

# 実用参照物質 付与値報告書

TT-RM-01-a

## 木質分析管理試料

## 木質主成分分析用

本試料は、粉末状の木粉（杉）の灰分、有機溶媒可溶分（アルコールベンゼン可溶分）、酸不溶性リグニン、酸可溶性リグニン、ホロセルロース、 $\alpha$ -セルロース、の6成分の含有率を値付けした実用参照物質である。表 1 にその成分含有率の付与値を示す。

木質等に含まれるこれらの成分分析にあたり、対象試料と本実用参照物質を並行して分析し、得られた結果の妥当性評価を実施する際に有用である。

本実用参照物質は、褐色ガラス瓶に50g の木粉（杉）が梱包されている。

表 1 付与値

| 番号         | 成分              | 付与値 <sup>注1)</sup> ±不確かさ <sup>注2)</sup> |        | 採用データ数<br>(N) | 分析方法<br><small>本文付与値の決定方法参照</small> |
|------------|-----------------|---|--------|---------------|-------------------------------------|
|            |                 | %Dry                                    |        |               |                                     |
| TT-RM-01-a | 灰分              | 0.35                                    | ± 0.08 | 3             | 2)                                  |
|            | 有機溶媒可溶分         | 1.08                                    | ± 0.28 | 3             | 3)                                  |
|            | 酸不溶性リグニン        | 32.3                                    | ± 6.0  | 3             | 4)                                  |
|            | 酸可溶性リグニン        | 0.23                                    | ± 0.06 | 3             | 5)                                  |
|            | ホロセルロース         | 70.0                                    | ± 12.8 | 3             | 6)                                  |
|            | $\alpha$ -セルロース | 44.9                                    | ± 8.4  | 3             | 7)                                  |

注 1) 実験にて得られた結果の平均値 (Average) を付与値とした。詳細は「3. 分析結果の評価と付与値の決定」を参照。

注 2) 不確かさは付与値決定のための実験で得られた平均値の 95%信頼限界 ( $U_{95\%}$ ) 値に均質性の不確かさ ( $U_{2b}$ )、及び実験から得られた水分補正の不確かさを合成して算出した。詳細は「開発報告書」を参照。

## 使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、金属製のヘラ、スプーンなどを用いる。
2. 標準物質は吸湿性が高いため、できるだけ湿度の低いところで容器の開閉を行い、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に直ちに蓋をする。
3. 粒径の偏りが生じる場合があるため金属製のヘラ、スプーンでよく攪拌し利用する。
4. 容器から取り出した管理試料は元の容器に戻さず、直ちに試験に利用する。
5. 1回の試験には必要とする量（最低5g 以上）を取り出して実施する。

## 保管上の注意及び付与値の安定性

標準物質は冷暗所に保存する。

安定性又は有効期限については、冷暗所で保存することで付与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、ホームページ等で報告する。

## 実用参照物質の調製方法及び均質性の確認<sup>1)</sup>

標準物質の原料となった木粉（杉）には三重県津市近郊の森林における間伐材（1本）を利用し、樹皮を取り除いたのち、電動のこぎり等を用いて3cm 角程度のブロック状に裁断した。これを約30℃の部屋にて1ヶ月程度自然乾燥させ、カッターミル（VM-42型）及びピンミル（M-4型）にて粗粉碎後、再度ピンミルにて微粉碎を行った。これを振動ふるい機にて分級し、355～150um の試料を確保した。十分な均質性が得られるようにV型混合機を用いて褐色ガラス瓶に50gずつ小分けし瓶詰した後、最後に20kGyのγ線照射による滅菌を行った。均質性の確認として、滅菌済みの小分けされた瓶を無作為に10本抽出後、分析しF検定による評価を行ったが、瓶内及び瓶間での均質性に問題はなかった。

## 付与値の決定方法

木質科学実験マニュアル<sup>2)</sup>に記載されている試験方法に準拠して実施し、付与値は実験結果を統計的に処理して得られたものである。配布した実験試料について乾燥試料での成分の含有率（%-Dry）を求めた。なお、乾燥試料は瓶内の有姿試料を水分測定と同様の操作を行い調製したもの、風乾試料は40℃で一晩乾燥させて調製したものである。

### 1. 分析方法の要旨

#### 1) 水分

有姿試料を約2g分取し、乾燥機にて約105℃で5時間乾燥して測定した。（=乾燥試料）

#### 2) 灰分

乾燥試料を約2 g分取し、約600℃で2時間加熱して測定した。

### 3) 有機溶媒可溶分（アルコール・ベンゼン可溶分）

円筒ろ紙に有姿試料を約8 g分取し、エタノール：ベンゼン（1:2 v/v）150mLを丸底フラスコに入れ、ソックスレー抽出により6時間加熱還流した。終了後の抽出溶液を取り出し、自然乾燥により溶媒を除去した後、乾燥機にて約105℃で2時間乾燥した。

なお、抽出後の木粉は自然乾燥により残留溶媒を除去した。（＝脱脂木粉試料）

$$\text{有機溶媒可溶分}[\%] = (\text{後重量}[\text{g}] - \text{アルミカップ重量}[\text{g}]) \div \text{乾燥試料}[\text{g}] \times 100$$

※乾燥試料：試料から水分量を差し引いて補正した試料量

### 4) 酸不溶性リグニン

50 mL ビーカーに脱脂木粉試料を約1 g分取し、72%硫酸15 mLをビーカーに添加した。ガラス棒等にて試料を押しつぶすように攪拌後、4時間静置した。次に蒸留水560 mLをビーカー内の内容物とともに三角フラスコに移した。4時間加熱還流を行った後、フラスコ内の内容物をあらかじめ重量を測定したガラスろ過器にて吸引ろ過し、一部を酸可溶性リグニンの試験に供した。その後、熱水500 mLで洗浄し、ガラスろ過器ごと乾燥機にて約105℃で5時間乾燥した。

$$\text{酸不溶性リグニン}[\%] = (\text{後重量}[\text{g}] - \text{ガラスろ過器重量}[\text{g}]) \div \text{乾燥脱脂試料量}[\text{g}] \times 100$$

### 5) 酸可溶性リグニン

酸不溶性リグニンの分析過程で生じたろ液の一部を吸光光度計により波長205nmの吸光度を測定した。定量値は次式で算出した。

吸光係数：110 L/g・cm、

$$\text{酸可溶性リグニン} [\%] = 100 \times (\text{希釈倍率} \times \text{ろ液量} [\text{L}] \times (\text{試料溶液の吸光度} - 3\% \text{硫酸の吸光度})) \div (\text{リグニンの吸光係数} \times \text{乾燥試料量} [\text{g}])$$

### 6) ホロセルロース

三角フラスコに脱脂木粉試料を約2.5g分取し、蒸留水150mL、亜塩素酸ナトリウム1.0 g、酢酸0.2 mLを加えた。約70～80℃の湯浴上で1時間加熱後、亜塩素酸ナトリウム1.0 g、酢酸0.2 mLを加え、蒸発する水分を補いながらさらに1時間加熱した。この操作を内容物が白くなるまで繰り返し、あらかじめ重量を測定したガラスろ過器にて吸引ろ過後、蒸留水500 mL、アセトン50 mLを加え5分間静置後に再度吸引ろ過した。自然乾燥により残留溶媒を除去した後、ガラスろ過器ごと乾燥機にて約105℃で5時間乾燥した。（＝ホロセルロース試料）

$$\text{ホロセルロース（灰分・リグニン補正）} [\%] = \text{ホロセルロース} [\%] - (\text{ホロセルロース} [\%] \times \text{灰分} [\%] \div 100) - (\text{ホロセルロース} [\%] \times \text{酸}$$

不溶性リグニン[%]÷100)

### 7) α-セルロース

ビーカーにホロセルロース試料を約 1 g 分取し、17.5%水酸化ナトリウム水溶液 25 mL を添加後、室温で静置した。試料をガラス棒等にて微細化し、蒸留水 25 mL を添加、攪拌した後に再度静置した。次にビーカー内の内容物を吸引ろ過し、pH が中性になるまで蒸留水で洗浄した。その後、10%酢酸 40 mL をあらかじめ重量を測定したガラスろ過器に添加し、5 分間静置後に吸引ろ過、さらに煮沸水 1 L で洗浄し、ガラスろ過器ごと乾燥機にて約 105°C で 5 時間乾燥した。

$$\alpha\text{-セルロース (リグニン補正) [\%]} = \alpha\text{-セルロース}[\%] - (\alpha\text{-セルロース}[\%] \times \text{酸不溶性リグニン}[\%] \div 100)$$

## 2. 実験の期間

実験は2018年6月から7月の間に実施した。

## 3. 分析結果の評価と付与値の決定

IUPAC の技能試験ハーモナイズドプロトコール (2006) の推奨スキームを参考に、実験により得られた全ての生データの中央値 (*Median*) に対して±50%の範囲外を外れ値と評価した後、平均値を算出し、ロバスト法Zスコアにより統計的に外れ値を検出、その絶対値が2 より大きいデータを異常値として棄却することとした。なお、今回はいずれの評価によっても棄却される結果は存在しなかった。その後通常の統計手法により平均値、95%信頼区間 ( $U_{95\%}$ )、均質性の不確かさ ( $U_{2b}$ )、及び実験から得られた水分補正の不確かさより算出した拡張不確かさ ( $k=2$ ) 相対値の平均値を付与値として不確かさとともに表 1 に示した。

### 付与日付

2020 年 4 月 22日

### 付与値の決定に協力した試験機関

- ・株式会社東海テクノ 四日市分析センター
- ・株式会社東海テクノ 松阪分析センター

以上 2 試験機関

生産及び頒布機関

株式会社東海テクノ

### 調製機関

株式会社東海テクノ

## 付与責任者

株式会社東海テクノ

北出 和久

## 文献

- 1) Japanese Industrial Standards, Reference materials-General and statistical principles for certification, JIS Q 0035 (2008) : 標準物質-認証のための一般的及び統計的な原則 : JIS Q 0035 (2008)
- 2) The Japan Wood Research Society Ed., Experimental manual for wood science, 1st ed., Buneido-shuppan, pp.92-97 (2010) : 木質科学実験マニュアル, 日本木材学会編, 文永堂, pp92-97 (2010)

## 問い合わせ先

株式会社東海テクノ

〒510-0023 三重県四日市市午起2 丁目4 番18 号

TEL : 059 (332) 5122 FAX : 059 (331) 2289

発行日 : 2020 年 9 月 1 日 第 1 版