

# 開発成果報告書

## ダイオキシン類分析用 模擬排水認証標準物質 (第4ロット)

JSAC 0321-4

2020年5月 日

公益社団法人 日本分析化学会

## 1. はじめに

ダイオキシン類分析用模擬排水標準物質(JSAC 0321-3)の在庫が僅少となったため、第4トとなる JSAC 0321-4 の開発・作製を行った。今回は認証のための共同実験を行わず、技能試験のデータをもとに認証値を決定した。

その理由としては、技能試験に参加する全ての試験所が MLAP(特定計量証明事業者認定制度)の認定事業者であり、能力のある試験所とみなされるので、認証共同実験試験所としてふさわしいと考えた。

このため(公社)日本分析化学会で実施した技能試験の結果をもとにして、同学会の標準物質委員会が検討を行って成分濃度の認証値を決定した。本開発報告書はその経緯をまとめたものである。

## 2. 技能試験の実施と標準物質用試料作製・認証の経緯

### 2. 1 概要

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験 第21回ダイオキシン類分析(模擬排水)が、2019年6月～9月にわたり、(公社)日本分析化学会の主催で行われた。標準物質用の試料の作製と均質性試験も同時に行われた。これらの結果は上記技能試験の「最終報告書」<sup>(文献1)</sup>(2019年11月22日)にまとめられているので参照いただきたい。

試料量3L入り220瓶が作製され120瓶が技能試験用に使用され、残り100瓶(50セット)が標準物質用に頒布される予定である。

### 2. 2 認証値決定のための統計計算の経緯

認証値決定のための共同実験は行わず、第21回ダイオキシン類分析(模擬排水)技能試験のデータをベースにして認証を行った。従って、試験所の個々の値は文献1を参照いただきたい。

全ての技能試験参加試験所が MLAP(特定計量証明事業者認定制度)の認定事業者であるが、認証値を決めるためには認証のために行う共同実験と同じように、技能試験結果から外れ値を見分け、それを除外したうえで平均値や標準偏差を求めることが必要である。

表-1及び表-2は第21回ダイオキシン類分析技能試験結果及び統計計算結果で、「最終報告書」に同じく表-1及び表-2として掲載されたものである。この表-1技能試験結果の統計計算において、まずロバスト法 $z$ スコアの絶対値が3以上となったもの(#マーク)を除外した。また、下記の4試験所については、多くの $z$ スコアの絶対値が3以上となり、分析法に問題があると委員会で判定された試験所の値は、 $z$ スコアの絶対値が3未満でも、同様に除外した。

試験所10、52：各々12、36の項目で $z$ スコアの絶対値が3以上であり、下記項目の値のバイアスが大きい。TEQの値が大きい。

試験所46：TEQへの寄与率が大きい2,3,4,7,8-PeCDFなどの値は良好で、そのためTEQは正常である。しかし、他の多くの異性体のバイアスが大きく、9個の項目で $z$ スコアの絶対値が3以上であった。

試験所50：TEQ値は良好だが、各項目の値のバイアスがプラスマイナスにばらつき、8個

の項目で  $z$  スコアの絶対値が 3 以上であった。

この結果をもとに、採用した報告値の一覧を表-3 に、統計計算結果を表-4 に示す。

### 2. 3 認証値の決定

上記の検討により表-4のAverageとU95%を用い、有効数字を考慮したものを標準物質の認証値と不確かさとした。

不確かさを伴った認証値 : Average ± U95%

毒性等量(TEQ)の合計値は、TEQ の技能試験データから求めた平均値ではなく、各異性体の TEQ の和を用いて認証値とした。PCDD 及び PCDF の合計値も同様である (表-4 の黄色シャド一部分参照)。

### 2. 4 認証値表の利用の仕方

この認証標準物質には認証値の不確かさと所間(室間)標準偏差とが表示されている。所間標準偏差は技能試験に参加した試験所(外れ値を除いた後)の測定値の平均値(認証値)を基準として求めた標準偏差である。

認証値±の後に記された不確かさは、平均値の不確かさであり、試験所においてこの標準物質を分析した場合に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。

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

### 3. 認証書

以上の結果より JSAC 0321-4 の認証書を作成した。

以上