

また認証値の不確かさは室間標準偏差を $\sqrt{n}$ で除しているため、試料の不均質性に相当する不確かさより小さいこともあり得る。同一瓶内の非常に接近した試料を併行条件で分析したとき異なった値を示すが、この違いは試料の不均一性と分析そのもののばらつきによって生じるものであり、これを分別することはできない。従って、多くの試料を分析してその平均値と不確かさを求め、認証値とその不確かさとの比較から、分析の精確さを確かめることが必要である。

図6は図5と同じ試験所の測定値のzスコア値と試験回数を示すが、試験回数ごとのzスコアの累積平均値をプロットしたものである。いずれの試験所も3～4回以降の累積平均値は付与値の不確かさの範囲内にあり、これらの試験所にはバイアスがないことがわかる。

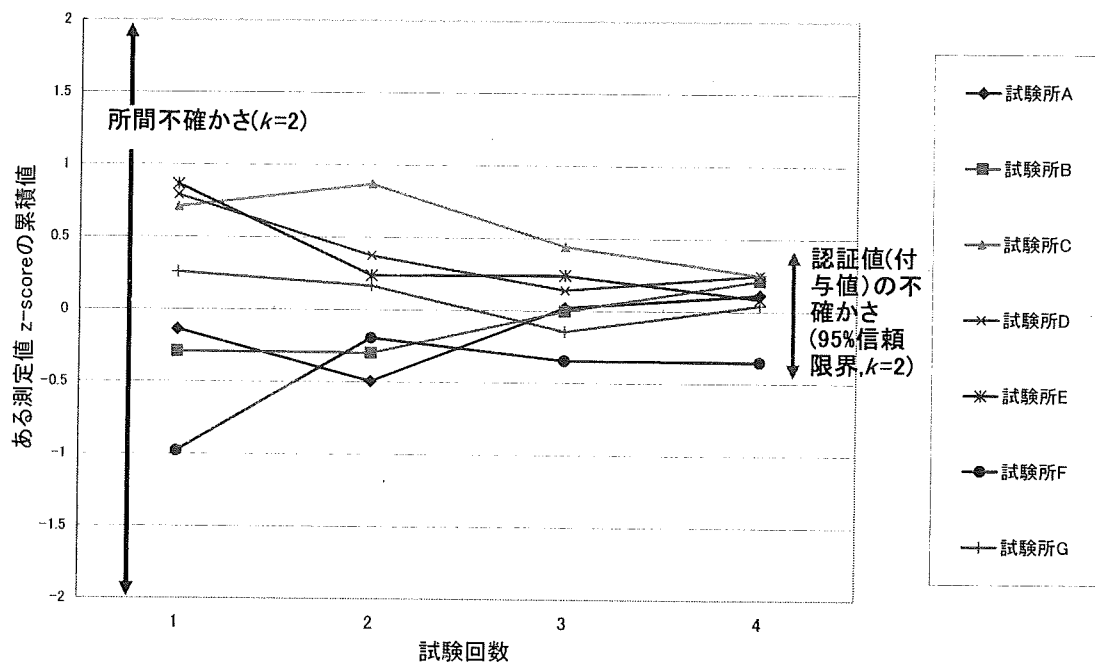


図6 共同実験における各試験所のある測定値のzスコア累積値の例

## 5. 認証書

以上の結果から、JSAC 0311 の認証書を付属資料 IV<sup>注4)</sup>のように作成した。

注4) 認証書； JSAC 0311 排水認証標準物質 ダイオキシン類分析用

## 6. おわりに

環境分析における極低濃度のダイオキシン類分析用の組成標準物質は世界的にも例は多くない。そして平成14年度からの経済産業省委託研究として我々が実施したダイオキシン類分析用排水標準物質はさらに例が少ない。排水中のダイオキシン類の分析は需要が多く見込まれるために、本排水標準物質の開発は価値の高いものであるといえよう。水中のダイオキシン類の安定性や存在形態については不明な点が多く、そこから安定性を保証する標準物質を開発することは、手探りの状態から始めなければならなかった。本報告書では標準物質の形態と抽出法については触れてあるが、そのほか、ダイオキシン類の粒子態と溶存態への分布の差、成分やその存在状態によるクリーンアップスパイク回収率の問題、成分による室間精度への影響などについてもそれぞれ議論がなされ、確認実験が行われた。これらの結果は、本報告書では割愛しており、近く本学会誌 分析化学 (*Bunseki Kagaku*) に報告する予定である。

ばいじん認証標準物質 JSAC 0511、JSAC 0512 の開発段階で得た GC キャピラリーカラムの液

相の種別による分離能力の差の問題とともに、これらはこの分野に大きく貢献していると考えられる。  
本開発の遂行にあたり、惜しみない御協力を頂いた関係者・関係機関の皆様には深甚なる謝意を表する次第である。

#### 参考文献

1. 「ダイオキシン類分析用フライアッシュ標準物質の開発」；飯田芳男ほか、分析化学（Bunseki Kagaku），50, 8, p571(2001)
2. 「ダイオキシン類分析用フライアッシュ標準物質 JSAC 0502 の開発」；飯田芳男ほか、分析化学（Bunseki Kagaku），54, 10, p107(2005)
3. 「ダイオキシン類分析用土壌標準物質(JSAC 0421, JSAC 0422)の開発」；飯田芳男ほか、分析化学（Bunseki Kagaku），53, 11, p1335(2004)
4. 「ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル同族体分析用河川底質標準物質の開発」；岡本研作ほか、分析化学（Bunseki Kagaku），51, 11, p1049(2002)
5. 「ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル同族体分析用海域底質標準物質の開発」；保母敏行ほか、分析化学（Bunseki Kagaku），54, 4, p307(2005)
6. 「ばいじん中ダイオキシン類分析用標準物質 JSAC 0511, JSAC 0512 の開発」；飯田芳男ほか、分析化学（Bunseki Kagaku），55, 5, p329(2006)
7. 「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」；日本工業規格 JIS K 0312-2005
8. 「ダイオキシン類分析におけるガスクロマトグラフ分離の検討」；飯田芳男ほか、分析化学（Bunseki Kagaku），55, 8, p605(2006)

#### 付属資料

- I 予備試験及び中間試験結果
- II 共同実験要領
- III 共同実験結果報告用紙
- IV 認証書 JSAC 0311 排水認証標準物質 ダイオキシン類分析用

本標準物質は、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、独立行政法人 製品評価技術基盤機構とともに共同で開発したものである。

但し、当該委託費には、認証した標準物質の保存・頒布等に要する費用（管理費を含む）は含まれない。



## 付属資料 I

### <予備試験及び中間試験>

#### 1. 採水

採水時期は、予備試験として2003年2月に実施し、中間試験として2003年9月にそれぞれ下記に示す方式により行った。

処理施設の2段目沈殿槽にホースを入れ、ポンプで水を汲み上げ、2トンタンク（鋼製、長さ2m、幅1m、深さ1m）へ導いた。タンク底部には2台の攪拌ポンプを設置し、瓶への採水中は攪拌をおこなった。導水管のタンクへの放流口にはろ布（予備試験）またはプランクトンネット（中間試験・本試験）をとりつけた。採取した排水の外観は無色透明であった。しかし、瓶への採水を続けていると徐々に浮遊粒子状物質が生成してきた。これは沈殿槽が細く深いため、水と空気との接触表面積は小さいが、水がオープンなタンクに移り、かつ攪拌ポンプで攪拌されると、空気との接触が急激に増大するためと考えられる。

タンクの水をポンプで採取し、容量3Lの試薬用褐色ガラス瓶に容量いっぱいまで注入した。採水は予備試験用、中間試験用及び本試験用と3回行ったが、均質性対策から瓶への注水方法は毎回改良を行った。

#### 2. 予備試験（第1次採水）

##### 2.1 採水と試験単位

タンクに水を注水し、浮遊物質があれば除去した後、攪拌ポンプを起動させて、A、B 2台の採水ポンプにより2系統平行に水面上部から採水、瓶へ順次充填し、各ポンプにつき240本、計480本をとった。試料の瓶には下記の2.2(1)でとった試料群を除いた420本についてポンプごとに採取順で番号を付けた。ただし、Aポンプ分は1～210、Bポンプ分は211～420と、ポンプ別で同じ番号が生じないように配慮した。採水は2003年2月下旬に行った。分析は瓶10本分を1単位とした。

##### 2.2 ばらつきの検討

###### (1) 採取ポンプ別時系列採取のばらつき

ポンプA、Bそれぞれにつき、時系列的に試料群をとって評価した。すなわち、瓶充填開始後、①1本目から10本目までの10本、②115本目から124本目までの10本、③231本目から240本目までの10本 をとり、10本で1試料、すなわちポンプ当たり3試料につきダイオキシン類の分析を行い、時系列採取のばらつきの検討を行った。

###### (2) ランダム採取におけるばらつき

(1)で使用した試料を除いた420本の中から無作為に10本ずつ取って、それを1試料とし、4点の試料についてダイオキシン類の分析を行いランダム採取のばらつきの検討を行った。その結果から、試料グループにおけるCV%を計算した結果を図1に示す。



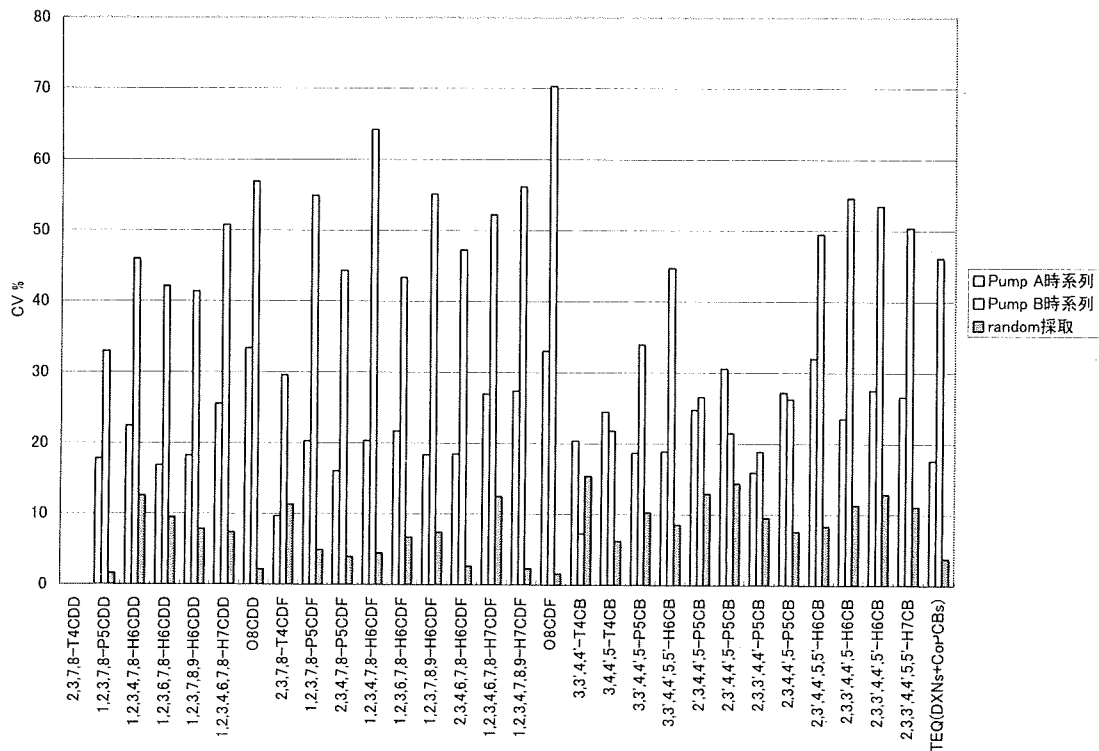


図1 試料採取グループにおけるダイオキシン類各成分分析値のばらつき (2,3,7,8-TeCDDはN.D.)

これより、時系列による変動はかなり大きいですが、ランダム採取では偏差はかなり小さくなり、均質性は改善されることがわかる。時系列データに大きい変動がみられるのは、採水中に発生する浮遊粒子状物質（1.採水参照）の濃度がタンク底部ほど高まるためか、と考えられる。均質性を保証しようと水中ポンプで攪拌しながら採水したのであるが、なお攪拌が十分でなかったためかもしれない。

なお、上記はばらつきの検討であるが、合計 *TEQ* 値について、A、B各ポンプ採水の時系列変動をみたところ、100～120本目のあたり、すなわちタンク内水位が1/2となったあたりから増大の傾向が認められた。これは底部ほど浮遊粒子状物質の密度が上がるためと考えられる。

### 2.3 排水標準物質の形態の検討

排水中のダイオキシン分析の需要は極めて高いにもかかわらず、ダイオキシン類分析用としての排水標準物質は世界的に見ても例が少なく、かつその形態や長期安定性については未確定な点が多い。

例えば JIS K 0312 「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラノ PCB の測定方法」では、試料水を 0.5 μm 目のろ過材でろ過し、ろ液は固相抽出もしくは液液抽出を行い、ろ紙上残渣にはソックスレー抽出を適用し、両抽出液を合わせてからクリーンアップ・分画を実施する、と規定している。すなわち対象は排水であってもダイオキシン類の浮遊粒子状物質への吸着分を重要視していることがわかる。また一般論として、水中の溶存相では化学反応が進行するかもしれないし微生物等による分解も考えられる。こういったことを参考にして排水標準物質の形態を次のように想定した。

a. 褐色ガラス瓶にとった原料水をそのまま 5°C で保存。これを「生水」と称した。

- b. 滅菌のため、「生水」に硝酸を濃度が 0.05 N になるように添加。5°C で保存。これを「硝酸添加」と称した。
- c. 原料水をろ過したガラス繊維ろ紙に捕集された浮遊粒子状物質（ろ紙とも）及びろ過後の原料水を通した固相捕集剤ディスク（ODS シリカゲル、Empore）。固相捕集と称した。保存は 5°C 及び -80°C の 2 条件。（排水標準物質であっても形態は水ではない。）  
注：JIS K 0312 では、固相抽出法試料とは、ろ過後のろ紙（上の残渣）及びろ液を通したディスクをいう。
- d. 固相捕集品をトルエンでソックスレー抽出し、抽出液を濃縮後、アンプルに封入、室温保存。抽出液と称した。
- e. 原料水をオートクレーブ滅菌したステンレス鋼容器に移し、120°C、1.2 気圧、2 時間の加温加圧処理を行い、5°C で保存。オートクレーブと称した。

## 2.4 形態別安定性の試験

時系列ばらつきの検討用以外の 420 本から無作為に選んだ 10 本 1 組を 1 試料とし、前節にあげた形態 a~e のものをそれぞれ作製し、採取又は調製直後と 6 ヶ月後、12 ヶ月後及び 24 ヶ月後にダイオキシン類の含有率試験を行い、標準物質としての安定性を確認した。なお、6 ヶ月後あるいは 12 ヶ月の試験で数値の変化の大きいことが認められたものは以後の試験を中止することとした。その実施計画を表 1 に示す。

表 1 安定性予備試験計画と試料数

	採取直後	処理後	6 ヶ月	12 ヶ月 <sup>注)</sup>	24 ヶ月	計
生水	10		2	2	2	16
硝酸添加		2	2	2	2	8
固相捕集、5°C			2	2		4
固相捕集、-80°C			2	2		4
抽出液			2	2		4
オートクレーブ		2	2		2	6

注)：12 ヶ月試験は諸般の事情から 9 ヶ月経過の時点で実施した。

その結果をダイオキシン類 *TEQ* 合計でまとめたものを表 2 に、その変動の状況を平均値を用いて図 2 に示す。

表 2 各形態排水の安定性

(単位：pg/g)

試験年月	Mar., '03	June, '03 <sup>注)</sup>	Sept., '03	Dec., '03	Jan., '05
生水	13.3		11.0	14.2	16.3
生水	13.7		12.3	13.3	15.9
硝酸添加	13.1		11.2	14.1	15.9
硝酸添加	12.5		11.9	12.4	21.9
固相捕集、5°C			10.9	11.2	
固相捕集、5°C			10.4	10.6	
固相捕集、-80°C			12.3	10.7	13.6
固相捕集、-80°C			11.7	11.9	15.2
抽出液			11.1	13.2	
抽出液			12.8	14.8	
オートクレーブ		7.8	8.5		10.9
オートクレーブ		8.0	8.0		10.2

注)：オートクレーブ初回試験は装置整備の都合上、予定より 3 ヶ月遅れた。

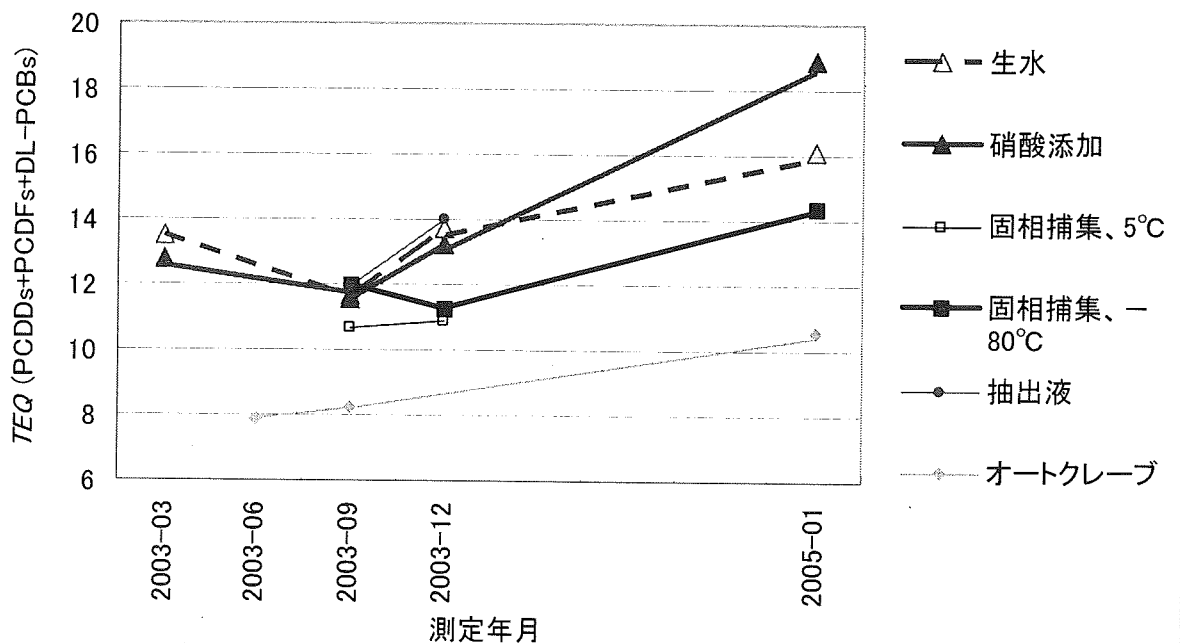


図2 安定性予備試験の変動状況結果 (平均値を使用)

保存試験の試験期間は2年間であったが、開発作業の進行計画から第1次の判定は9ヶ月保存試験の結果が得られた段階で行った。表2及び図2からみると、生水及び硝酸添加は6ヶ月の段階で減少が起こり、9ヶ月の段階で復帰している、変動があったかのように見える。この変動は数値にして約10%である。その拡張不確かさ±RSD 10%は図より±1.2 pg/Lに相当する。過去のいくつかの環境試料についてのダイオキシン類分析共同実験におけるRSDが、たとえばJSAC 0501(フライアッシュ)で13.2%、JSAC 0431(河川底質)で9.6%であったことを比較しても決して大きい変動ではない。この図における測定値の分布におけるばらつきを考慮した許容差は $2\sqrt{2} \times \sigma = 2 \times 1.4 \times 1.2 = 3.5 \text{ pg/L}$ となり、変動は許容差内におさまっている。この結果より生水及び硝酸添加は9ヶ月間安定であった、と判定し、安全のため防腐剤として硝酸を加えた水を標準物質の形態とすることとした。

なお、22ヶ月保存後の試験の結果ではより変化が大きいように見える。しかしながら-80°C保存固相捕集品はもっとも安定なものであるから、その変動は測定誤差によるものと考えることができる。そして、図で見られるように生水及び硝酸添加の変化は-80°C保存固相捕集品のそれと平行しているため、これらも安定であった、と判断できる。これより保存9ヶ月時点での上記の判断は正しかったことが保証された。

### 3. 中間試験 (第2次採水)

#### 3.1 採水方法の変更

予備試験では、瓶によるばらつきの影響を小さくするため、試料のサイズを30L (3L瓶10本)としたが、これの分析前処理にはかなりの労力と時間を必要とする。標準物質としての使いやすさを考えれば、試料サイズを縮小した方が好ましく、3L瓶1本を単位とした。

タンクに水をとるとき、フィルターで水をろ過しても、瓶への採水が進行するにつれてタンク内に浮遊粒子状物質が目視されるようになる。浮遊粒子状物質の存在状態は不均一であるからその混入はダイオキシン類分析値のばらつきの大きい要因となると考えられる。そこで、タンクへの注水

時には 48 μm 目のプランクトンネットを通過させること、また第 1 次採水の結果を考慮して底部に滞留する浮遊粒子状物質の影響をさけるため、タンクの水位が当初の 1/2 程度になれば採水を停止することとした。

採水ポンプは 3 台とし、1 台 (ポンプ A) はタンク底部に固定し、あと 2 台 (ポンプ B、C) はフロートにより水面下約 20 cm に取水口を固定した。

一方、ポンプからの水を受けるガラス瓶は、40 本、40 本、230 本の 3 群に分け、ポンプ A、B からはそれぞれ 40 本の瓶に瓶容量の 1/10 ずつ時系列で注水した。すなわち、瓶容量 1/10 の順次注水を 10 回繰り返した。残る 230 本の瓶へはポンプ C で順に満水して行った。

水処理施設からタンクへの注水は瓶充填作業前日の午後に行き翌朝まで静置し、瓶充填開始 50 分前にタンク底部に置いた攪拌ポンプを始動した。なお、タンク注水時、注水開始前にプランクトンネットなしで 5 瓶 (原水網なし)、ネット通過で 5 瓶 (原水網ろ過) を採取、比較試料とした。

瓶への採取は 3 系列同時に行ったが、採水によるタンク内水位の低下、あるいは時間経過 (浮遊粒子状物質の生成) がダイオキシン類濃度測定値に影響するかもしれないことを仮定し、ポンプ C で 20 本採取する間にポンプ A 及び B で各々 1/10 容量×40 本の採水となるよう、3 者間で採水速度 (時間経過) の調整を行った。採水量は前日の 10 本を合わせて 320 本であった。瓶番号は次の通り。

- ① 原水網なし : 1~5、 ② 原水網ろ過 : 6~10、 ③ A ポンプ (底部、1/10) : 11~50
- ④ B ポンプ (上部、1/10) : 51~90、 ⑤ C ポンプ (上部、満水) : 91~230

採水は 2003 年 9 月上旬に行った。

### 3.2 採水方法と均質性

3.1 による採取試料の分析値の傾向を図 3 に示す。

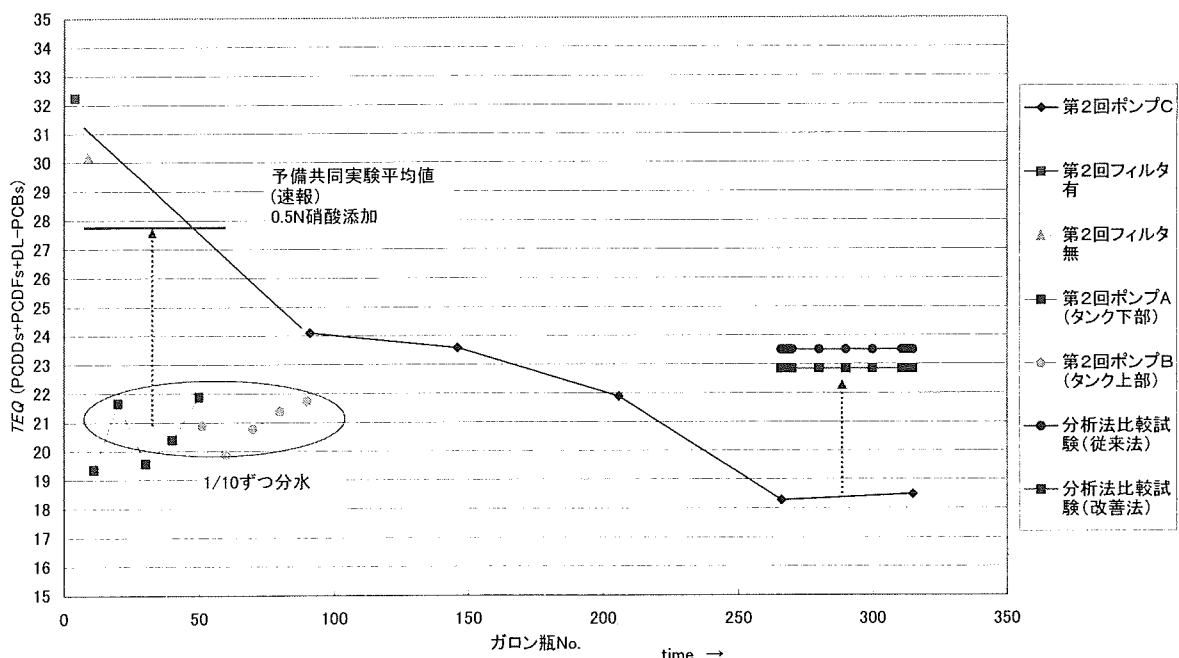


図 3 採水方法と分析値

図中「第 2 回」とは中間試験のための第 2 次採水の意。

この結果から次のことがわかった。

- (1) 前日採取の原水について、そのプランクトンネットによるろ過の有無の差は顕著ではない。
- (2) 1回の満水による方法で採取したものは、分析値に採取順（時間）による減少傾向が見られる。特に前日採取と当日採取との差が大きい。
- (3) 1/10 づつの繰り返し採取ではばらつきは小さく、時間による傾向はみられない。
- (4) 底部採取と水面採取とでは後者の方がばらつきが小さいようである。

これより、水面下部 20 cm 程度より採水し、瓶容量 1/10 の繰り返し注水を行えば標準偏差は 10 % 程度に収まる感じであり、それはこれまでの土壌、フライアッシュ及び底質認証標準物質の実績と同程度であることから、均質性は問題ないと判断した。

### 3.3 採水時間経過と pH、浮遊粒子状物質及びダイオキシン類 TEQ 値

3系統の採水ポンプを平行に使用して瓶に水を採取するには約 3 時間を要する。本文 2.1 の原料水で述べたようにプラントからの原料水採取は硫酸礬土処理後の沈殿槽からであり、この沈殿槽は縦長で水深は大で水面面積は小さい。ここから汲み上げられた水がオープンなタンクで攪拌されているのである。従って空気酸化がタンク内で進行していると考えてよい。その結果として採取水の pH は採水開始時 7.7 程度であったものが徐々に上昇し、300 本前後では 8.1 程度で安定している。一方、浮遊粒子状物質の測定値は殆ど変化がなかった。これは同粒子状物質が十分に熟成される時間がなかったこと、そして同粒子状物質測定之感度によるものであろう。

この pH 変化によりダイオキシン類 TEQ 値の変化が認められた。その状況を図 4 に示す。これは浮遊粒子状物質の熟成の進行と、未熟成浮遊粒子状物質を含むろ液からの液-液抽出の不十分さによるものかもしれない。

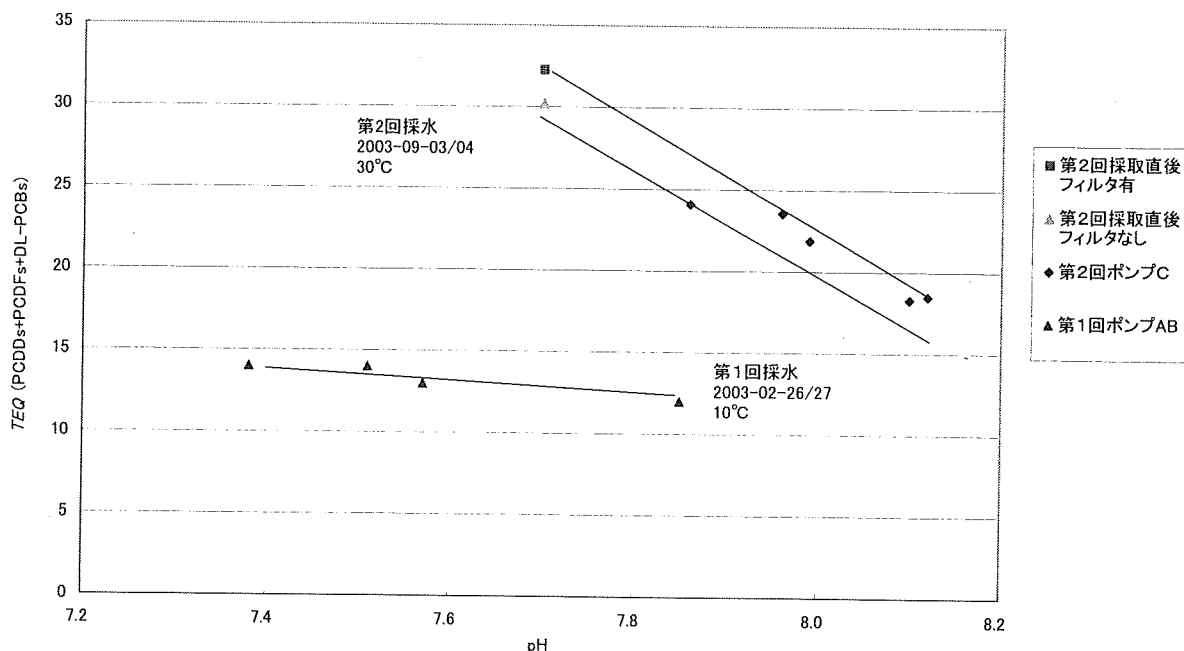


図 4 採水 pH とダイオキシン類 TEQ 値

なお、これは 03 年 9 月初めに行われた第 2 次採水についての結果であり、その水温は 30°C であった。図 4 には同年冬季、2 月下旬に行われた第 1 次採水の結果も示してある。水温 10°C では pH は

殆ど変化していない。この差は水処理剤の反応の進行や粒子状の成長の速度の差によるものである。このように時間経過による水処理反応の進行は実在し、かつ季節差が存在する。ダイオキシン類 *TEQ* 値はその影響を受ける。したがって第2次採水で採用した瓶容量 1/10 の繰り返し採水は有効かつ必須の手法であることがわかった。

### 3.4 予備共同実験

以上より採水試料の安定性及び均質性の状況が判明したので、試験機関への輸送中の安定性や試験所間の分析精度を把握するために第2次採水を用いて予備共同実験を実施した。

試料としてはポンプ A、B によって 3 L 瓶へ 1/10 容量繰り返し採水を行い、硝酸を 0.05N となるよう添加し、5°C に保管したものを、各試験機関に予備を含めて 4 本を送付した。試料は 2003 年 12 月に送付、データは翌 04 年 3 月初めに提出が終わった。ダイオキシン類分析用排水標準の試みは現在他に例をみないので、慎重を期して試験機関は委員会で下記の 8 機関を選定した。

#### 予備共同実験参加分析機関 (五十音順)

イビデンエンジニアリング株式会社  
栗田工業株式会社 技術開発センター  
株式会社 環境管理センター  
株式会社 関西環境管理技術センター  
株式会社 関西総合環境センター  
株式会社 島津テクノリサーチ  
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

試験結果を表 3-1～表 3-4 に示す。結果を全体としてまとめた表 3-4 では、相対標準偏差 (RSD)、及び室間標準偏差に相当する *CV%rob* とも 8% であった。これは過去の多くのダイオキシン類分析共同実験におけるそれと同レベルであり、この方式で作製した排水標準物質の均質性、安定性等には問題がないことを示すものと考えてよい。

表 3-1 予備共同実験結果 (1) PCDDs / PCDFs 異性体

単位 : pg / L

分析機関番号	1	2	3	4	5	6	7	8	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD %	CV% <sub>rob.</sub>
PCDDs																
2,3,7,8-TeCDD	0.1520		0.1508	0.2570	0.1480	0.07315	0.06595	0.11137	0.1369	0.148	0.059364	0.064185	0.048839	43	47	30
1,2,3,7,8-PeCDD	0.8810	0.8520	1.4035	1.605	1.006	1.080	1.290	1.658	1.2219	1.185	0.263361	0.314949	0.355175	22	26	30
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.790	2.765	2.856	2.725	1.770	2.545	3.060	3.438	2.619	2.745	0.486216	0.581459	0.408271	19	22	15
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.100	4.675	5.193	6.100	3.965	4.110	5.095	4.836	4.697	4.5055	0.611255	0.730991	0.750196	13	16	17
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.845	3.845	3.258	4.065*	3.255	3.645	3.420	2.700	3.317	3.3015	0.358954	0.429268	0.239996	11	13	7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	30.85	31.35	31.58	33.95	33.70	34.40	34.55	33.08	32.94	33.39175	1.217453	1.455935	1.830084	4	4	5
OCDD	53.90	47.40	51.30	51.90	49.70	57.40	45.60	44.10	50.1	50.52	3.669539	4.38835	4.030819	7	9	8
PCDFs																
2,3,7,8-TeCDF	1.014	2.145	2.1365	2.020	1.710	1.370	1.360	1.8855	1.7051	1.79775	0.349143	0.417536	0.505289	20	24	28
1,2,3,7,8-PeCDF	3.865	2.025	5.3865	3.020	4.870	4.835	5.025	1.724	3.8438	4.35	1.428856	1.428856	1.584529	37	37	36
2,3,4,7,8-PeCDF	17.70	16.30	16.97	21.15	18.85	19.40	20.65	18.84	18.733	18.847	1.693788	1.693788	1.627154	9	9	9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14.05	15.35	15.595	15.60	22.55	23.35	28.00	15.28	18.722	15.5975	5.164575	5.164575	5.498222	28	28	35
1,2,3,6,7,8-HxCDF	11.85	16.60	15.355	17.20	15.25	18.70	18.55	17.885	16.4238	16.9	2.264958	2.264958	2.018189	14	14	12
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.030	1.895	2.5375	2.195	1.795	2.105	2.415	2.196	2.1461	2.15	0.248387	0.248387	0.188661	12	12	9
2,3,4,6,7,8-HxCDF	81.70	92.75	90.06	100.5	86.80	99.25	88.00	98.429	92.186	91.405	6.754083	6.754083	8.10556	7	7	9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	120.0	116.0	126.4	128.0	124.0	118.5	128.5	130.74	124.018	125.2	5.314834	5.314834	6.30105	4	4	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	33.45	32.45	33.50	38.35	36.70	38.70	34.45	32.448	35.006	33.975	2.557202	2.557202	2.900336	7	7	9
OCDF	134.5	129.5	146.1	140.0	138.5	148.0	135.0	145.2	139.6	139.25	5.423305	6.485656	7.807094	4	5	6
TEQ (PCDDs+PCDFs)	23.876	24.871	25.943	29.651	26.495	28.539	28.915	27.874	27.03769	26.75887	1.716203	2.052383	2.192575	6	8	8

数値に\*マークのあるのはロバスト z スコア絶対値が3以上のもの

表 3-2 予備共同実験結果 (2) PCDDs / PCDFs 同族体

単位 : pg / L

分析機関番号	1	2	3	4	5	6	7	8	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD %	CV% <sub>rob.</sub>
TeCDD	4.820	6.075	9.784	16.65*	8.545	6.050	8.565	3.674	8.02	7.310	3.88644	4.052433	2.318138	42	51	32
PeCDD	16.55	16.85	20.105	23.35	16.25	15.70	22.35	15.477	18.204	16.70	2.449899	2.929801	3.375695	13	16	20
HxCDD	43.40	50.85	53.97	60.45	44.90	50.10	55.45	51.27	51.30	51.058	4.613603	5.517344	4.106802	9	11	8
HpCDD	67.60	68.70	69.18	79.85	71.90	74.35	70.30	77.63	72.44	71.10	3.717879	4.446159	4.52888	5	6	6
OCDD	53.90	47.40	51.30	51.90	49.70	57.40	45.60	44.10	50.15	50.52	3.669539	4.38835	4.30819	7	9	8
PCDDs Total	186.2	189.8	204.4	231.2*	191.3	203.6	202.3	192.2	200.11	197.22	11.98327	14.33063	9.510601	6	7	5
TeCDF	378.5	391.5	332.15	425.0	345.5	363.5	317.0	374.553	365.96	369.026	28.85272	34.50457	29.34621	8	9	8
PeCDF	334.0	334.5	336.1	395.5	324.5	337.5	340.5	378.417*	347.63	336.8	21.00972	25.12523	11.56743	6	7	3
HxCDF	353.5	388.0	394.55	469.5	386.0	443.5	443.5	423.7	412.82	409.275	32.21677	38.52759	41.5128	8	9	10
HpCDF	313.0	278.0*	332.75	348.0	314.5	328.0	330.0	328.77	321.63	328.383	17.33829	20.73462	12.27778	5	6	4
OCDF	134.5	129.5	146.1	140.0	138.5	148.0	135.0	145.176	139.60	139.25	5.423305	6.485656	7.807094	4	5	6
PCDFs Total	1513.5	1521.5	1542	1778	1509	1620.5	1566	1650.6	1587.63	1553.975	77.34816	92.49959	80.45134	5	6	5
Homologues total	1699.72	1711.33	1746.33	2009.15	1700.3	1824.05	1768.27	1842.78	1787.74	1757.297	87.52938	104.6752	89.07906	5	6	5

数値に\*マークのあるのはロバスト z スコア絶対値が3以上のもの

表 3-3 予備共同実験結果 (3) DL-PCBs 単位 : pg/L

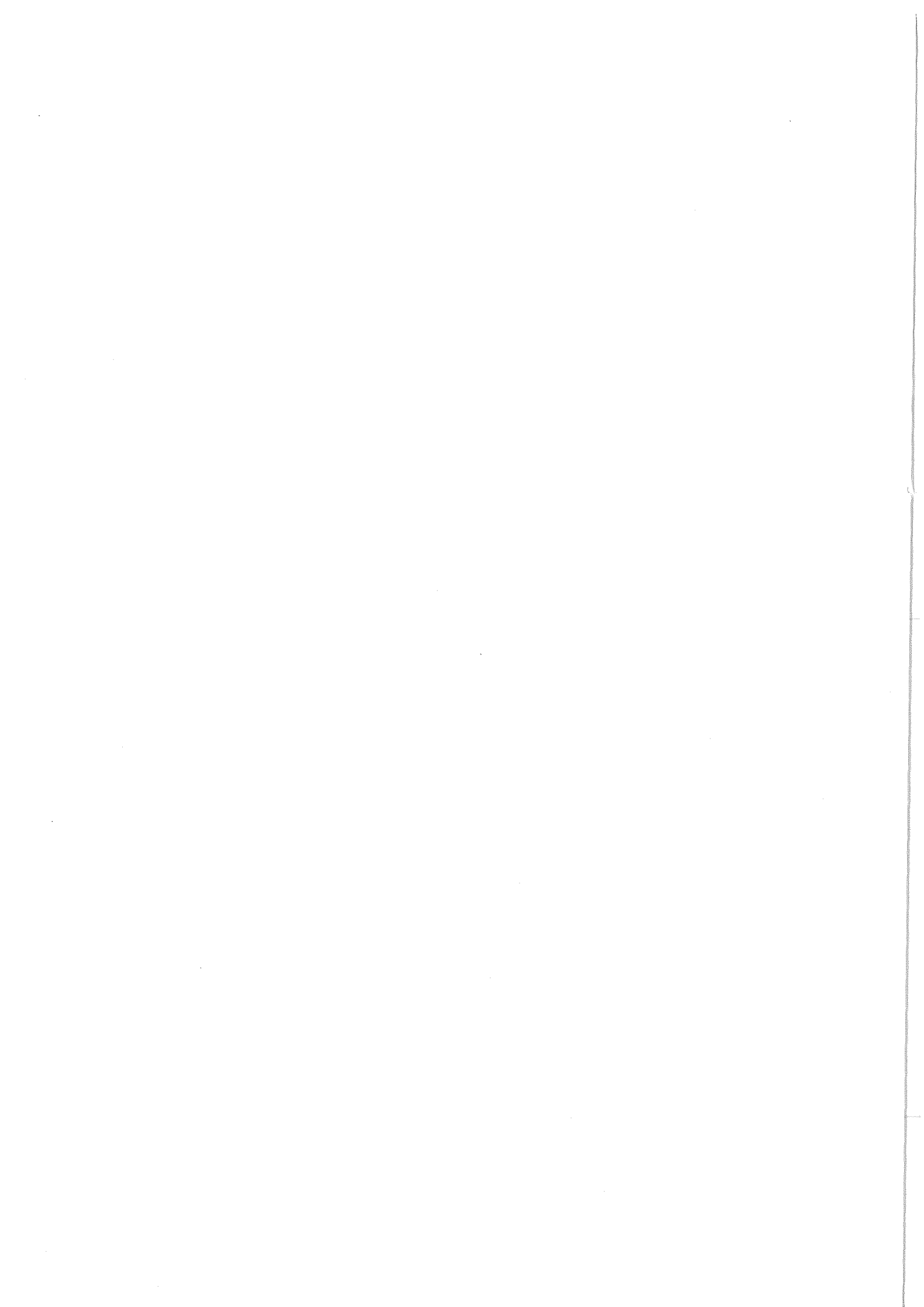
分析機関番号	1	2	3	4	5	6	7	8	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD %	CV%rob.
3,4,4',5'-TeCB (#81)	1.0	0.8	0.9	0.8	0.6	0.7	0.6	0.8	8	0.76	0.788	0.111777	0.133673	0.14498	15	18	18
3,3',4,4'-TeCB (#77)	4.5	5.6*	3.7	3.4	3.6	3.0	3.1	3.2	7	3.77	3.520	0.742434	0.887866	0.526508	20	24	15
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	6.2	5.9	5.7	7.4	7.5	8.2	7	7.1	8	6.87	7.090	0.727074	0.869498	0.928478	11	13	13
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	4.74	4.235	4.3745	6.42	5.755	6.11	5.885	5.395	8	5.36	5.575	0.688102	0.822892	0.958223	13	15	17
2,3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.4		0.5	0.2	1.5	1.3	0.2	0.4	7	0.65	0.430	0.48319	0.522424	0.452508	75	81	105
2,3,4,4',5'-PeCB (#118)	19.35	11.85	12.5	13.4	11.01	22.25*	9.07	10.82	7	13.78	12.173	3.832072	4.582722	2.913309	28	33	24
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	8.19	6.29	7.05	7.28	6.18	12.9*	4.74	4.96	7	7.20	6.667	2.154298	2.576295	1.209246	30	36	18
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.7		0.5	0.7	0.5	1.0*	0.5	0.5	6	0.63	0.519	0.195973	0.211885	0.161233	31	34	31
2,3,4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.8	1.3	0.9	0.9	1.0	1.3	1.3	1.1	8	1.06	1.035	0.175687	0.210101	0.267248	17	20	26
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	2.4	2.1	2.3	2.3	3.1	4.3*	2.1	2.1	7	2.59	2.327	0.648137	0.775098	0.318759	25	30	14
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	1.1	1.3	1.3	1.5	1.6	1.7	1.3	1.3	8	1.39	1.318	0.171429	0.20501	0.207379	12	15	16
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	3.285	4.58	3.269	4.465	4.88	4.68	4.745	4.27	8	4.27	4.523	0.535663	0.640552	0.498524	13	15	11
TEQ (DL-PCBs)	0.675	0.633	0.616	0.804	0.811	0.887	0.767	0.722	8	0.745809	0.770	0.079539	0.09512	0.104839	11	13	14

数値にキママーのあるのはロバスタ z スコア絶対値が3以上のもの

表 3-4 予備共同実験結果 (4) ダイオキシン類 TEQ 合計値 単位 : pg/L

分析機関番号	1	2	3	4	5	6	7	8	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD %	CV%rob.
TEQ (PCDDs+PCDFs+DL-PCBs)	24.55	25.50	26.56	30.46	27.31	29.43	29.68	28.65	8	27.7835	27.976	1.775329	2.123091	2.368075	6	8	8





## 付属資料 II

2003年12月10日

### 排水環境組成標準物質開発における共同実験要領

(委員会で検討中の仮案であり、変更されることがあります)

(社)日本分析化学会  
環境組成標準物質開発委員会  
委員長 飯田 芳男

#### 1. 分析試料

排水：3L ガロン瓶入り 4本

うち2本が今回の分析用試料、残り2本はキープサンプルとして+5℃以下で保存願います。

#### 2. 分析対象

試料中の下記のダイオキシン類の含有量、単位：pg/L

(1) 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (PCDDs 7種、PCDFs 10種)

2,3,7,8-TeCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD,  
1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD,  
2,3,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF,  
1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF,  
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

(2) 上記の他、次の異性体

1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD, 1,2,7,8-TeCDF,

(3) 同族体

TeCCDs, PeCCDs, HxCDDs, HpCCDs, OCCD  
TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF

(4) コプラナーPCB (Co-PCBs 12種)

IUPAC No. #77, #81, #105, #114, #118, #123, #126, #156, #157, #167, #169, #189

#### 3. 分析方法

JIS K 0312「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の測定方法」に準拠する。ただし、以下の分析操作は統一して行うこととする。

- (1) 容器に付着したダイオキシン類も有機溶媒で溶解回収し、ガロン瓶に含まれる全量のダイオキシン類を分析する。(理想としてはヘキサン洗浄水、アセトン次いでトルエン又はジクロロメタンでの洗浄が良い。)
- (2) 定量下限の関係から、試薬・容器、カラムなどのバックグラウンドなどに留意し、操作ブランク値及び定量下限値が、必要とする定量値に比して充分低いことを確認する。
- (3) クリーンアップスパイクはアセトン溶液で、ろ過前に添加する。

添加するクリーンアップスパイク用内部標準物質は前項2. 分析対象(1)及び(4)とする。

- (4) 抽出は、固相抽出法又は液液抽出法のどちらを適用してもかまわないが、破過なく、又定量的に回収すること。
- (5) JIS K 0312 7.2.2 a) 2) カラム の記述に十分留意し、分離を確認する。特に、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF、及び 1,2,3,4,7,8-HxCDF と 1,2,3,4,7,9-HxCDF との分離によく注意し、分離されたピークについて定量を行う。(複数のカラムの使用が必要とみられる。)

#### 4. 分析回数

- (1) 分析は、ガロン瓶 1 本を 1 試料とし、2 試料について実施する (独立した 2 分析)。
- ・抽出して得られた抽出液についての測定回数は各 1 回とする。
  - ・報告は、2 個の独立した分析の結果を報告してください。

#### 5. 報告

- (1) 測定値は付表 7-1、7-2 に従って記入して報告してください。
- (2) 報告値桁数は、有効数字 3 桁以上報告してください。
- (3) 各操作における手順をフロー図等で示してください。
- (4) GC/MS 分析条件等 (使用カラム、GC/MS) も報告用紙に記入してください。

以下は任意とする。

- (5) 試料量、試料測定時の検出下限、定量下限も報告のこと
- (6) 分離状態、ピーク形状、ベースラインの状態を明らかにするため、いずれかのクロマトグラムを添付すること。クロマトグラムには、定量した成分の化合物名を表示のこと。
- (7) クリーンアップスパイクの添加量及び回収率、及び操作ブランク値を報告すること。
- (8) 試料受取から試料前処理の間の保存状況を、報告すること。
- (9) JIS に規定された方法と異なる方法を用いた場合は、些細なことでもその方法の具体的内容と妥当性確認結果を報告すること。妥当性確認データがない場合でも報告のこと。

6. 報告期限 : 分析結果は、2004 年 2 月 28 日までに下記へ送付してください。

7. 報告書送付先 : 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号  
(社)日本分析化学会 環境組成標準物質開発委員会  
Tel : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572 E-mail :  
[aono@jsac.or.jp](mailto:aono@jsac.or.jp)

8. その他 : もし何か不明な点があれば、上記アドレスの小野昭紘(学会事務局長)まで FAX  
又は E-mail でお問い合わせください。

以 上

付属資料 III

ダイオキシン類分析 排水標準物質 共同実験 結果報告用紙(表紙)

事業所番号*	
分析機関名	
部課名	
責任者名	
連絡担当者名	
TEL	
FAX	
E-mail	

(\*送り状記載番号)

試料受領年月日	年 月 日
試料到着時状態	
試料保管方法(場所及び温度)	
分析開始年月日	年 月 日
報告年月日	年 月 日

ガロン瓶番号	試料 1	
	試料 2	

内容

- 1. 分析結果
- 2. 報告用紙 1
- 3. 報告用紙 2
- 4. 報告用紙 3
- 5. 報告書別紙(必要な場合)  
 JIS 及び実施要領と異なる方法を用いた場合の  
 同一性を示すデータ、  
 分析中に特に気づいたこと、  
 コメント、要望事項 等

分析結果報告用紙

(報告必須)

に試験所番号を記入し、  
 エクセルのフォーマットは修正しないで下さい。間違いを見つけたら事務局までご連絡を下さい。

欄のみに結果をインプットして下さい。

報告用紙2、5. GC-MS;  
 分析番号を記入

試験所番号

		(pg/L)	(pg/L)			(pg/L)	(pg/L)	(pg/L)				
標準数	成分	実測濃度 1	実測濃度 2	平均値	TEF (WHO1997)	(TEQ)	ブランク値1	ブランク値2	検出下限	分析方法		
ダイオキシン 異性体	P C D D	4	2,3,7,8-TeCDD									
		5	1,2,3,7,8-PeCDD									
		6	1,2,3,4,7,8-HxCDD									
			1,2,3,6,7,8-HxCDD									
			1,2,3,7,8,9-HxCDD									
		7	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD									
		8	OCDD									
		小計										
	P C D F	4	2,3,7,8-TeCDF									
		5	1,2,3,7,8-PeCDF									
		6	2,3,4,7,8-PeCDF									
			1,2,3,4,7,8-HxCDF									
			1,2,3,6,7,8-HxCDF									
		7	1,2,3,7,8,9-HxCDF									
		8	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF									
		8	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF									
小計												
DXN異性体 計												
TEQ DXN												
ダイオキシン 同族体	P C D D	4	TeCDDs									
		5	PeCDDs									
		6	HxCDDs									
		7	HpCDDs									
		8	OCDD(再掲)									
		小計										
		P C D F	4	TeCDFs								
			5	PeCDFs								
	6		HxCDFs									
	7		HpCDFs									
	8		OCDF(再掲)									
	小計											
	DXN同族体 計											
	コ プ ラ ー P C B		ノ ン オ ル ト	4	3,4,4',5'-TeCB(#81)							
				3,3',4,4'-TeCB(#77)								
		5		3,3',4,4',5'-PeCB(#126)								
6		3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)										
小計												
モ ノ オ ル ト		5		2,3,4,4',5'-PeCB(#123)								
			2,3',4,4',5'-PeCB(#118)									
			2,3,3',4,4'-PeCB(#105)									
			2,3,4,4',5'-PeCB(#114)									
		6	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)									
			2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)									
			2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)									
7		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)										
小計												
CoPCBs 計												
TEQ CoPCB												
PCDDs+PCDFs+CoPCBs合計												
TEQ(DXN+CoPCB)												

1,3,6,8-TeCDD										
1,3,7,9-TeCDD										
1,2,7,8-TeCDF										

# 分析条件報告用紙 1 (報告は必須)

## 1. 試料量、定容量、分取量

抽出法 (いずれかに統一して a)固相抽出法

○をつける)

b)液-液抽出法

	第1試料	第2試料
試料量 L		
抽出時間 Hr		
抽出最終定容量 mL		
クリーンアップ用分取量 mL		
クリーンアップ後定容量 mL		
分画後定容量 DXN $\mu$ L		
同 CoPCBs $\mu$ L		
GCへの注入量 DXN $\mu$ L		
同 CoPCBs $\mu$ L		

## 2.ろ紙の種類

品名	
保留粒子径 $\mu$ m	

## 3.容器の洗浄方法

分析条件報告用紙 2

(報告は必須)

4. クリーンアップ及び分画

回答欄

右の回答欄に番号で回答。その他の内容は( )内へ記入。

番号を記入

クリーンアップ		1. 硫酸処理シリカゲルクロマト法 2. 多層シリカゲルクロマト法
分画		1. アルミナカラムクロマト法 2. その他( )
精製	DXN	1.HPLC法 2. その他
	CoPCB	1.HPLC法 2.活性炭カラムクロマト法 3. その他
濃縮装置の種類	DXN	1. KD 2. ローリーエハポレータ 3. その他( )
濃縮装置の種類	CoPCB	1. KD 2. ローリーエハポレータ 3. その他( )

クリーンアップ	
分画	
精製 DXN	
精製 CoPCB	
濃縮装置 DXN	
濃縮装置 CoPCB	

5. GC-MS設備

\*対象成分を残し、後は消す。数字はDXNの置換塩素数。例えば、Te, Pe, Hx-DXN対象なら4,5,6, He, Oc-DXN対象なら7,8, CoPCB対象ならCoPCBを残す。

分析1,2,3と重複する場合でも1,2,3,7,8 1,2,3,4,7,8-CDFは最後の欄に記入。

分析 1	対象物質*	4,5,6,7,8,CoPCB
	ガスクロマトグラフィー条件	
	カラム 名称	
	カラム メーカー	
	カラム 内径 mm	
	カラム 長さ m	
	カラム 膜厚 μm	
	マススペクトロメータ メーカー 型式番号	
分析 2	対象物質*	4,5,6,7,8,CoPCB
	ガスクロマトグラフィー条件	
	カラム 名称	
	カラム メーカー	
	カラム 内径 mm	
	カラム 長さ m	
	カラム 膜厚 μm	
	マススペクトロメータ メーカー 型式・番号	
分析 3	対象物質*	4,5,6,7,8,CoPCB
	ガスクロマトグラフィー条件	
	カラム 名称	
	カラム メーカー	
	カラム 内径 mm	
	カラム 長さ m	
	カラム 膜厚 μm	
	マススペクトロメータ メーカー 型式・番号	
分析 4	対象物質*	4,5,6,7,8,CoPCB
	ガスクロマトグラフィー条件	
	カラム 名称	
	カラム メーカー	
	カラム 内径 mm	
	カラム 長さ m	
	カラム 膜厚 μm	
	マススペクトロメータ メーカー 型式・番号	

6. クロマトグラムの添付

定量対象ピークが明瞭に認識できるもの。

クロマトグラムには、定量した成分の化合物名を表示する。

分析条件報告用紙 3

(報告は任意)

7. 内標準物質の添加量と回収率

内標準物質 試料番号	クリーンアップスパイク				シリンジスパイク			
	添加量 pg		回収率 %		添加量 pg		回収率 %	
	No.1	No.2	No.1	No.2	No.1	No.2	No.1	No.2
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TeCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB(#81)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB(#77)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3',4,4',5'-PeCB(#118)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#158)								
上記以外のもの								

シリンジスパイクについてはJIS K 0311,7.4に、クリーンアップスパイクについては同じく7.6に説明あり。



分析結果報告用紙

(1,2,3,7,8-PeCDF 1,2,3,4,7,8-HxCDFを別カラムで分析した場合にこの用紙に該当成分のみ記入

に試験所番号を記入し、欄のみに結果をインプットして下さい。  
 エクセルのフォーマットは修正しないで下さい。間違いを見つけたら事務局までご連絡を下さい。

報告用紙2  
 分析番号を

試験所番号

(pg/L) (pg/L) (pg/L) (pg/L) (pg/L)

	塩素数	成分	試験所番号		平均値	TEF (WFHC1997)	(TEQ)	ブランク値1	ブランク値2	検出下限
			実測濃度	1 実測濃度 2						
ダイオキシン 異性体	P C D D	4	2,3,7,8-TeCDD			1	0			
		5	1,2,3,7,8-PeCDD			1	0			
		6	1,2,3,4,7,8-HxCDD			0.1	0			
			1,2,3,6,7,8-HxCDD			0.1	0			
			1,2,3,7,8,9-HxCDD			0.1	0			
		7	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD			0.01	0			
		8	OCDD			0.0001	0			
		小計		-	-	-	0.0000			
	P C D F	4	2,3,7,8-TeCDF			0.1	0			
		5	1,2,3,7,8-PeCDF			0.05	0			
			2,3,4,7,8-PeCDF			0.5	0			
			1,2,3,4,7,8-HxCDF			0.1	0			
		6	1,2,3,6,7,8-HxCDF			0.1	0			
			1,2,3,7,8,9-HxCDF			0.1	0			
			2,3,4,6,7,8-HxCDF			0.1	0			
		7	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF			0.01	0			
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF				0.01	0				
	8	OCDF			0.0001	0				
	小計		-	-	-	0.0000				
	DXN異性体計		-	-	-	0.0000				
TEQ DXN		-	-	-	-					
ダイオキシン 同族体	P C D D	4	TeCDDs			-	-			
		5	PeCDDs			-	-			
		6	HxCDDs			-	-			
		7	HpCDDs			-	-			
		8	OCDD(再掲)	0	0	-	-			0
	小計		-	-	-	-				
	P C D F	4	TeCDFs			-	-			
		5	PeCDFs			-	-			
		6	HxCDFs			-	-			
		7	HpCDFs			-	-			
8		OCDF(再掲)	0	0	-	-			0	
小計		-	-	-	-					
DXN同族体計		-	-	-	-					
コプラナー P C B	ノ ン オ ル ト	4	3,4,4',5'-TeCB(#81)			0.0001	0			
			3,3',4,4'-TeCB(#77)			0.0001	0			
		5	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)			0.1	0			
			3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)			0.01	0			
	小計		-	-	-	0.0000				
	モ ノ オ ル ト	5	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)			0.0001	0			
			2,3',4,4',5'-PeCB(#118)			0.0001	0			
			2,3,3',4,4'-PeCB(#105)			0.0001	0			
			2,3,4,4',5'-PeCB(#114)			0.0005	0			
		6	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)			1E-05	0			
			2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)			0.0005	0			
			2,3,3',4,4',5,5'-HxCB(#157)			0.0005	0			
	7	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)			0.0001	0				
小計		-	-	-	0.0000					
CoPCBs計		-	-	-	0.0000					
TEQ CoPCB		-	-	-	-					
PCDDs+PCDFs+CoPCBs合計		-	-	-	-					
TEQ(DXN+CoPCB)		-	-	-	-					

1,3,6,8-TeCDD									
1,3,7,9-TeCDD									
1,2,7,8-TeCDF									

*The Japan Society for Analytical Chemistry*  
**社団法人 日本分析化学会**

**認 証 書**

**Certified Reference Material**  
**JSAC 0311**

**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含有率を認証した排水標準物質である。その含有率認証成分は、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) のうち 2,3,7,8-TeCDD を除く 16 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 異性体のうち 6 異性体 [IUPAC No. 126, 169, 156, 157, 167, 189] で、それらの認証値を表 1 に示した。

排水試料中のダイオキシン類の分析にあたり、本標準物質も併行して分析し、得られた実際試料の分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに有用である。本標準物質の荷姿は 3 L 入り褐色ガラス瓶 2 本 1 組で、瓶は紙函に梱包されている。

**使用上の注意**

1. 標準物質を容器から取り出すときは、大気からの汚染、あるいは受器からの汚染がないように注意する。
2. 本標準物質は一瓶の内容物の全量を 1 回の分析で使い切ることとし、容器中に残してはならない。また、標準物質を取り出した後の瓶の内壁、キャップ内側も JIS K 0312<sup>文献 1)</sup>に従ってヘキサン洗浄、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、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。

**保管上の注意及び認証値の有効期限**

本標準物質は約 5℃又はそれ以下で冷蔵保管を行う。本標準物質と同様な条件で採取、調製した試料を用いて実施した 22 ヶ月にわたる安定性試験結果では、ダイオキシン類の変化は認められなかった。詳細は開発成果報告書<sup>文献 2)</sup>を参照。これ以降の有効期限については、安定性試験を定期的実施し、結果が得られ次第、本会会誌・ホームページ等に掲載する。

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/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(TEF)	毒性当量 (TEQ) pg/L
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	— (注3)	—	—	1	—
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.542 ± 0.039	0.088	22	1	0.542 ± 0.039
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.234 ± 0.074	0.171	23	0.1	0.1234 ± 0.0074
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.62 ± 0.16	0.36	23	0.1	0.262 ± 0.016
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.96 ± 0.10	0.24	24	0.1	0.196 ± 0.010
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	20.58 ± 0.97	2.13	21	0.01	0.2058 ± 0.0097
	OCDD	39.5 ± 2.3	5.4	23	0.0001	(3.95 ± 0.23) × 10 <sup>-3</sup>
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	0.663 ± 0.076	0.181	24	0.1	0.0663 ± 0.0076
	1,2,3,7,8-PeCDF	1.60 ± 0.10 (注4)	0.17	15	0.05	0.0800 ± 0.0050
	2,3,4,7,8-PeCDF	8.70 ± 0.25	0.57	22	0.5	4.35 ± 0.13
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	8.41 ± 0.65 (注4)	1.17	15	0.1	0.841 ± 0.065
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	12.27 ± 0.43	0.99	23	0.1	1.227 ± 0.043
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.99 ± 0.12	0.28	24	0.1	0.199 ± 0.012
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	45.4 ± 1.7	4.2	24	0.1	4.54 ± 0.17
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	60.7 ± 3.0	7.1	24	0.01	0.607 ± 0.030
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	20.07 ± 0.91	2.17	24	0.01	0.2007 ± 0.0091
	OCDF	83.3 ± 4.4	10.1	23	0.0001	(8.33 ± 0.44) × 10 <sup>-3</sup>
<i>TEQ</i> 合計					13.50 ± 0.50 pg/L	
所間標準偏差 (SD)					1.15 pg/L	
P C D D 同 族 体	TeCDDs	2.72 ± 0.49	1.07	21	/	
	PeCDDs	7.40 ± 0.44	0.90	19		
	HxCDDs	26.2 ± 1.4	3.3	22		
	HpCDDs	38.9 ± 1.8	4.0	21		
	OCDD	39.5 ± 2.3	5.4	23		
	合計 (PCDDs)	114.7 ± 6.0	13.5			
P C D F 同 族 体	TeCDFs	129.7 ± 4.7	10.3	21		
	PeCDFs	143.6 ± 2.6	5.4	20		
	HxCDFs	197.1 ± 6.7	15.1	22		
	HpCDFs	159.3 ± 7.7	17.4	22		
	OCDF	83.3 ± 4.4	10.1	23		
	合計 (PCDFs)	713 ± 22	49			
PCDDs + PCDFs		828 ± 26	59			

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/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(TEF)	毒 性 当 量 (TEQ) pg/L
3,4,4',5'-TeCB (# 81)	— 注3)	—	—	0.0001	—
3,3',4,4'-TeCB (# 77)	(2.6) 注5)	(1.5)	14	0.0001	(0.00026)
	(1.2) 注5)	(0.3)	9	0.0001	(0.00012)
3,3',4,4',5'-PeCB (# 126)	2.87 ± 0.22	0.51	23	0.1	0.287 ± 0.022
3,3',4,4',5,5'-HxCB (# 169)	2.60 ± 0.17	0.38	21	0.01	0.0260 ± 0.0017
2',3,4,4',5'-PeCB (# 123)	— 注3)	—	—	0.0001	—
2,3',4,4',5'-PeCB (# 118)	(8.0) 注5)	(3.7)	13	0.0001	(0.00080)
	(5.1) 注5)	(5.8)	9	0.0001	(0.00051)
2,3,3',4,4'-PeCB (# 105)	(3.6) 注5)	(1.4)	13	0.0001	(0.00036)
	(2.6) 注5)	(2.6)	9	0.0001	(0.00026)
2,3,4,4',5'-PeCB (# 114)	— 注3)	—	—	0.0005	—
2,3',4,4',5,5'-HxCB (# 167)	0.89 ± 0.17	0.39	22	0.00001	(8.9 ± 1.7) × 10 <sup>-6</sup>
2,3,3',4,4',5'-HxCB (# 156)	2.57 ± 0.25	0.55	21	0.0005	0.00129 ± 0.00013
2,3,3',4,4',5'-HxCB (# 157)	1.76 ± 0.13	0.30	22	0.0005	0.00088 ± 0.000065
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (# 189)	4.86 ± 0.33	0.79	24	0.0001	0.00049 ± 0.000033
TEQ合計				0.317 ± 0.024 pg/L	
所間標準偏差 (SD)				0.056 pg/L	

## (3) 合 計

ダイオキシン類	TEQ合計	13.81 ± 0.61 pg/L
	所間標準偏差 (SD)	1.30 pg/L

注1) 不確かさは95%信頼限界で(スチューデントの  $t \times$  所間標準偏差 (SD)) ÷ (採用データ数 (N) の平方根) で計算した。表の不確かさは、認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差 (SD) も考慮するのが妥当である(本認証書付録参照)。

注3) 測定値が試験所の平均的な検出下限より低値であったため、記載せず。共同実験における定量値は開発成果報告書<sup>文献2)</sup>を参照。

注4) この認証値は、干渉成分を分離可能なカラムを使用した試験所のみによる値である(詳細は本認証書 認証値の決定方法の項及び開発成果報告書<sup>文献2)</sup>を参照)。

注5) 固相抽出法による値と液-液抽出法による値とに差があり、不確かさも大きいため、両者の値を参考値として並列記載した。上段が固相抽出による値、下段が液-液抽出による値。認証値及び所間標準偏差値における弧内の数値は参考値を表す。

### 標準物質の調製方法及び均質性の確認

本標準物質の原料の排水は、一般廃棄物埋立場からの浸出水の水処理施設における浄化プロセス途中から採取した排水約 2 t をタンクにとり、静置後水面上部からポンプで褐色ガラス瓶 (3 L) に採取した。均質性を確保するために 300 本の瓶を並べ瓶容量の 1/10 ずつ採取を繰り返し、それぞれ 3 L を採取した。なお、各瓶内の排水に硝酸を添加し最終的に 0.05 mol/L となるように調製した。300 本の瓶は 4°C に設定した保冷库に保管した。

300 本の瓶からランダムに選定した 6 本についてダイオキシン類の分析を行い、均質性を調べた。その結果、ダイオキシン類の *TEQ* 合計 (PCDDs、PCDFs、DL-PCBs) の変動係数は約 8 % であり、これまで実施してきたばいじんなど各種ダイオキシン類分析用標準物質の調製の経過から判断し、本標準物質は均質であると判断した (詳細は、開発成果報告書<sup>文献 2)</sup> を参照)。

### 認証値の決定方法

本標準物質のダイオキシン類含有率の認証値は、排水中のダイオキシン類分析方法 JIS K 0312<sup>文献 1)</sup> に従い、26 試験機関が参加する共同実験を実施し、分析結果を統計的に処理して各成分の含有率 (pg/L) を求めて得たものである。認証値決定までの概要は以下の通りである。

#### 1. 試料の前処理方法及び分析方法

JIS K 0312<sup>文献 1)</sup> に従った。

#### 2. 試験の実施

共同実験は 2004 年 10 月から 12 月の間に行った。

#### 3. 測定値の評価と認証値の決定

報告された 26 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 (Average)、不確かさ (95%信頼限界、 $U_{95\%}$ )、所間標準偏差 (*SD*) を求めて表 1 に示す認証値とした。上記で認証から除かれた 7 成分は、測定は行ったがその結果が検出限界以下、もしくは平均値の不確かさが当該平均値の 20 % 以上となったもので、そのうち検出限界以下の 4 成分は空欄とし、3 成分については認証値とせず参考値として ( ) で表示した。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。

また、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,7,8-HxCDF については、キャピラリーカラムの分離の特徴について検証した結果、それぞれの干渉成分との重なりを分離できるカラムの使用により分析値及びその不確かさに良好な結果が得られたので<sup>文献 2)</sup>、そのカラムを使用した 15 試験所の値を使用して認証値を決定した。なお、分析機関において認証値と比較する場合には、この部分の分離に用いたカラムについて注意する必要がある。

認証日付

2005 年 3 月 11 日

### 認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

- ・ イビデンエンジニアリング株式会社 環境技術事業部
- ・ 株式会社 エスピーシーテクノ九州 環境分析部
- ・ エヌエス環境株式会社 東北支社
- ・ 財団法人 化学物質評価研究機構 東京事業所
- ・ 株式会社 環境管理研究所 特定分析課
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター

- ・ 財団法人 関西環境管理技術センター 環境化学部
- ・ 栗田工業株式会社 技術開発センター
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 研究開発センター
- ・ 株式会社 神鋼環境ソリューション 環境分析センター
- ・ 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 近畿支所
- ・ 株式会社 ダイヤ分析センター 環境技術部
- ・ 株式会社 タツタ環境分析センター 第2技術部
- ・ 中外テクノス株式会社 関東環境技術センター
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 高機能分析センター
- ・ 東和科学株式会社 環境計測部
- ・ 財団法人 新潟県環境衛生研究所 先端技術センター
- ・ 社団法人 新潟県環境衛生中央研究所
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 財団法人 日本食品分析センター 環境分析1課
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 関東環境試験所
- ・ 株式会社 日吉 技術部
- ・ 三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター

以上 26 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** 株式会社 環境総合テクノス (大阪府交野市東倉治3丁目1)

**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：ダイオキシン類分析用ばいじん・排水標準物質作製小委員会

	氏名	所属
委員長	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	村山 真理子	(独)製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター
委員	鎗田 孝	(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 総合環境部門
委員	松本 保輔	(財)化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	井垣 浩侑	元 (株)東レリサーチセンター
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) 技術情報事業部
委員	松村 徹	国土環境(株) 環境創造研究所
委員	鶴田 暁	環境テクノス(株)
委員	高菅 卓三	(株)島津テクノリサーチ 分析本部
委員	高田芳矩	(財)日本分析センター
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
アドバイザー	酒井 博	(独)製品評価技術基盤機構 近畿支所
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

(独)：独立行政法人、(財)：財団法人、(株)：株式会社、(社)：社団法人

## 文 献

- 1) 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の測定方法：JIS K 0311 1999
- 2) 「ダイオキシン類分析用排水認証標準物質 JSAC 0311」開発成果報告書 (社) 日本分析化学会 2006年9月

この標準物質は、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、独立行政法人 製品評価技術基盤機構とともに共同で開発したものである。

但し、当該委託費には、認証した標準物質の保存・頒布等に要する費用（管理費を含む）は含まれない。

## 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

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  $\sigma$  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  $\sigma$  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。

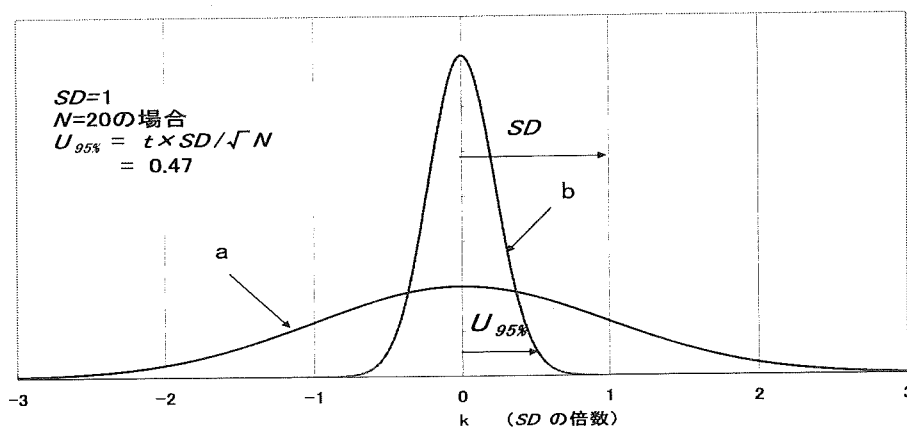


図  $SD$  と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差  $\sigma$  として描いた正規分布

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。



日本分析化学会 / 標準物質委員会 (2006年)

	氏名	所属
委員長	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
委員	朝海 敏昭	(独) 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター
委員	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ (株) 技術情報事業部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 応用技術部
委員	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	原口 紘き	名古屋大学 工学研究科
委員	平井 昭司	武蔵工業大学 工学部
委員	松本 保輔	(財) 化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	安井 明美	(独) 食品総合研究所 分析科学部
委員	鎗田 孝	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
委員	小野 昭紘	(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
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会

(独) : 独立行政法人、(財) : 財団法人、(株) : 株式会社、(社) : 社団法人

ダイオキシン類分析用排水認証標準物質作製小委員会

	氏名	所属等
委員長	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	村山 真理子	(独) 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター
委員	鎗田 孝	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 環境標準研究室
委員	浅田 正三	(財) 日本品質保証機構 総合環境部門
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	高田 芳矩	(社) 日本分析センター
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ (株) 技術情報事業部
委員	井垣 浩侑	元 (株) 東レリサーチセンター
委員	松村 徹	国土環境 (株) 環境創造研究所
委員	鶴田 暁	環境テクノス (株)
委員	高菅 卓三	(株) 島津テクノリサーチ 分析本部事業推進室兼研究開発センター
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	柿田 和俊	同上
事務局	坂田 衛	同上

(独) : 独立行政法人、(財)財団法人、(社)社団法人、(株) : 株式会社

編集兼発行人 社団法人 日本分析化学会 2006年9月8日 印刷 発行  
 印刷所 〒113-0033 東京都文京区本郷 2-5-2 福々印刷株式会社  
 発行所 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304号  
 社団法人 日本分析化学会  
 電話 : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572  
 URL : <http://www.jsac.or.jp/>