

*The Japan Society for Analytical Chemistry*

社団法人 日本分析化学会

## 認 証 書 改 訂 第 2 版

Certified Reference Material  
JSAC 0421土 壌 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土壌標準物質である。これは、ダイオキシン類を含んだ森林土（表層から5～10cm深さの中層のものを採取）である。その含有率認証成分は、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, 123, 118, 105, 114, 167, 156, 157, 189〕で、それらの認証値を表1に示した。

本標準物質は、土壌試料などのダイオキシン類の分析にあたり、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、106µm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、紙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。
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. 本標準物質の含水率は約13%である。含水率を確認したいときは、別途本標準物質を取り、105℃で2時間乾燥してその減量より求める。乾燥したものはダイオキシン類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。
6. 本標準物質は、ダイオキシン類対策特別措置法及び化学物質管理促進法（PRTR法）におけるダイオキシン類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 <sup>注1)</sup>	所間標準 偏差 <sup>注2)</sup>	採用 データ 数 (N)	参 考	
		pg / g	(SD) pg / g	毒性等価 係数 <sup>注3)</sup> (TEF)	毒性当量 <sup>注3)</sup> (TEQ) pg / g	
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-TeCDD	1.46 ± 0.23	0.40	14	1	1.46 ± 0.23
	1,2,3,7,8-PeCDD	9.0 ± 1.4	2.5	15	1	9.0 ± 1.4
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.43 ± 0.96	1.73	15	0.1	0.843 ± 0.096
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	19.4 ± 1.6	2.9	15	0.1	1.94 ± 0.16
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	22.2 ± 2.4	4.1	14	0.1	2.22 ± 0.24
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	135 ± 16	30	15	0.01	1.35 ± 0.16
	OCDD	682 ± 60	108	15	0.0003	0.205 ± 0.018
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	11.3 ± 1.4	2.5	15	0.1	1.13 ± 0.14
	1,2,3,7,8-PeCDF	16.8 ± 2.5	4.5	15	0.03	0.506 ± 0.075
	2,3,4,7,8-PeCDF	18.8 ± 2.1	3.8	15	0.3	5.64 ± 0.63
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	22.5 ± 2.3	4.1	15	0.1	2.25 ± 0.23
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	23.2 ± 2.3	4.2	15	0.1	2.32 ± 0.23
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.12 ± 0.73	1.16	12	0.1	0.212 ± 0.073
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	32.2 ± 3.5	6.0	14	0.1	3.22 ± 0.35
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	96 ± 10	19	15	0.01	0.96 ± 0.10
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	12.9 ± 1.0	1.8	14	0.01	0.129 ± 0.010
OCDF	75.0 ± 9.5	17.1	15	0.0003	0.0225 ± 0.0028	
<i>TEQ</i> 合計					33.3 ± 3.2 pg / g	
<i>SD</i>					5.8 pg / g	
P C D D 同 族 体	TeCDDs	183 ± 29	50	14	/	
	PeCDDs	180 ± 25	45	15		
	HxCDDs	256 ± 29	53	15		
	HpCDDs	273 ± 29	52	15		
	OCDD	682 ± 60	108	15		
	合計 (PCDDs)	1584 ± 150	270			
P C D F 同 族 体	TeCDFs	260 ± 37	67	15		
	PeCDFs	268 ± 36	65	15		
	HxCDFs	242 ± 27	48	15		
	HpCDFs	158 ± 15	28	15		
	OCDF	75.0 ± 9.5	17.1	15		
	合計 (PCDFs)	1002 ± 110	195			
PCDDs + PCDFs		2586 ± 250	445			

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 <sup>注1)</sup> pg / g	所間標準 偏差 <sup>注2)</sup> (SD) pg / g	採用 データ数 (N)	参 考	
				毒性等価 係数 <sup>注3)</sup> (TEF)	毒性当量 <sup>注3)</sup> (TEQ) pg / g
3,4,4',5'-TeCB (81)	9.5 ± 1.3	2.3	14	0.0003	(2.84 ± 0.40) × 10 <sup>-3</sup>
3,3',4,4'-TeCB (77)	100 ± 13	23	14	0.0001	0.0100 ± 0.0013
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	38.1 ± 5.5	9.5	14	0.1	3.81 ± 0.55
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	12.00 ± 0.96	1.52	12	0.03	0.360 ± 0.029
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	20.0 ± 3.4	5.6	13	0.00003	(6.0 ± 1.0) × 10 <sup>-4</sup>
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	543 ± 51	88.4	14	0.00003	0.0163 ± 0.0015
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	205 ± 24	41	14	0.00003	(6.16 ± 0.71) × 10 <sup>-3</sup>
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	9.4 ± 1.8	3.0	13	0.00003	(2.83 ± 0.55) × 10 <sup>-4</sup>
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	56.7 ± 4.9	8.2	13	0.00003	(1.70 ± 0.15) × 10 <sup>-3</sup>
2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	104.0 ± 9.2	15.9	14	0.00003	(3.12 ± 0.28) × 10 <sup>-3</sup>
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	39.3 ± 3.4	5.5	13	0.00003	(1.18 ± 0.10) × 10 <sup>-3</sup>
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	21.6 ± 2.4	4.1	14	0.00003	(6.48 ± 0.72) × 10 <sup>-4</sup>
<i>TEQ</i> 合計				4.21 ± 0.60	pg / g
<i>SD</i>				1.03	pg / g

## (3) 合 計

ダイオキシン類	<i>TEQ</i> 合計	37.6 ± 3.5	pg / g
	<i>SD</i>	6.1	pg / g

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土壌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

標準物質の原料の土壌は、都市ごみ焼却炉に近接する山林の土壌で、表層から 5 ~ 10 cm の深さのものを約 150 kg を採取した。夾雑物を除去するとともに薄く広げ、含水率 (採取当初: 約 55%) が 15% 以下になるまで風乾した。次いであらかじめ打砕したのち振動篩機にかけ 106  $\mu\text{m}$  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、再び篩機にかけた。これを繰り返し、106  $\mu\text{m}$  通過分を全量集め、羽根型混合器でよく攪拌混合して均質化した。混合品全量の 4 箇所から採取した試料で粒径分布及び含水率の測定を行い、また、10 箇所から採取した試料を用いて V, Mn, Cu, Zn の金属成分分析を行って均質性試験を調査した結果、粒径分布の相似性は良好で、含水率は相対標準偏差が約 0.5% で一致し、各金属成分の分析値の相対標準偏差はそれぞれ 3.0%, 1.4%, 1.4%, 2.1% であることから、標準物質の均質性は十分であることを確認した。

## 認証値の決定方法

本標準物質のダイオキシン類の濃度認証値は、下記の 15 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、認証対象成分を表 1 に掲げた項目とし、配付した分析方法マニュアルに従って含有率( pg / g )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) 含水率測定 : 得られた分析結果は含水率で補正する。ダイオキシン類成分の分析とは別に秤り取った試料を用いて測定する。乾燥条件は 105 °C、2 時間とする。
- (2) 試料の採取及び秤量。
- (3) 抽出 : ソッ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。
- (4) 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。
- (5) 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。
- (6) 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 )による。なお、上記の手順の詳細は環境庁の環境測定分析精度管理調査実施要領及び JIS K 0311-1999 「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」に準拠した。

### 2. 共同実験の実施期間

共同実験は、1999 年 8 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 15 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異常値として除却した。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、表 1 に示す認証値を決定した( 詳細は開発成果報告書 文献<sup>1)</sup>を参照)。

## 認証日付

2000年 3月 23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
- ・ 金沢工業大学 工学部 環境システム工学科
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 財団法人 九州環境管理協会 分析科学部
- ・ 鋼管計測株式会社 分析センター ( 現 JFE テクノリサーチ ( 株 ) )
- ・ 通産省 資源環境技術総合研究所 水圏環境保全部 水質研究室  
( 現 ( 独 ) 産業総合技術研究所 資源環境技術総合研究所 水圏環境保全部 )
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 環境分析部
- ・ 新日本気象海洋株式会社 環境創造研究所
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 株式会社 東レリサーチセンター 有機構造化学研究部
- ・ 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
- ・ 財団法人 日本食品分析センター 多摩研究所環境科学部
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 千葉分析試験所
- ・ 福岡県 保健環境研究所 管理部 計測技術課

以上 15 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 : ダイオキシン類分析用土壌標準物質作製委員会 (所属は当時のもの)

	氏名	所属
委員長	岡本研作	工業技術院 物質工学工業技術研究所 計測化学部
委員	伊藤尚美	(株) 島津製作所 分析機器事業部
委員	伊藤裕康	国立環境研究所 化学環境部
委員	今川隆	工業技術院 資源環境技術総合研究所 水圏環境保全部
委員	越智章子	通産省 製品評価技術センター
委員	木田孝文	関東化学(株) 試薬事業本部
委員	大滝昌平	通産省 環境立地局 環境指導室
委員	竹内正博	東京都立衛生研究所 環境保健部
委員	伊藤章	工業技術院 標準部
委員	鶴田暁	環境テクノス(株)
委員	山崎慎一	東北大学 農学部
事務局	小野昭紘	(社) 日本分析化学会
同	嶋貫孝	同
同	坂田衛	同
アドバイザー	山根重孝	(財) 化学物質評価研究機構 東京事業所
同	首藤治久	新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境技術開発室
同	酒井博	工業技術院 標準部

**文 献**

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書「ダイオキシン類分析用土壌認証標準物質 JSAC 0421、JSAC 0422 」2000年 3月 社団法人 日本分析化学会

本標準物質は新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究「ダイオキシン簡易分析技術等研究開発」の研究成果に基づくものである。

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：2000年3月31日

改訂日：2003年10月14日 改訂 第1版

改訂日：2008年 6月30日 改訂 第2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、 $U_{95\%} (= 2\sigma)$ 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。

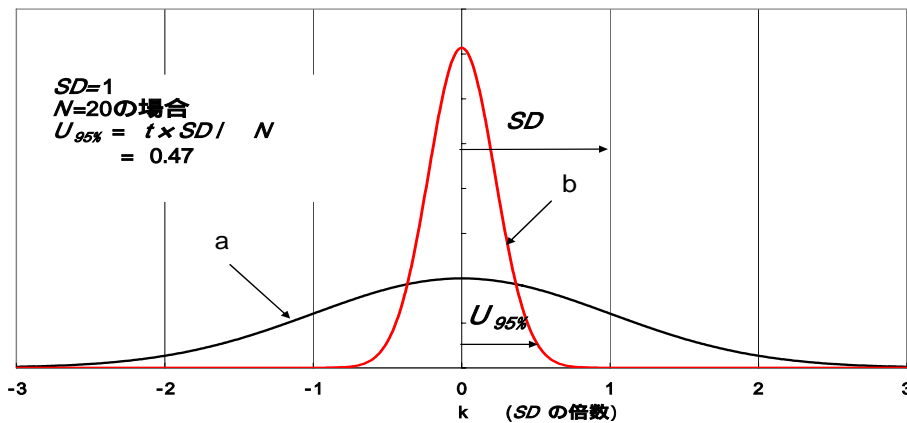


図  $SD$ と  $U_{95\%}$  の1/2 を標準偏差 として描いた正規分布

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。