

アナリティカルレポート

第1回フライアッシュ中のダイオキシン類分析技能試験結果

石橋 耀一^{1,2}, 浅田 正三^{1,3}, 井垣 浩侑^{1,4}, 山田 修一^{1,5},
鶴田 暁^{1,6}, 志村 真^{1,7}, 柿田 和俊^{1,8}, 小野 昭紘¹,
坂田 衛^{®1}

Results of proficiency testing for determination of dioxins in fly-ash (1st round) based on ISO/IEC Guide 43-1

Yo-ichi ISHIBASHI¹, Shozo ASADA¹, Hiroyuki IGAKI¹, Shu-ichi YAMADA¹,
Satoshi TSURUTA¹, Makoto SHIMURA¹, Kazutoshi KAKITA¹,
Akihiro ONO¹ and Mamoru SAKATA¹

¹ The Japan Society for Analytical Chemistry, 1-26-1, Nishigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031

(Received 16 April 2004, Accepted 23 July 2004)

The Japan Society for Analytical Chemistry carried out proficiency testing on the determination of dioxins (polychlorodibenzo-*p*-dioxins, polychlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls) in fly-ash of a waste incinerator. The proficiency testing of analytical laboratories is based on ISO/IEC Guide 43-1 "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". This testing was carried out from November 2000 to March 2001, with the participation of 41 laboratories. The test results were; 0.987 ng-TEQ/g of total dioxin concentration on the average, 13% in robust standard deviation. Two labs were judged to be unsatisfactory because of their large *z*-score in the robust method (over 3 in absolute value).

Keywords : proficiency testing; dioxins; fly-ash; GC-MS analysis.

1 はじめに

工業製品の国際取引や工業生産の国際化の拡大により多国間にわたる製品品質の保証の要求が強まり、また製造物

責任や化学物質の安全性の保証という社会責任の問題、そして法規制に直接かかわる環境分析などという観点から、化学分析の信頼性の保証についての関心は国内的にも国際的にも急速に高まっている。

これに対応すべく制定されている国際規格には ISO/IEC Guide 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories があり、我が国ではこれの内容を JIS 化した規格「JIS Q 17025 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」が制定されている。この規格は、試験所・校正機関の能力の適格性について詳細に規定したものである。そしてこの「適格性」の審査が、化学分析の分野では(財)日本適合性認定協会 (The Japan Accreditation Board for Conformity Assessment, JAB) あるいは日本化学試験所認定機構 (Japan Chemical Laboratory Accreditation, JCLA) などの認定機関によって実施されている試験所認定である。しかしながら、これらの認

¹ 社団法人日本分析化学会ダイオキシン類分析技能試験実行委員会: 141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-1 五反田サンハイツ 304 号

² 日本鋼管テクノサービス株式会社: 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

³ 財団法人日本品質保証機構総合環境部門: 100-8308 東京都千代田区丸の内 2-5-2 三菱ビル

⁴ 元 財団法人東レ科学振興会: (自宅)520-0843 滋賀県大津市北大路 3-9-27

⁵ 日本総研株式会社: 430-0837 静岡県浜松市西島町 1622

⁶ 環境テクノス株式会社: 804-0003 福岡県北九州市戸畑区中原新町 2-4

⁷ JFE スチール株式会社スチール研究所: 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

⁸ 株式会社日鐵テクノリサーチ: 213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP-A101

定は従来多く見られた資格認定のように、いったん取得すればその効果が永続するものではなく、例えば1年1回というような比較的短い期間で適格性が持続されていることを確認することが要求されている。その判断の方法として「ISO/IEC Guide 43 Proficiency testing by interlaboratory comparisons (試験所間比較による技能試験)」が用意されている。そしてこの試験の手法はその Guide 43-1, Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes (第1部 技能試験スキームの開発及び運営)によれば

- (1) 測定比較スキーム (Measurement comparison schemes): 特性値が既知の均質な試料を試験所間に配布して技能試験を行うもの。既知の値を基準にしてその不確かさと試験所の測定値の不確かさをもとに次式による E_n 数で評価を行う。

$$E_n = (x - X) / (U_x^2 + U_X^2)^{0.5}$$

ここに、 x : 参加試験所の測定値、 X : 付与された認知の値、 U_x : x の不確かさ (拡張係数 $k = 2$)、 U_X : X の不確かさ (拡張係数 $k = 2$)。

E_n 数の絶対値が1以下のとき、結果は満足する。

- (2) 共同実験スキーム (Interlaboratory testing schemes): 特性値が未知の均質な試料を試験所間に配布して技能試験を行うもの。評価はロバスト法 z スコアで行う。

とある。この詳細は2・3を参照。

日本分析化学会では、かねてから我が国の化学分析の信頼性向上を推進すべく理事会の下に分析信頼性委員会を設置し、その具体策を立案・推進してきたが、上述のような情勢に対応して技能試験品質マニュアル¹⁾を整備し、1999年に理事会の下に技能試験専門委員会を設置、学会としての中立的立場から化学分析を業とする試験所にかかわる技能試験を ISO/IEC Guide 43-1 に基づいて実施することとした。具体的な分析対象についての技能試験の実施は、技能試験専門委員会の下部に対象ごとに実行委員会を設置して実施する。

当学会における技能試験の手法には上記の(2)を採用した。すなわち、複数の試験所に共通試料を配布し、一定期限内で報告された分析結果を統計的に処理し、各試験所の結果の中央値からの離れ具合を z スコアで表すものである。

第1回技能試験は水中の金属分析をテーマとし、1999年10月に、実行委員会を(社)日本環境測定分析協会と共同の形で実施した(テーマにより実行委員会を他の専門団体と共同で組織することがある)。以来、回を重ね、2004年4月現在、23回を数えているが、そのうちダイオキシン類分析技能試験は第5回が進行中である。これまでの受験試験所総数は技能試験全体で延べ約3000を超えている。

この技能試験で得られるデータはその時点における、ある意味での我が国の化学分析機関の技能レベルを示す貴重なものである。したがって、この結果を公的な記録として保存することは有益であると判断し、その結果を順次学会誌に報告することとした。

ここに掲げるものは、2000年12月より実施したフライアッシュ中のダイオキシン類分析(ダイオキシン類分析第1回)の技能試験結果の報告である。この報告の共著者は第1回ダイオキシン類分析技能試験実施当時の技能試験実行委員会のメンバーである。

2 技能試験の実施

日本分析化学会技能試験専門委員会は、試験計画の立案、手法の検討、試験結果の評価を担当している。また、委員会は試験所への文書配布、試験試料の調製方法や試験方法から報告書の作成に至るまで、すべての手順の品質マニュアル¹⁾を制定し、試験の実施はすべてこのマニュアルによって行っている。

2・1 試験の経過

2000年9月初めに会告として技能試験の募集告知を行い、11月24日の締切までに41試験所の応募があった。12月8日に試験試料フライアッシュを各試験所へ送付し、翌2001年3月9日を分析結果報告の締切とした。この試料は一般廃棄物焼却炉から採取したフライアッシュを精製・粒度調整・均質化を行ったもので、日本分析化学会がダイオキシン類分析用標準物質(低濃度)として当時開発中のものの一部であり、別途共同実験によってダイオキシン類組成が確定する予定のものであった。

集められた各試験所の報告結果は統計処理を行った後、その結果を一次報告書として各試験所に3月末に送付、入力値の誤り等の点検を受け、返送されたものについて作図・評価などの作業を経て、2001年5月9日付で報告書として完成された。

2・2 試験方法

ダイオキシン類分析の手順書は、「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 (ポリ塩化ビフェニル) の測定方法」及び当時環境省で検討中であった底質調査方法マニュアル(案)を参考に作成し、配布された。これには上記規格やマニュアル案にない、試料を酸で溶解する手法が含まれており、日本分析化学会独自の内容のものである。

2・3 技能試験結果の評価方法

技能試験結果の評価は z スコアによって行った。

z スコアは各試験所の報告値が、その試料に付与された

Table 1 Chemical composition of homogenized fly-ash that taken in three containers from the V-blender

Container No.	Sampling position	SiO ₂ , %	Mn/g kg ⁻¹	Cu/g kg ⁻¹	Zn/g kg ⁻¹	Water content, %
1	upper	18.5	0.90	5.34	6.30	0.89
	lower	18.6	0.92	5.32	6.39	0.89
2	upper	18.5	0.89	5.23	6.43	0.92
	lower	18.5	0.89	5.30	6.28	0.90
3	upper	18.6	0.92	5.21	6.63	0.92
	lower	18.8	0.91	5.25	6.51	0.90
Average		18.58	0.91	5.28	6.42	0.90
σ_{n-1}		0.1169	0.0138	0.0524	0.132	0.0137
RSD, %		0.7	1.5	1.0	2.1	1.5

σ_{n-1} : standard deviation; RSD: relative standard deviation; Analytical method: alkali fusion-gravimetry for SiO₂; ICP-atomic emission spectrometry for metallic elements; Drying condition for water content measurement: at 105°C for 2 hrs

値（通常は全体の平均値や中央値）からの離れの度合いを示す指標となるもので、次の式によって計算される。

$$z = (x - X) / s$$

ここに、 x : 参加試験所の報告値（2個の測定値の平均値）、 X : 付与された値、例えば全体の平均値、メディアン、認証値など、 s : 全結果のばらつきの推定値、例えば全体の標準偏差、正規四分位範囲等。

従来、共同実験結果の統計計算は ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results 及び JIS Z 8402「測定方法及び測定結果の精確さ（真度及び精度）」などに従い、一つの試験項目について繰返し測定を行い、それから併行精度、室内精度及び室間精度を求めるのが一般的で、異常値の検出のために Cochran & Grubbs 法や Dixon 法が適用されてきた。

一方、APLAC (Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation, アジア太平洋試験所認定協力機構) などで行われている技能試験ではロバスト法を用いて各試験所の z スコアを算出し、評価を行う ISO Guide 43-1 による方法が適用されている。この方法では異常値も最後まで表示されるので、被試験機関に対し透明性が確保されるという利点がある。また、ロバスト法は試験値の中央約 50% のデータを基に平均値、標準偏差に相当する指標を計算するので、その外にある異常値の影響を受けない。これらの理由から当学会の実施する技能試験結果の解析ではこの方法を用いた。

ロバスト法 z スコアは次のように表される。

$$z = (\text{各試験所の平均値} - \text{メディアン}) / \text{NIQR}$$

ここに、メディアン: 中央値。全体数が偶数のときは二つの中央値の平均値、NIQR: 正規四分位範囲 (Normalized interquartile range), $\text{IQR} \times 0.7413$, IQR (四分位範

囲) とは上四分位数と下四分位数の差。従来法における標準偏差に相当する。

2.4 参加機関

この試験には、公益機関 7、民間 34 社の計 41 試験所が参加した。

2.5 試料とその均質性

試験に用いた試料は既述のとおり、一般廃棄物焼却炉から採取したフライアッシュで、当時当学会がダイオキシン類分析用標準物質 (JSAC 0502) の開発を目的として精製し均質化を行ったものの一部である。これは以下のような調製及び均質性の確認を環境テクノス(株)(北九州市)において行ったものである。

2.5.1 調製 原料フライアッシュは異物除去の後、250 μm 目及び 106 μm 目のふるいを用い、二段のふるい分けを行った。ごみや異物は 250 μm 目不通過で取り除かれ、106 μm 目不通過分はボールミルで粉砕後再度ふるい分け、106 μm 目通過分を集めた。

106 μm 目通過分（見掛け比重約 0.4、総量約 90 kg）は容量 300 l の V 型ブレンダーを用い、30 rpm で 1 時間混合して均質化を行った。

2.5.2 均質性確認 フライアッシュをブレンダーから取り出して 3 つの容器にほぼ同量ずつ分け、各容器において深さ方向に 2 点ずつ試料を採取し、粒度分布測定、成分分析及び含水率の測定を行って均質性を評価した。

2-プロパノールを分散媒としたレーザー光散乱法による粒度分布測定結果は、いずれの試料も粒度分布幅 1~100 μm 、粒径分布のピークは 15 μm 付近にあり、そして分布曲線のパターンは酷似していた。

SiO₂, Mn, Cu 及び Zn の含有率分析及び含水率測定結果を Table 1 に示す。それらの相対標準偏差 (RSD) は 0.7~2.1 である。一般に化学分析において、試料におけるばらつきと分析自体のばらつきの双方を含むばらつき

Table 2-1 Statistical analysis of the analytical results

(1) PCDD-PCDF isomers (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR/ng g⁻¹)

	TEF	N	z ≥ 3	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD, %	CV%rob
PCDD isomer											
2,3,7,8-Te	1	41	1	0.0133	0.0130	0.0010	0.0034	0.0029	8	25	22
1,2,3,7,8-Pe	1	41	2	0.1010	0.0930	0.0096	0.0319	0.0204	9	32	22
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	41	4	0.2123	0.2030	0.0208	0.0693	0.0467	10	33	23
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	41	2	0.9210	0.9150	0.0413	0.1378	0.0982	4	15	11
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	41	3	0.6283	0.6050	0.0362	0.1206	0.0778	6	19	13
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	41	2	12.3498	12.1500	0.8128	2.7071	1.2231	7	22	10
Oc	0.0001	41	0	27.9756	28.0000	1.0809	3.6029	3.8918	4	13	14
PCDF isomer											
2,3,7,8-Te	0.1	41	2	0.0738	0.0725	0.0060	0.0199	0.0151	8	27	21
1,2,3,7,8-Pe	0.05	41	0	0.3011	0.3135	0.0211	0.0704	0.0689	7	23	22
2,3,4,7,8-Pe	0.5	41	1	0.3589	0.3575	0.0209	0.0697	0.0500	6	19	14
1,2,3,4,7,8-Hx	0.1	41	0	0.6570	0.6350	0.0359	0.1195	0.1286	5	18	20
1,2,3,6,7,8-Hx	0.1	41	1	0.7065	0.7055	0.0354	0.1180	0.10675	5	17	15
1,2,3,7,8,9-Hx	0.1	41	5	0.1523	0.1240	0.0373	0.1242	0.0256	24	82	21
2,3,4,6,7,8-Hx	0.1	41	1	1.4090	1.3900	0.1007	0.3357	0.2372	7	24	17
1,2,3,4,6,7,8-Hp	0.01	41	1	4.2670	4.2050	0.2575	0.8582	0.5300	6	20	13
1,2,3,4,7,8,9-Hp	0.001	41	2	1.4278	1.3900	0.1088	0.3628	0.2261	8	25	16
Oc	0.0001	41	1	9.4222	9.6500	0.4243	1.4144	1.2062	5	15	13
TEQ Dioxin		41	2	0.9683	0.9709	0.0446	0.1486	0.1259	5	15	13

TEF: toxicity equivalency factor; N: number of laboratories; z: z score; U95%: uncertainty for average of whole data; SD: standard deviation; NIQR: normalized interquartile range; U95%CV%: U95%/average(%); CV%clas: SD/average(%); CV%rob: NIQR/median(%); TEQ: toxicity equivalency quantity

Table 2-2 Statistical analysis of the analytical results

PCDD-PCDF homologues (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR/ng g⁻¹)

	N	z ≥ 3	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD, %	CV%rob
PCDD homologue										
TeCDD	41	0	4.2890	4.1750	0.2590	0.8635	0.8488	6	20	20
PeCDD	41	2	10.5718	10.3500	0.5962	1.9873	1.865	6	19	17
HxCDD	41	1	30.6598	30.5500	1.1941	3.9802	3.0023	4	13	10
HpCDD	41	2	22.9500	22.4000	1.4243	4.7477	2.3351	6	21	10
OcCDD	41	1	27.3841	28.0000	1.6948	5.6493	3.8918	6	21	14
Total PCDDS	41	0	95.8548	94.8750	3.3665	11.2218	10.3634	4	12	11
PCDF homologue										
TeCDF	41	0	4.6188	4.6650	0.2243	0.7478	0.7450	5	16	16
PeCDF	41	2	6.4085	6.2000	0.3969	1.3229	0.9637	6	21	16
HxCDF	41	0	9.0861	9.0500	0.4519	1.5063	1.3714	5	17	15
HpCDF	41	2	10.9551	10.9500	0.6458	2.1526	1.3714	6	20	13
OcCDF	41	2	9.2124	9.6500	0.6124	2.0413	1.2602	7	22	13
Total CDFs	41	2	40.2810	40.5600	1.7423	5.8076	4.3588	4	14	11
Total homologues		0	136.1357	136.4900	4.6887	15.6290	14.4850	3	11	11

N: number of laboratories; z: z score; U95%: uncertainty for average of whole data; SD: standard deviation; NIQR: normalized interquartile range; U95%CV%: U95%/average(%); CV%clas: SD/average(%); CV%rob: NIQR/median(%); TEQ: toxicity equivalency quantity

は、1% 前後の濃度レベルでは重量分析で CV 3% 程度、誘導結合プラズマ発光分光分析で 5% 程度 (JIS M シリーズの金属分析の例) であり、Table 1 におけるばらつきはそれより明らかに低い。

これらの結果より、この技能試験に配布した試料の均質性は十分に高いと考えられる。

3 試験結果の解析

各試験所よりの報告値とその統計計算の詳細は技能試験

報告書²⁾にすべて記録されている。全体量としては極めて膨大なものであるが、そのうち、分析結果を集計したものを Table 2 に示す。

評価は ISO/IEC Guide 43-1 に従い、次のように行った。

|z| ≤ 2 : 満足

2 < |z| < 3: 疑わしい

|z| ≥ 3 : 不満足

Table 2-3 Statistical analysis of the analytical results

Coplanar PCBs (unit for Average, Median, U95%, SD, NIQR/ng g ⁻¹)										
TEF	N	z ≥ 3	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	RSD, %	CV%rob
3,4,4',5'-Te(81)	41	7	0.1047	0.1060	0.0047	0.0156	0.0085	4	15	8
3,3',4,4'-Te(77)	41	3	0.1415	0.1360	0.0095	0.0318	0.0178	7	22	13
3,3',4,4',5'-Pe(126)	41	0	0.1694	0.1710	0.0093	0.0310	0.0271	5	18	16
3,3',4,4',5,5'-Hx(169)	41	1	0.1055	0.1075	0.0044	0.0146	0.0119	4	14	11
2',3,4,4',5'-Pe(123)	41	4	0.0262	0.0263	0.0025	0.0083	0.0034	10	32	13
2',3',4,4',5'-Pe(118)	41	2	0.1208	0.0995	0.0352	0.1172	0.0203	29	97	20
2,3,3',4,4'-Pe(105)	41	2	0.1214	0.1170	0.0144	0.0480	0.0272	12	40	23
2,3,4,4',5'-Pe(114)	41	4	0.0468	0.0476	0.0039	0.0129	0.0064	8	27	13
2,3',4,4',5,5'-Hx(167)	41	4	0.0481	0.0405	0.0075	0.0252	0.0062	16	52	15
2,3,3',4,4',5'-Hx(156)	41	4	0.1126	0.1075	0.0140	0.0467	0.0148	12	41	14
2,3,3',4,4',5'-Hx(157)	41	0	0.0773	0.0755	0.0031	0.0103	0.0096	4	13	12
2,3,3',4,4',5,5'-Hp(189)	41	0	0.1289	0.1260	0.0066	0.0219	0.0185	5	17	15
TEQ PCB	41	0	0.0182	0.0183	0.0010	0.0032	0.0027	5	18	15
TEQ DXN&CoPCB	41	2	0.9865	0.9892	0.0543	0.1511	0.1274	5	15	13

TEF: toxicity equivalency factor; N: number of laboratories; z: z score; U95%: uncertainty for average of whole data; SD: standard deviation; NIQR: normalized interquartile range; U95% CV%: U95%/average(%); CV%clas: SD/average(%); CV%rob: NIQR/median(%); TEQ: toxicity equivalency quantity

Table 3 Number of laboratories in evaluation grade for 45 items^{a)}

z ≤ 2: satisfactory, 2 < z < 3: questionable, z ≥ 3: unsatisfactory, total number of labs: 42									
	satisfactory			questionable and unsatisfactory			unsatisfactory		
	z ≤ 2 for all item	z ≤ -3 for TEQ or sums	-3 < z < -2 for TEQ or sum	2 < z < 3 for TEQ or sum	3 ≤ z for TEQ or sum	z ≤ -3 for component(s)	z ≥ 3 for component(s)	z ≤ -3 & z ≥ 3 both for components	
PCDD, PCDF Isomer	19		3		2	3	2	8	
PCDD, PCDF homologue	21		1	1		3		6	
Coplanar PCB isomer	16		4	2		7	2	10	
for all	11								

a) 17 isomers and sum of their TEQ, each Cl₁ ~ Cl₈ homologues and sum for DD and DF and DD + DF, 12 isomers of CoPCB and TEQ PCB, and TEQ DXN + PCB

Table 4 Applied GC column combinations for separation of isomers of PCDD, PCDF and CoPCBs

Type	Analysis 1		Analysis 2		Analysis 3		n
	object	column	object	column	object	column	
1	Te-Pe-Hx	CP-Sil 88	Hp-Oc	DB-17	CoPCBs	HT-8	2
2		Rtx-2330		Rtx-5ms		HT-8	1
3		SP-2331		DB-17		HT-8	9
4		SP-2331		DB-17HT		HT-8	2
5		SP-2331		DB-5		DB-5	1
6		SP-2331		DB-17		DB-5	4
7		SP-2331		DB-17		DB-5MS	1
8		SP-2331		DB-17HT		DB-5MS	1
9		SP-2331		DB-5MS		DB-5MS	2
10		SP-2331	Hx-Hp-Oc	DB-17		HT-8	1
11		SP-2331		DB-17HT		HT-8	1
12		SP-2331		DB-17		DB-5MS	1
13		SP-2331	Hx-Hp-Oc-CoPCB	DB-MS		DB-5MS	1
14		SP-2331		DB-17		HT-8	1
15		DB-17	Te-Pe-Hx-Hp-Oc	DB-5		HT-8	1
16		CP-Sil 88	Pe-Hx-Hp-Oc-CoPCB	DB-5		HT-8	1
17	Te-Pe-Hx-Hp	DB-17	Te-Pe-Hx-Hp-Oc-CoPCB	DB-5		—	1
18		BPX-5	Hp-Oc-CoPCB	HT-8		—	1
19	Te-Pe-Hx-Hp-Oc	SP-2331		DB-5MS		—	2
20		CP-Sil 88		DB-5MS		—	1
21		DB-5	Te-Pe-Hx-Hp-Oc	DB-17		DB-5	1
22		DB-5		DB-17		HT-8	1
23		BPX-5	Pe-Hx	RH-17		HT-8	1
24		DB-5	Te-Pe-Hx	DB-17		DB-5	1
25		DB-17		SP-2331		HT-8	1
26		SP-2331	Te-Pe-Hx-Hp-Oc	DB-17HT		DB-5MS	1

Te ~ Oc: number (4 ~ 8) of Cl-substitution in PCDD and PCDF molecules; n: number of cases applied

報告された分析結果は、(a) 2,3,7,8-塩素置換のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDD) 7 種及びポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) 10 種、(b) 4 ~ 8 塩素置換の PCDD, PCDF 同族体計 10 同族体、(c) コプラナー PCB 12 種と、これらの各部の合計を加えて 39 項目に上る。各試験機関がこれらの項目についての z スコアをどのように獲得したかを、上記 (a) ~ (c) の区分に対してまとめたものを Table 3 に示す。

また、参考のため、分析対象と使用カラムのリストを Table 4 に、クリーンアップスパイクの回収率を Table 5 に、シリンジスパイクの回収率を Table 6 にそれぞれ示した。

4 考 察

(1) ダイオキシン類及びコプラナー PCB について計 39 にわたるすべての項目に対して $|z| \leq 2$ (満足) の試験所は参加 42 試験所中 10 か所 (23.8%) であった。

(2) TEQ 及び合計値について $|z| \geq 3$ (不満足) である試験所は 2 か所 (4.8%) と少なく、かなり良好な結果で

あった。

(3) 各成分ごとの評価で $|z| \geq 3$ (不満足) は 37 個である。各成分ごとの項目は 33、試験所数は 41 であるから、データ数に対する不満足の割合は $37/(33 \times 41) = 0.027 = 2.7\%$ であるが、これについてはその原因を究明し、対策を立てる必要があると考えられる。

(4) ダイオキシン異性体の z スコアの内容を検討したところ、1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDF にプラス側に異常値が多く発生する傾向が認められた。カラムの分離能の問題とか妨害成分の影響などへの対応を検討する必要がある。

(5) ガスクロマトグラフ (GC) 質量分析における各試験所の GC カラムの選択を Table 4 に示した。かなり共通の選択が行われていることがうかがえる。

適用試料量は 5 ~ 10 g を指示したが、実績は 1 ~ 10 g で、適用量が低い例がかなりあった。

(6) その他: クリーンアップスパイクの回収率は、少数の例 (例えば 55%, 114%) を除けばおおむね 70 ないし 110% で、JIS 規格や環境省マニュアルで示された 50 ~

Table 5 maximum, minimum and mean values of recovery in clean-up spiking (unit: %)

Labs.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
PCDD	max.	102	98	107	102	96	103	91	100	95	97	105	111	114	106	86	100	105	100	94
	min.	86	88	91	83	71	71	63	79	72	87	78	92	72	90	66	92	68	75	56
	mean	85.0	74.0	98.8	93.7	76.4	86.6	73.6	88.0	86.0	89.6	91.0	104	98.2	97.6	76.4	96.1	88.0	88.6	76.2
PCDF	max.	106	92	95	100	107	101	88	98	120	88	112	117	112	109	99	100	112	102	98
	min.	58	87	78	98	55	77	63	78	60	79	77	73	74	80	59	85	84	88	64
	mean	82.4	89.4	88.3	93.3	81.1	87.8	73.0	87.2	87.0	85.4	86.2	100	94.4	96.4	83.4	93.8	92.8	91.7	81.2
CoPCB	max.	73	73	109	90	106	112	95	95	98	92	105	112	119		120	90	101	96	95
	min.	55	55	67	65	73	90	85	79	67	80	69	98	90		56	72	74	80	70
	mean	62.1	86.3	92.9	80.9	93.0	100.7	92.1	86.3	80.0	79.7	92.0	103.5	100.2		89.3	80.8	90.3	90.3	81.7
Labs.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37		
PCDD	max.	95	113	104	92	105	93	101	96	101	99	111	98	98	106	96	107	89	104	
	min.	75	83	66	82	81	89	56	81	94	69	89	76	85	90	76	84	65	61	
	mean	83.8	98.6	86.1	88.0	93.0	90.8	81.7	88.8	97.8	81.0	103.6	87.5	91.4	91.8	90.6	93.0	80.4	79.6	
PCDF	max.	118	106	100	98	100	97	101	96	101	100	115	96	100	106	94	96	90	103	
	min.	76	69	68	85	72	88	57	85	91	82	92	73	88	69	75	82	64	79	
	mean	86.0	87.4	84.6	92.8	90.6	91.0	84.1	91.0	96.4	91.4	103.6	87.3	93.5	91.8	86.8	93.7	81.7	87.5	
CoPCB	max.	110	108	85	98	108	103	96	96	100	91	106	110	119	105	99	103	99	100	
	min.	75	73	69	84	95	80	79	81	77	58	66	86	76	80	74	75	77	59	
	mean	94.4	87.1	74.5	93.0	100	89.6	85.8	89.6	89.3	74.6	89.4	93.2	95.5	88.3	88.0	90.8	92.2	77.4	

Table 6 Examples of syringe spiking and their recoveries (unit: %)

DXNs\Labs	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD	133		105			99			113	95		72
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD									125			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	125		83			84				93		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7-HxCDD				87								
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF		81			97			99			94	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF							166					
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF												
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		81			73			72			97	55
³⁷ C ₁₄ -2,3,7,8-TeCDD												
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB(123)												
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(105)		78										78
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB(114)												
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(180)						95						
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB(52)	94		96		77					110		
¹³ C ₁₂ -2,2',4',5,5'-PeCB(101)	107				88		102			103		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxCB(138)	134				89					109		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6-HpCB(178)	127				90					109		
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5-TeCB(70)								91	98		83	
continued												
DXNs\Labs	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD	111	81	98	83	85					116		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD												
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD			91	86								
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7-HxCDD												
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF						98		114				
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF					78							
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF							99					
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	115				85			106	110		92	
³⁷ C ₁₄ -2,3,7,8-TeCDD									100			
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB(123)							97				95	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(105)						97						
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB(114)				98				72				
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(180)												
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB(52)												
¹³ C ₁₂ -2,2',4',5,5'-PeCB(101)												
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxCB(138)												
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6-HpCB(178)												
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5-TeCB(70)		129								102		

120% を十分満足するものであった。

また、測定試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が標準液のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の 70% 以上でなければならない、という規定に対しては結果は Table 6 に示すように、いずれも満足している。しかし、これは本来同濃度となるよう調製されるものであるから、例えば、規定に触れないといえども 166% とか 134% というような値は大きいといえよう。また、内標準の検量線に対する面積比は、各異性体について近似した値となるべきであろうが、かなり相違する試験機関がある。この原因の一つにはカラム液相の種類による分離能力の差が考えられる。今後解明すべき課題であろう。

5 おわりに

これはダイオキシン類の分析について我が国で最初に実

施された ISO/IEC ガイド 43-1 に基づく技能試験結果の報告である。非常に高度な分析技術を要する環境試料中のダイオキシン類の分析の結果としてはかなり良好な内容であり、我が国の分析機関の質の一端を示しているものと考えられる。

この事業の計画と遂行に関与され助言をいただいた関係各位並びに参加された分析機関に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 日本分析化学会分析信頼性委員会編：技能試験品質マニュアル，第 1 版（日本分析化学会文書番号 QM-001）。
- 2) 日本分析化学会技能試験専門委員会編：ISO/IEC ガイド 43-1 に基づく技能試験報告書—フライアッシュ中のダイオキシン類分析，(2001-05-09，報告書番号-JSAC/PTP-1)。