

## テクノレポート

## 第8・9回ダイオキシン類分析技能試験結果

石橋 耀一<sup>1,2</sup>, 浅田 正三<sup>1,3</sup>, 井垣 浩佑<sup>1,4</sup>, 鶴田 暁<sup>1,5</sup>,  
小野 昭紘<sup>1</sup>, 柿田 和俊<sup>1</sup>, 坂田 衛<sup>®1</sup>

## 1 はじめに

我が国における化学分析の信頼性の確立と向上のため、(社)日本分析化学会はISO/IEC Guide 43-1 Proficiency testing by interlaboratory comparisons<sup>1)</sup>「試験所間比較による技能試験」に準拠した一連の化学分析技能試験を実施している。その趣旨・内容及び成果については本学会誌に記録として順次報告されている<sup>2)~10)</sup>。

ここに報告するものは、2006年8月から11月にかけて実施された「第8回ダイオキシン類分析(ばいじん)技能試験」(8th PT)及び2007年8月から11月にかけて実施された「第9回ダイオキシン類分析(排水)技能試験」(9th PT)で得られた成果である。なお、これらの技能試験のデータ詳細は、本学会が技能試験参加試験機関向けに発行した技能試験報告書<sup>11)12)</sup>に記載されている。

これらの試験に試料として用いられたものは前者では2種類の廃棄物焼却炉ばいじんの混合物であり、後者では水に焼却炉灰微粉末を添加して調製した模擬排水である。これらの技能試験の参加機関数をTable 1に示した。

この報告の共著者はこの2件の技能試験実行委員会委員である。

## 2 技能試験の実施

(社)日本分析化学会では技能試験(proficiency testing, PT)の方針、計画、技術上や統計手法上の問題等については技能試験委員会が検討し、その実施における具体的な事項については技能試験実行委員会が担当している。文書の作成、試験試料の調製、試験実施から報告書の作成に至るまで、すべての手順は前記ISO Guide 43-1に準拠して

当学会で作成した品質マニュアル<sup>13)</sup>によって実施している。

## 2・1 試験の経過

Table 2に試験の経過を示す。会告により技能試験参加募集を行い、応募した試験機関に試料及び必要文書を送付し、分析結果報告締切日までに集められた各試験機関のデータについて統計処理と評価を行った後、その結果をまとめて中間報告としていったん各参加試験機関に送付した。試験機関は報告書内容の自社関連分について点検のうえ返送した。返送を受けた学会は必要であれば処理を行い、最終報告書として完成したものを各機関に送付した。

## 2・2 試験方法及び結果の解析方法

ダイオキシン類分析の手順書としてはJIS規格に準拠した技能試験実験要領を作成し、配布した。すなわち、技能試験用試料は既に分析用に調製されているので抽出の段階より前の操作を省略できるが、その後の抽出及びクリーンアップの方法は、ばいじんについてはJIS K 0311<sup>14)</sup>に、模擬排水についてはJIS K 0312<sup>15)</sup>に準拠し、そしてガスクロマトグラフ/質量分析による定性・定量についてはいずれもこれらのJISに準拠したものである。また、濃度の算出は空試験値を差し引いて行うことを明記した。

今回の共同実験結果の統計計算は既報<sup>2)~10)</sup>と同様に、報告された分析値を統計的に処理し、各試験機関の結果の中央値からの離れ具合をロバスト法zスコアで表示するISO Guide 43-1<sup>1)</sup>による方法を適用した。この方法では異常値も最後まで表示されるので、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採用している。

ロバスト法zスコアは次のように表される。

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

<sup>1)</sup> 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 1-26-2 五反田サンハイツ 304

<sup>2)</sup> JFE テクノリサーチ株式会社マネジメント支援部: 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

<sup>3)</sup> 財団法人日本品質保証機構JIS認証事業部兼地球環境部: 100-8308 東京都千代田区丸の内 2-5-2 三菱ビル

<sup>4)</sup> 元 株式会社東レリサーチセンター: (自宅) 520-0843 滋賀県大津市北大路 3-9-27

<sup>5)</sup> 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

Table 1 Samples and number of participated laboratories in 8th and 9th proficiency testing (PT) on analysis of dioxins

| Times | Sample                                                                   | Number of labs. participated |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 8th   | Mixture of two kinds of incinerator dust                                 | 101 (reports : 101)          |
| 9th   | Synthetic wastewater (spring water dispersed with fine incinerator dust) | 96 (reports : 91)            |

Table 2 Time progress of PTs

| Times | Time limit of application | Sample delivery | Time limit of reporting test results | Delivery of the intermediate report to the labs. | Delivery of the final report to the labs |
|-------|---------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 8th   | July 14, '06              | Aug. 25, '06    | Nov. 22, '06                         | Dec. 22, '06                                     | Jan. 19, '07                             |
| 9th   | July 13, '07              | Aug. 24, '07    | Nov. 21, '07                         | Dec. 21, '07                                     | Jan. 25, '08                             |

Table 3 Results of homogeneity test on dust mixture (unit : g kg<sup>-1</sup>)

| Sample No.     | Mn      | Cu      | Zn    |
|----------------|---------|---------|-------|
| 1-1            | 0.270   | 0.367   | 9.82  |
| 1-2            | 0.270   | 0.368   | 9.58  |
| 2-1            | 0.268   | 0.364   | 9.60  |
| 2-2            | 0.276   | 0.373   | 9.46  |
| 3-1            | 0.266   | 0.367   | 9.20  |
| 3-2            | 0.264   | 0.368   | 9.27  |
| 4-1            | 0.274   | 0.361   | 9.38  |
| 4-2            | 0.270   | 0.363   | 9.69  |
| 5-1            | 0.277   | 0.369   | 9.64  |
| 5-2            | 0.267   | 0.342   | 9.53  |
| Average        | 0.270   | 0.364   | 9.52  |
| $\sigma_{n-1}$ | 0.00434 | 0.00853 | 0.192 |
| RSD%           | 1.60    | 2.34    | 2.02  |

Table 4 Results of analysis of variance for the data of Table 3

| Elements | Dispersion     | Observed value of F-test | Critical value of F-test |
|----------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| Mn       | Within-bottle  | 0.400                    | 5.32                     |
|          | Between-bottle | 1.19                     | 5.19                     |
| Cu       | Within-bottle  | 0.237                    | 5.32                     |
|          | Between-bottle | 0.782                    | 5.19                     |
| Zn       | Within-bottle  | 0.0283                   | 5.32                     |
|          | Between-bottle | 3.11                     | 5.19                     |

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）、 $IQR \times 0.7413$ 、IQR（四分位範囲）とは上四分位数と下四分位数の差。

### 2・3 試料調製と均質性の確認

**2・3・1 ばいじん** 第8回技能試験（8th PT）の試料は、ダイオキシン類含有率の高いばいじん認証標準物質 JSAC 0511 {ダイオキシン類含有率は毒性当量（TEQ）にして約 0.8 ng g<sup>-1</sup>} とその開発報告書<sup>16)</sup>に記載のあるばいじん F（第5回ダイオキシン類分析技能試験に使用、ダイオキシン類含有率は TEQ にして約 0.4 ng g<sup>-1</sup>）との混合物を用いた。これらはいずれも焼却炉ばいじん類似した組成・性状をもち、混合して均一化しやすい点に着目した。その各 1.8 kg を V 型混合機に入れ、30 rpm で 1 時間混合し、均質化を図った。この混合物を褐色ねじ口ガラス瓶（SV-110）119 本に 30 g ずつ充填し、ランダムにその 5 本

を抜き取り、均質性試験用試料とした。均質性試験には分析操作の複雑なダイオキシン類の分析に代えて分析の容易な Mn、Cu、Zn を対象とし、この抜き取り 5 試料について併行条件で各 2 回の分析を行い、その含有率を求めた。分析方法は、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸による酸分解後、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法によった。分析順は乱数表に従って決定した。分析結果を Table 3 に、その分散分析結果を Table 4 に示す。Table 3 で相対標準偏差（RSD）は 2% 前後であり、また、Table 4 で分散比は F 境界値よりかなり低いので均質性は良好であると判断した。

**2・3・2 排水** 第9回技能試験（9th PT）の試料は、廃棄物焼却炉ばいじんの微粉末を水に分散させた懸濁液（模擬排水）である。原料のばいじんは、ダイオキシン類分析用ばいじん認証標準物質 JSAC 0511、0512 の開発の際に採取した一連の廃棄物焼却炉ばいじん試料のうちのばいじん J（ダイオキシン類含有率が TEQ で 7.1 ng g<sup>-1</sup>）であり、水は市販飲料水（2 L 瓶入り）を用いた。

試料の調製はダイオキシン類分析用模擬排水標準物質 JSAC 0321 の開発<sup>17)</sup>の手法に準じて下記のように行った。

ばいじん J を 21.04 g はかり取り、20  $\mu$ m 目の篩<sup>ふるい</sup>に入れ

Table 5 Results of homogeneity test on synthetic wastewater

| Sample No.     | Order of analysis | SS/mg L <sup>-1</sup> | Mg/mg L <sup>-1</sup> | Cu/mg L <sup>-1</sup> | Zn/mg L <sup>-1</sup> |
|----------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1              | 6                 | 25.0                  | 3.78                  | 0.579                 | 1.60                  |
| 25             | 9                 | 25.1                  | 3.86                  | 0.573                 | 1.59                  |
| 49             | 5                 | 25.3                  | 3.80                  | 0.575                 | 1.57                  |
| 73             | 2                 | 25.4                  | 3.79                  | 0.574                 | 1.58                  |
| 97             | 4                 | 25.6                  | 3.80                  | 0.573                 | 1.58                  |
| 121            | 1                 | 25.6                  | 3.81                  | 0.576                 | 1.59                  |
| 145            | 7                 | 25.4                  | 3.85                  | 0.582                 | 1.60                  |
| 169            | 3                 | 25.7                  | 3.84                  | 0.577                 | 1.58                  |
| 193            | 10                | 25.4                  | 3.82                  | 0.579                 | 1.58                  |
| 217            | 8                 | 25.7                  | 3.74                  | 0.574                 | 1.57                  |
| <i>Average</i> | —                 | 25.4                  | 3.81                  | 0.576                 | 1.58                  |
| $\sigma_{n-1}$ | —                 | 0.243                 | 0.0358                | 0.00290               | 0.00976               |
| <i>RSD</i> %   | —                 | 0.96                  | 0.94                  | 0.50                  | 0.62                  |

る。天然水 4 L を入れたステンレス鋼製容器中の水面上でゴムへらを用い、食品の裏ごしのような操作により、微細な粒子を水中に押し出す。篩通過分の懸濁液をステンレス鋼製容器 (36 L) に移し、飲料水 26 L を加えて 30 L とし、マグネチックスターラー (底部) と翼攪拌機 (上部) でよく攪拌する。攪拌中にホールピペット (50 mL) で懸濁液を分取し、並べたガラス瓶 (3 L) に順次注入する。分注後、各瓶には硝酸 10 mL、希釈水 (飲料水) 2940 mL を加え、密栓して揺動・転倒による混合後、冷蔵庫で保管した。瓶 24 本に順次注入ごとに別途ピーカー (100 mL) にも取り、計 10 試料を取って均質性試験用試料とした。

液の均質性は、ピーカー (100 mL) 10 本に取った懸濁液について、前記ばいじんの項で述べたと同じ理由により SS 及び Mg, Zn, Cu の含有率を測定して評価を行った。元素分析は王水・硫酸・フッ化水素酸により酸分解し、硫酸白煙処理を行った後、塩酸を加え、汙過・定容し、ICP 発光分光分析法によって Mg, Cu, Zn を定量した。その結果を Table 5 に示す。相対標準偏差 (*RSD*) は各項目とも 1% 以下で均質性は良好であった。

### 3 試験結果の解析

#### 3.1 分析結果

参加試験機関から提出された報告を基に計算したダイオキシン類各成分の分析結果の集計をばいじんについては Table 6-1～6-3 に、排水については Table 7-1～7-3 に示した。Table に示された記号の意味は次のとおりである。

- ① *TEF*: 国際毒性等価係数 (WHO/IPCS, 1997).  
 $TEF \times \text{定量値} = TEQ$ .
- ② *N*: 参加試験機関数 (データ数).
- ③  $|z| \geq 3$ : ロバスト法 *z* スコアが 3 又はそれ以上であった機関数 (不満足な機関数).
- ④ *Average*: 全データの総平均 (異常値を棄却しない従来法).
- ⑤ *Median*: 全体の値の中央値 (2.2 参照).

- ⑥  $U_{95\%}$ \*: 全データの中央値の不確かさ。次の式を用いて計算する。 $U_{95\%}* = t \times NIQR / \sqrt{N}$ 。ここに、*t*: Student の *t* 分布。
- ⑦ *SD*: 全データの標準偏差 (従来法)。
- ⑧ *NIQR*: 標準化された四分位範囲 (2.2 参照) (ロバスト法の標準偏差)。
- ⑨  $U_{95\%}*CV\%$ :  $U_{95\%}*/Average$  を % 表示したもの。
- ⑩ *RSD* %: 相対標準偏差。  $SD/Average$  を % 表示したもの。
- ⑪  $CV\%_{rob}$ :  $NIQR/Median$  を % 表示したもの (*RSD* のロバスト法による表現)。
- ⑫ *TEQ* Dioxin (Table 6-1, 7-1): 表中の PCDD (polychlorodibenzo-*p*-dioxin) の 7 異性体, PCDF (polychlorodibenzofuran) の 10 異性体の *TEQ* 合計値。
- ⑬ *TEQ* DL-PCB (dioxin-like polychlorobiphenyl) (Table 6-3, 7-3): 表中 DL-PCB12 種類の *TEQ* 合計値。
- ⑭ *TEQ* Dioxin + *TEQ* DL-PCB (Table 6-3, 7-3): *TEQ* Dioxin と *TEQ* DL-PCB の和。

なお、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,7,8-HxCDF についてはこれらの成分がそれぞれ干渉成分とピーク分離可能なカラムを使用した試験所と、ピーク重なり状態で測定を行った試験所とを分けて計算を行った。

#### 3.2 試験機関の評価結果

分析結果の評価は ISO/IEC Guide 43-1 に従い、次の判断によった。

- $|z| \leq 2$  : 満足 (satisfactory)  
 $2 < |z| < 3$ : 疑わしい (questionable)  
 $|z| \geq 3$  : 不満足 (unsatisfactory)

Table 6, Table 7 に報告された分析結果から、a) PCDD, PCDF の 17 異性体の *TEQ* 合計 (*TEQ* Dioxin), b) PCDD, PCDF 同族体の濃度合計, c) DL-PCB12 種類の

Table 6-1 Statistical analysis of the analytical results of the dust on 8th PT (1)

(1) PCDD-PCDF isomers (unit for *Average*, *Median*,  $U_{95\%}^*$ , *SD*, *NIQR*:  $\text{pg g}^{-1}$ )

| Compounds                      | TEF    | <i>N</i> | $ z  \geq 3$ | <i>Average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}^*$ | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $\frac{U_{95\%}^*}{CV\%}$ | <i>RSD</i> % | <i>CV</i> % <sub>rob</sub> |
|--------------------------------|--------|----------|--------------|----------------|---------------|--------------|-----------|-------------|---------------------------|--------------|----------------------------|
| PCDD isomer                    |        |          |              |                |               |              |           |             |                           |              |                            |
| 2,3,7,8-TeCDD                  | 1      | 101      | 9            | 38.796         | 39.050        | 0.922        | 7.577     | 4.633       | 2                         | 20           | 12                         |
| 1,2,3,7,8-PeCDD                | 1      | 101      | 5            | 171.63         | 172.00        | 3.76         | 26.97     | 18.90       | 2                         | 16           | 11                         |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD              | 0.1    | 101      | 6            | 172.70         | 174.50        | 3.39         | 26.80     | 17.05       | 2                         | 16           | 10                         |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD              | 0.1    | 101      | 7            | 524.13         | 527.00        | 9.15         | 77.69     | 45.96       | 2                         | 15           | 9                          |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD              | 0.1    | 101      | 9            | 444.51         | 444.50        | 8.19         | 68.54     | 41.14       | 2                         | 15           | 9                          |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD            | 0.01   | 101      | 6            | 1814.9         | 1830.0        | 37.6         | 282.2     | 189.0       | 2                         | 16           | 10                         |
| OCDD                           | 0.0001 | 101      | 3            | 1288.9         | 1305.0        | 33.2         | 231.9     | 166.8       | 3                         | 18           | 13                         |
| PCDF isomer                    |        |          |              |                |               |              |           |             |                           |              |                            |
| 2,3,7,8-TeCDF                  | 0.1    | 101      | 4            | 293.35         | 297.00        | 6.64         | 42.60     | 33.37       | 2                         | 15           | 11                         |
| 1,2,3,7,8-PeCDF (separated)    | 0.05   | 39       | 2            | 259.48         | 258.00        | 7.54         | 41.4      | 3.040       | 3                         | 16           | 9                          |
| 1,2,3,7,8-PeCDF (overlapped)   | 0.05   | 62       | 5            | 385.40         | 385.75        | 7.25         | 50.5      | 4.840       | 2                         | 13           | 7                          |
| 2,3,4,7,8-PeCDF                | 0.5    | 101      | 8            | 318.53         | 320.50        | 5.31         | 44.14     | 2.490       | 2                         | 14           | 8                          |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF (separated)  | 0.1    | 101      | 2            | 221.26         | 226.00        | 8.96         | 37.6      | 3.350       | 4                         | 17           | 12                         |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF (overlapped) | 0.1    | 101      | 2            | 270.25         | 273.25        | 6.83         | 33.9      | 3.330       | 3                         | 13           | 10                         |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF              | 0.1    | 101      | 5            | 241.56         | 245.00        | 4.94         | 36.07     | 2.000       | 2                         | 15           | 10                         |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF              | 0.1    | 101      | 5            | 28.30          | 26.55         | 1.02         | 8.82      | 0.520       | 4                         | 31           | 19                         |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF              | 0.1    | 101      | 4            | 214.36         | 216.50        | 4.72         | 33.35     | 3.200       | 2                         | 16           | 11                         |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF            | 0.01   | 101      | 5            | 541.9          | 545.0         | 12.8         | 87.5      | 11.20       | 2                         | 16           | 12                         |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF            | 0.001  | 101      | 4            | 73.64          | 74.25         | 1.80         | 11.84     | 2.900       | 2                         | 16           | 12                         |
| OCDF                           | 0.0001 | 101      | 4            | 198.25         | 199.50        | 5.97         | 37.00     | 28.40       | 3                         | 19           | 15                         |
| TEQ Dioxin                     |        | 101      | 9            | 628.01         | 628.93        | 9.30         | 84.09     | 2.700       | 1                         | 13           | 7                          |

TEF: toxicity equivalency factor; *N*: number of laboratories; *z*: *z* score;  $U_{95\%}^*$ : uncertainty for median of whole data; *SD*: standard deviation; *NIQR*: normalized interquartile range;  $U_{95\%}^*CV\%$ :  $U_{95\%}/\text{median}(\%)$ ; *RSD* %:  $SD/\text{average}(\%)$ ; *CV* %<sub>rob</sub>:  $NIQR/\text{median}(\%)$ ; *TEQ*: toxicity equivalency quantity

Table 6-2 Statistical analysis of the analytical results of the dust on 8th PT (2)

PCDD-PCDF homologues (unit for *Average*, *Median*,  $U_{95\%}^*$ , *SD*, *NIQR*:  $\text{pg g}^{-1}$ )

| Compounds        | <i>N</i> | $ z  \geq 3$ | <i>Average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}^*$ | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $\frac{U_{95\%}^*}{CV\%}$ | <i>RSD</i> % | <i>CV</i> % <sub>rob</sub> |
|------------------|----------|--------------|----------------|---------------|--------------|-----------|-------------|---------------------------|--------------|----------------------------|
| PCDD homologue   |          |              |                |               |              |           |             |                           |              |                            |
| TeCDDs           | 101      | 5            | 44518          | 44500         | 1084         | 7574      | 5449        | 2                         | 17           | 12                         |
| PeCDDs           | 101      | 0            | 29234          | 29400         | 634          | 4089      | 3188        | 2                         | 14           | 11                         |
| HxCDDs           | 101      | 8            | 23548          | 23850         | 487          | 4112      | 2446        | 2                         | 17           | 10                         |
| HpCDDs           | 101      | 8            | 3321.3         | 3375.0        | 58.3         | 495.3     | 292.8       | 2                         | 15           | 9                          |
| OCDD             | 101      | 3            | 1288.9         | 1305.0        | 33.2         | 231.9     | 166.8       | 3                         | 18           | 13                         |
| Total PCDDs      | 101      | 7            | 101910         | 103420        | 2041         | 14819     | 10256       | 2                         | 15           | 10                         |
| PCDF homologue   |          |              |                |               |              |           |             |                           |              |                            |
| TeCDFs           | 101      | 0            | 8781           | 8890          | 170          | 1370      | 856         | 2                         | 16           | 10                         |
| PeCDFs           | 101      | 7            | 4816.3         | 4835.0        | 82.6         | 684.9     | 415.1       | 2                         | 14           | 19                         |
| HxCDFs           | 101      | 5            | 2350.6         | 2345.0        | 45.0         | 360.0     | 226.1       | 2                         | 15           | 10                         |
| HpCDFs           | 101      | 4            | 857.6          | 895.0         | 22.0         | 158.0     | 110.5       | 3                         | 18           | 12                         |
| OCDF             | 101      | 4            | 198.2          | 199.5         | 5.97         | 37.00     | 30.02       | 3                         | 19           | 15                         |
| Total PCDFs      | 101      | 6            | 17140          | 2193          | 300          | 2389      | 1506        | 2                         | 14           | 9                          |
| Total homologues | 101      | 8            | 120074         | 6731          | 2160         | 16729     | 10853       | 2                         | 14           | 9                          |

*N*: number of laboratories; *z*: *z* score;  $U_{95\%}^*$ : uncertainty for median of whole data; *SD*: standard deviation; *NIQR*: normalized interquartile range;  $U_{95\%}^*CV\%$ :  $U_{95\%}/\text{median}(\%)$ ; *RSD* %:  $SD/\text{average}(\%)$ ; *CV* %<sub>rob</sub>:  $NIQR/\text{median}(\%)$

TEQ 合計 (TEQ DL-PCB) 及び a) と c) の合計 (TEQ Dioxin + TEQ DL-PCB) について、各試験機関がこれらの区分についての *z* スコアをどのように獲得したかをまとめたものを Table 8 に示した。

### 3・3 試験機関の総合評価

8th PT と 9th PT における結果の *z* スコアによる評価の比較では、Table 8 に示したように、satisfactory の評価の比率は DL-PCB を除く各区分はあまり変わらないが、

Table 6-3 Statistical analysis of the analytical results of the dust on 8th PT (3)

| Compounds                    | TEF     | <i>N</i> | $ z  \geq 3$ | <i>Average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}$ * | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $U_{95\%}$ *<br><i>CV</i> % | <i>RSD</i> % | <i>CV</i> % <sub>rob</sub> |
|------------------------------|---------|----------|--------------|----------------|---------------|--------------|-----------|-------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|
| 3,4,4',5-TeCB (#81)          | 0.0001  | 101      | 7            | 82.47          | 82.15         | 1.50         | 13.55     | 7.52        | 2                           | 16           | 9                          |
| 3,3',4,4'-TeCB (#77)         | 0.0001  | 101      | 7            | 296.36         | 302.00        | 5.38         | 45.75     | 27.06       | 2                           | 15           | 9                          |
| 3,3',4,4',5-PeCB (#126)      | 0.1     | 101      | 6            | 149.16         | 149.00        | 3.02         | 24.92     | 15.20       | 2                           | 17           | 10                         |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)   | 0.01    | 101      | 10           | 42.793         | 42.200        | 0.863        | 11.262    | 4.337       | 2                           | 26           | 10                         |
| 2',3,4,4',5-PeCB (#123)      | 0.0001  | 101      | 4            | 46.886         | 47.300        | 0.959        | 7.990     | 4.818       | 1                           | 9            | 5                          |
| 2',3',4,4',5-PeCB (#118)     | 0.0001  | 101      | 5            | 840.6          | 850.0         | 16.5         | 129.2     | 83.0        | 2                           | 15           | 10                         |
| 2,3,3',4,4'-PeCB (#105)      | 0.0001  | 101      | 3            | 394.54         | 397.50        | 8.19         | 60.77     | 41.14       | 2                           | 15           | 10                         |
| 2,3,4,4',5-PeCB (#114)       | 0.0005  | 101      | 9            | 49.834         | 48.050        | 0.929        | 23.025    | 4.670       | 2                           | 46           | 10                         |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)   | 0.00001 | 101      | 5            | 71.55          | 73.40         | 1.48         | 11.22     | 7.41        | 2                           | 16           | 10                         |
| 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)    | 0.0005  | 101      | 4            | 177.10         | 179.50        | 3.47         | 26.71     | 17.42       | 2                           | 15           | 10                         |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)   | 0.0005  | 101      | 4            | 62.38          | 63.75         | 1.05         | 10.58     | 5.30        | 2                           | 17           | 8                          |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) | 0.0001  | 101      | 3            | 58.31          | 58.75         | 1.02         | 8.15      | 5.11        | 2                           | 14           | 9                          |
| TEQ DL-PCB                   |         | 101      | 6            | 15.661         | 15.661        | 0.313        | 2.570     | 1.575       | 2                           | 16           | 10                         |
| TEQ Dioxin +<br>TEQ DL-PCB   |         | 101      | 9            | 643.67         | 650.10        | 9.80         | 85.28     | 49.23       | 2                           | 13           | 8                          |

TEF: toxicity equivalency factor; *N*: number of laboratories; *z*: *z* score;  $U_{95\%}$ \*: uncertainty for median of whole data; *SD*: standard deviation; *NIQR*: normalized interquartile range;  $U_{95\%}$ \**CV*%:  $U_{95\%}/\text{median}$  (%); *RSD*%:  $SD/\text{average}$  (%); *CV*%<sub>rob</sub>:  $NIQR/\text{median}$  (%); *TEQ*: toxicity equivalency quantity

Table 7-1 Statistical analysis of the analytical results of the wastewater on 9th PT (1)

| Compounds                      | TEF    | <i>N</i> | $ z  \geq 3$ | <i>Average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}$ * | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $U_{95\%}$ *<br><i>CV</i> % | <i>RSD</i> % | <i>CV</i> % <sub>rob</sub> |
|--------------------------------|--------|----------|--------------|----------------|---------------|--------------|-----------|-------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|
| PCDD isomer                    |        |          |              |                |               |              |           |             |                             |              |                            |
| 2,3,7,8-TeCDD                  | 1      | 91       | 5            | 1.149          | 1.175         | 0.045        | 0.290     | 0.216       | 4                           | 25           | 18                         |
| 1,2,3,7,8-PeCDD                | 1      | 91       | 8            | 6.244          | 6.475         | 0.162        | 1.347     | 0.773       | 3                           | 22           | 12                         |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD              | 0.1    | 91       | 8            | 5.984          | 6.235         | 0.150        | 1.488     | 0.717       | 3                           | 25           | 12                         |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD              | 0.1    | 91       | 9            | 12.81          | 13.45         | 0.32         | 2.97      | 1.52        | 2                           | 23           | 11                         |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD              | 0.1    | 91       | 8            | 9.07           | 9.61          | 0.30         | 2.32      | 1.43        | 3                           | 26           | 15                         |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD            | 0.01   | 91       | 12           | 69.1           | 72.4          | 1.2          | 16.8      | 5.7         | 2                           | 24           | 8                          |
| OCDD                           | 0.0001 | 91       | 11           | 122.7          | 129.0         | 2.6          | 31.2      | 12.4        | 2                           | 25           | 10                         |
| PCDF isomer                    |        |          |              |                |               |              |           |             |                             |              |                            |
| 2,3,7,8-TeCDF                  | 0.1    | 91       | 8            | 10.018         | 10.345        | 0.349        | 2.705     | 1.667       | 3                           | 27           | 16                         |
| 1,2,3,7,8-PeCDF (separated)    | 0.05   | 31       | 4            | 16.49          | 17.30         | 0.81         | 3.93      | 2.24        | 5                           | 24           | 13                         |
| 1,2,3,7,8-PeCDF (overlapped)   | 0.05   | 60       | 4            | 35.58          | 37.23         | 1.38         | 7.21      | 5.37        | 4                           | 20           | 14                         |
| 2,3,4,7,8-PeCDF                | 0.5    | 91       | 9            | 34.53          | 35.55         | 0.93         | 7.54      | 4.45        | 3                           | 22           | 13                         |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF (separated)  | 0.1    | 32       | 4            | 41.69          | 44.10         | 1.48         | 10.07     | 4.20        | 4                           | 24           | 10                         |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF (overlapped) | 0.1    | 59       | 6            | 47.10          | 48.90         | 1.54         | 10.76     | 5.91        | 3                           | 23           | 12                         |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF              | 0.1    | 91       | 9            | 41.06          | 43.05         | 1.09         | 9.66      | 5.21        | 3                           | 24           | 12                         |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF              | 0.1    | 91       | 16           | 2.86           | 2.76          | 0.10         | 1.07      | 0.47        | 3                           | 37           | 17                         |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF              | 0.1    | 91       | 9            | 64.2           | 66.6          | 1.5          | 15.1      | 7.2         | 2                           | 24           | 11                         |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF            | 0.01   | 91       | 10           | 224.9          | 238.0         | 4.5          | 54.3      | 21.7        | 2                           | 24           | 9                          |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF            | 0.001  | 91       | 10           | 22.3           | 23.3          | 0.5          | 5.6       | 2.5         | 2                           | 25           | 11                         |
| OCDF                           | 0.0001 | 91       | 10           | 201.3          | 213.5         | 4.1          | 50.5      | 19.6        | 2                           | 25           | 9                          |
| TEQ Dioxin                     |        | 91       | 9            | 48.43          | 50.80         | 1.07         | 10.48     | 5.08        | 2                           | 22           | 10                         |

TEF: toxicity equivalency factor; *N*: number of laboratories; *z*: *z* score;  $U_{95\%}$ \*: uncertainty for median of whole data; *SD*: standard deviation; *NIQR*: normalized interquartile range;  $U_{95\%}$ \**CV*%:  $U_{95\%}/\text{median}$  (%); *RSD*%:  $SD/\text{average}$  (%); *CV*%<sub>rob</sub>:  $NIQR/\text{median}$  (%); *TEQ*: toxicity equivalency quantity

DL-PCB では 8th PT では良好であったのに, 9th PT では若干悪化した. これは排水中の *TEQ* DL-PCB の値がばいじん中のその 1/2 以下であったことも原因の一つと考えられる. unsatisfactory の比率は両者に差は小さいが 9th

PT がやや大きかった.

また, 技能試験参加機関が全参加試験機関における自らの総合評価を見るためには, 参加機関の各々について求めた *z* スコアを, 例えば上記 3・2 でまとめたような区分ごと

Table 7-2 Statistical analysis of the analytical results of the wastewater on 9th PT (2)  
PCDD-PCDF homologues (unit for *Average*, *Median*,  $U_{95\%}$ \*, *SD*, *NIQR*:  $\text{pg g}^{-1}$ )

| Compounds        | <i>N</i> | $ z  \geq 3$ | <i>Average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}$ * | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $U_{95\%}$ *<br><i>CV</i> % | <i>RSD</i> % | <i>CV</i> % <sub>rob</sub> |
|------------------|----------|--------------|----------------|---------------|--------------|-----------|-------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|
| PCDD homologue   |          |              |                |               |              |           |             |                             |              |                            |
| TeCDDs           | 91       | 1            | 152.37         | 153.00        | 4.93         | 25.58     | 23.54       | 3                           | 17           | 15                         |
| PeCDDs           | 91       | 0            | 163.91         | 171.00        | 4.35         | 31.70     | 20.76       | 3                           | 19           | 12                         |
| HxCDDs           | 91       | 10           | 164.4          | 172.5         | 3.2          | 37.0      | 15.4        | 2                           | 23           | 9                          |
| HpCDDs           | 91       | 11           | 137.1          | 142.5         | 3.0          | 33.9      | 14.1        | 2                           | 25           | 10                         |
| OCDD             | 91       | 11           | 122.7          | 129.0         | 2.6          | 31.2      | 12.4        | 2                           | 25           | 10                         |
| Total PCDDs      | 91       | 10           | 740.5          | 773.0         | 13.4         | 148.7     | 63.8        | 2                           | 20           | 8                          |
| PCDF homologue   |          |              |                |               |              |           |             |                             |              |                            |
| TeCDFs           | 91       | 0            | 544.5          | 544.5         | 14.5         | 116.5     | 69.2        | 3                           | 21           | 13                         |
| PeCDFs           | 91       | 9            | 519.4          | 534.5         | 12.9         | 101.8     | 61.3        | 2                           | 20           | 11                         |
| HxCDFs           | 91       | 11           | 474.1          | 494.5         | 9.6          | 113.5     | 45.8        | 2                           | 24           | 9                          |
| HpCDFs           | 91       | 8            | 337.9          | 354.0         | 8.2          | 83.3      | 39.1        | 2                           | 25           | 11                         |
| OCDF             | 91       | 10           | 201.3          | 213.5         | 4.1          | 50.5      | 19.6        | 2                           | 25           | 9                          |
| Total PCDFs      | 91       | 11           | 2077           | 2154          | 4.1          | 426       | 195         | 2                           | 21           | 9                          |
| Total homologues | 91       | 10           | 2818           | 2917          | 57           | 572       | 272         | 2                           | 20           | 9                          |

*N*: number of laboratories; *z*: *z* score;  $U_{95\%}$ \*: uncertainty for median of whole data; *SD*: standard deviation; *NIQR*: normalized interquartile range;  $U_{95\%}$ \**CV* %:  $U_{95\%}/\text{median}$  (%); *RSD* %:  $SD/\text{average}$  (%); *CV* %<sub>rob</sub>:  $NIQR/\text{median}$  (%)

Table 7-3 Statistical analysis of the analytical results of the wastewater on 9th PT (3)  
DL-PCBs (unit for *Average*, *Median*,  $U_{95\%}$ \*, *SD*, *NIQR*:  $\text{pg g}^{-1}$ )

| Compounds                    | TEF     | <i>N</i> | $ z  \geq 3$ | <i>Average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}$ * | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $U_{95\%}$ *<br><i>CV</i> % | <i>RSD</i> % | <i>CV</i> % <sub>rob</sub> |
|------------------------------|---------|----------|--------------|----------------|---------------|--------------|-----------|-------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|
| 3,4,4',5'-TeCB (#81)         | 0.0001  | 91       | 1            | 13.477         | 13.350        | 0.396        | 2.498     | 1.890       | 3                           | 19           | 14                         |
| 3,3',4,4'-TeCB (#77)         | 0.0001  | 91       | 1            | 69.93          | 69.00         | 2.07         | 15.39     | 9.90        | 3                           | 22           | 14                         |
| 3,3',4,4',5'-PeCB (#126)     | 0.1     | 91       | 1            | 67.30          | 67.55         | 1.88         | 11.13     | 8.95        | 3                           | 17           | 13                         |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)   | 0.01    | 91       | 6            | 21.48          | 22.10         | 0.56         | 3.43      | 2.69        | 3                           | 16           | 12                         |
| 2',3,4,4',5'-PeCB (#123)     | 0.0001  | 91       | 1            | 4.807          | 4.730         | 0.187        | 1.065     | 0.890       | 2                           | 12           | 10                         |
| 2',3',4,4',5'-PeCB (#118)    | 0.0001  | 91       | 4            | 33.93          | 31.25         | 1.62         | 11.59     | 7.73        | 5                           | 34           | 25                         |
| 2,3,3',4,4'-PeCB (#105)      | 0.0001  | 91       | 3            | 33.89          | 33.00         | 1.09         | 6.64      | 5.19        | 3                           | 20           | 16                         |
| 2,3,4,4',5'-PeCB (#114)      | 0.0005  | 91       | 5            | 7.180          | 7.165         | 0.187        | 1.400     | 0.890       | 3                           | 20           | 12                         |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)   | 0.00001 | 91       | 1            | 12.627         | 12.500        | 0.315        | 1.706     | 1.501       | 2                           | 14           | 12                         |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)   | 0.0005  | 91       | 0            | 37.16          | 36.80         | 1.00         | 4.55      | 4.76        | 3                           | 12           | 13                         |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)   | 0.0005  | 91       | 0            | 17.632         | 17.600        | 0.416        | 1.982     | 1.983       | 2                           | 11           | 11                         |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) | 0.0001  | 91       | 1            | 30.19          | 30.15         | 0.68         | 3.81      | 3.22        | 2                           | 13           | 11                         |
| TEQ DL-PCB                   |         | 91       | 1            | 6.994          | 7.018         | 0.188        | 1.143     | 0.898       | 3                           | 16           | 13                         |
| TEQ Dioxin +<br>TEQ DL-PCB   |         | 91       | 10           | 55.42          | 57.71         | 1.06         | 11.35     | 5.04        | 2                           | 20           | 9                          |

TEF: toxicity equivalency factor; *N*: number of laboratories; *z*: *z* score;  $U_{95\%}$ \*: uncertainty for median of whole data; *SD*: standard deviation; *NIQR*: normalized interquartile range;  $U_{95\%}$ \**CV* %:  $U_{95\%}/\text{median}$  (%); *RSD* %:  $SD/\text{average}$  (%); *CV* %<sub>rob</sub>:  $NIQR/\text{median}$  (%); TEQ: toxicity equivalency quantity

に昇順のバーチャートにしたもので判断するのが一つの方法である。例として 8th PT における結果で PCDD/PCDF 異性体 17 種の TEQ 合計を Fig. 1 に, DL-PCB の TEQ 合計についてまとめたものを Fig. 2 に示した。横軸の試験所番号は整理するに当たって付けた任意の番号で, 試験機関名との対応は機関個々に知らされる。配付された報告書に掲載されたこれらの図から番号との対応で各試験機関は自らの位置を把握できる。

### 3・4 ダイオキシン類分析技能試験の経過

第 1 回から第 9 回までのダイオキシン類分析の技能試験における主な記録を Table 9 に示す。全体として satisfactory の比率は 84~91% で良好といえよう。初期の PT では試料はダイオキシン類含有率が高いフライアッシュであるにもかかわらず, 変動係数が高かったが, 以後は分析対象濃度の低かった第 6 回 (排水) を除けば 10% 以下で安定している。排水試料の例は 2 回ではあるが結果に高いばらつき, あるいは低い satisfactory 比率が見られるのは,

Table 8 Number of laboratories in evaluation grade

| PT  | Sections                | Evaluation | Satisfactory | Questionable  |             | Unsatisfactory |            |
|-----|-------------------------|------------|--------------|---------------|-------------|----------------|------------|
|     |                         |            | $ z  \leq 2$ | $-3 < z < -2$ | $2 < z < 3$ | $z \leq -3$    | $z \geq 3$ |
| 8th | TEQ Dioxin              |            | 87 (86%)     | 2             | 3           | 6              | 3          |
|     | Homologues in total     |            | 87 (86%)     | 5             | 1           | 4              | 4          |
|     | TEQ DL-PCB              |            | 92 (91%)     | 0             | 3           | 2              | 4          |
|     | TEQ Dioxin + TEQ DL-PCB |            | 87 (86%)     | 3             | 2           | 6              | 3          |
| 9th | TEQ Dioxin              |            | 79 (87%)     | 1             | 2           | 8              | 1          |
|     | Homologues in total     |            | 78 (86%)     | 1             | 2           | 8              | 2          |
|     | TEQ DL-PCB              |            | 77 (85%)     | 7             | 1           | 5              | 1          |
|     | TEQ Dioxin + TEQ DL-PCB |            | 76 (84%)     | 2             | 3           | 8              | 2          |

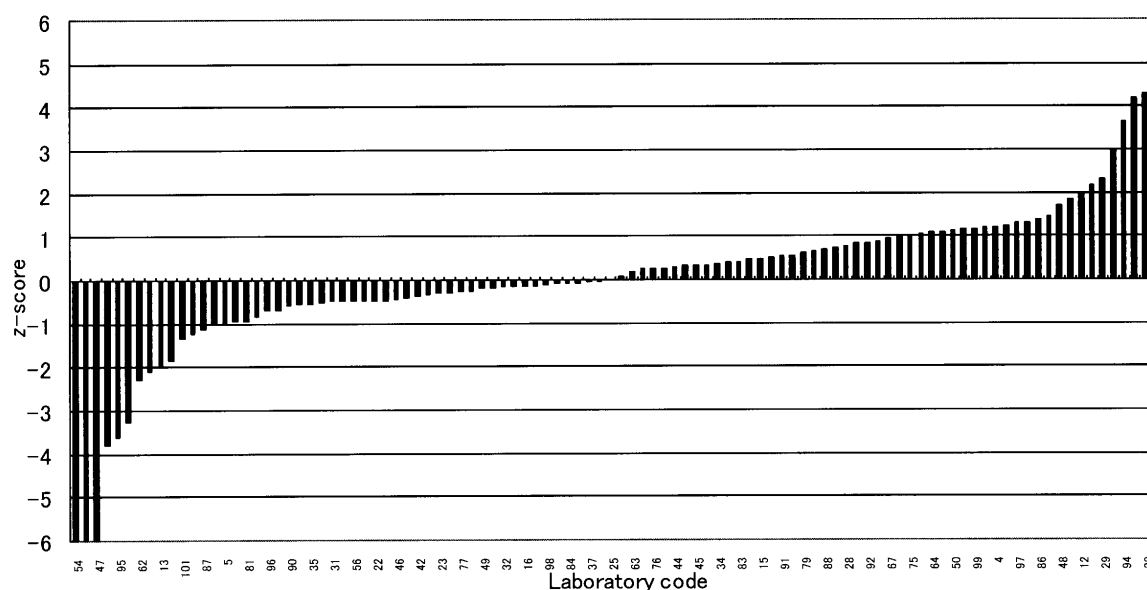


Fig. 1 z score bar chart of TEQ PCDD/PCDF isomers (8th PT)

濃度の低さのほかにあるいは抽出法の差異が原因であるかもしれない。

試験後に unsatisfactory ( $|z| \geq 3$ ) であった機関について推定される原因についての調査を行っているが, その回答は下記のようなものであった. 3), 4) の回答が比較的多かった.

- 1) 機器の異常, ノイズ大.
- 2) 自動定量ソフトの設定ミス.
- 3) 分取比, クリーンアップスパイク添加量計算ミス, 最終濃度の入力ミス.
- 4) 分離不良カラムの使用 (1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3',4,4',5,5'-HxCB, 3,3',4,4',5-PeCB と分離不良部の指定の報告もあり). あるいは分離可能なカラムに変更はしたが経験不十分.
- 5) 内標準液長期使用による濃度変化 (濃縮).
- 6) 抽出不良あるいは抽出液の損失.
- 7) クリーンアップ不十分.

- 8) マススペクトルにおける分離・同定が不十分, モニターイオンピークへの妨害.
- 9) 内標準物質添加のタイミングと方法.
- 10) ソックスレー抽出時に室内エアコン故障のため夜間に温度が低下 (冬季).
- 11) 3,3',4,4',5-PeCB 高濃度試料からの汚染.
- 12) ガスクロマトグラフキャピラリーカラムの不良 (ノイズ, テーリング).
- 13) JIS K 0311 にない抽出法 (高温高压高速溶媒抽出法) の採用.

#### 4 ま と め

廃棄物焼却炉のばいじん中のダイオキシン類の分析 (8th PT) 及び排水中のダイオキシン類の分析 (9th PT) について実施した技能試験の結果をまとめて報告した. TEQ Dioxins + TEQ DL-PCB は前者で約  $650 \text{ pg g}^{-1}$  (median), 後者で約  $58 \text{ pg g}^{-1}$  (median) であり, またダイオキシン

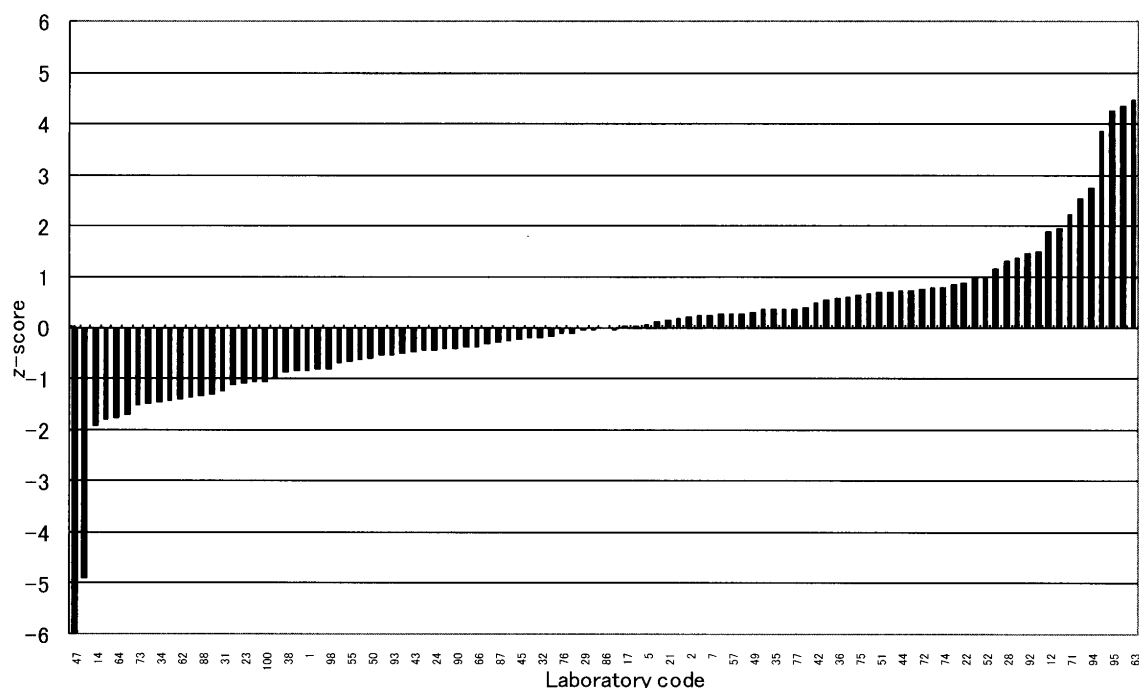


Fig. 2 z score bar chart of TEQ DL-PCBs (8th PT)

Table 9 Records of PTs on analysis of dioxins

| Times | Sample               | Median                 | Number of labs | Satisfactory |          | CV% <sub>rob</sub> |
|-------|----------------------|------------------------|----------------|--------------|----------|--------------------|
|       |                      |                        |                | Number       | Ratio, % |                    |
| 1st   | Fly-ash              | 1.0 ng g <sup>-1</sup> | 41             | 35           | 85       | 13                 |
| 2nd   | Fly-ash              | 1.7 ng g <sup>-1</sup> | 71             | 64           | 90       | 11                 |
| 3rd   | Marine sediment      | 37 pg g <sup>-1</sup>  | 104            | 88           | 85       | 7                  |
| 4th   | Incinerator dust     | 847 pg g <sup>-1</sup> | 117            | 107          | 91       | 8                  |
| 5th   | Incinerator dust     | 461 pg g <sup>-1</sup> | 118            | 107          | 91       | 9                  |
| 6th   | Wastewater           | 25 pg g <sup>-1</sup>  | 105            | 93           | 89       | 11                 |
| 7th   | Marine sediment      | 55 pg g <sup>-1</sup>  | 96             | 83           | 86       | 6                  |
| 8th   | Incinerator dust     | 650 pg g <sup>-1</sup> | 101            | 87           | 86       | 8                  |
| 9th   | Synthetic wastewater | 58 pg g <sup>-1</sup>  | 91             | 76           | 84       | 9                  |

類の組成にも差のあるこれらの試料について行われた試験の結果は、satisfactoryであった試験機関の比率は組成区分により異なるが前者で86～91%，後者で76～79%であった。

また、これまで行った9回のダイオキシン類分析技能試験について、その内容と成績などについて概要をまとめた。

## 5 おわりに

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、及びご参加をいただいた試験機関各位に厚く感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) ISO/IEC Guide 43-1 : 1997 (E) Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1 : Development and operation of proficiency testing schemes (1997).
- 2) 石橋耀一, 浅田正三, 井垣浩佑, 山田修一, 鶴田暁, 志村 真, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1347 (2004).
- 3) 石橋耀一, 浅田正三, 井垣浩佑, 山田修一, 鶴田暁, 志村 真, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 167 (2005).
- 4) 石橋耀一, 浅田正三, 井垣浩佑, 山田修一, 鶴田暁, 志村 真, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 235 (2005).
- 5) 石橋耀一, 浅田正三, 井垣浩佑, 鶴田 暁, 志村 真, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 255 (2007).
- 6) 石橋耀一, 浅田正三, 井垣浩佑, 鶴田 暁, 志村



- 真, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 263 (2007).
- 7) 石橋耀一, 浅田正三, 井垣浩佑, 鶴田 暁, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 371 (2007).
  - 8) 石橋耀一, 浅田正三, 井垣浩佑, 鶴田 暁, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 505 (2008).
  - 9) 久保田正明, 高田芳矩, 小泉 清, 石橋耀一, 松田えり子, 松本保輔, 四角目和広, 小野昭紘, 坂田 衛, 柿田和俊: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 393 (2008).
  - 10) 石橋耀一, 長谷川幹男, 須藤和冬, 中野和彦, 坂東篤, 鶴田 暁, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 投稿中.
  - 11) ISO/IECガイド 43-1 に基づく技能試験報告書, 第8回ダイオキシン類分析 (ばいじん), 報告書番号 JSAC/ PTP-12.
  - 12) ISO/IECガイド 43-1 に基づく技能試験報告書, 第9回ダイオキシン類分析 (排水), 報告書番号 JSAC/ PTP-16.
  - 13) 日本分析化学会編: 日本分析化学会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), (1999).
  - 14) JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 (2005).
  - 15) JIS K 0312, 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (2005).
  - 16) 飯田芳男, 村山真理子, 鎗田 孝, 浅田正三, 松本保輔, 高田芳矩, 石橋耀一, 井垣浩佑, 松村 徹, 橋場常雄, 鶴田 暁, 高菅卓三, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田 衛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 329 (2006).
  - 17) 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 JSAC 0321」, 2007年5月, (日本分析化学会).

## Results of 8th and 9th Proficiency Testing on Determination of Dioxins Based on ISO/IEC Guide 43-1

Yohichi ISHIBASHI<sup>1</sup>, Shozo ASADA<sup>1</sup>, Hiroyuki IGAKI<sup>1</sup>, Satoshi TSURUTA<sup>1</sup>,  
Akihiro ONO<sup>1</sup>, Kazutoshi KAKITA<sup>1</sup> and Mamoru SAKATA<sup>1</sup>

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

(Received 28 July 2008, Accepted 10 October 2008)

The Japan Society for Analytical Chemistry carried out its eighth and ninth series of proficiency testing on the determination of dioxins (polychlorodibenzo-*p*-dioxins, polychlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorobiphenyls). The samples were a mixture of two kinds of incinerator dust for the eighth testing and synthetic wastewater for the ninth. These proficiency testing concerning the ability of analytical laboratories were based on ISO/IEC Guide 43-1, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons". The eighth testing were carried out from August to November '06 with the participation of 101 laboratories, and the ninth from August to November '07 with the participation of 91 laboratories. Laboratories were evaluated using *z* scores based on a robust method. As a result, 87 laboratories (86%) were estimated to be "satisfactory ( $|z| \leq 2$ )", 9 laboratories (9%) as "questionable ( $2 < |z| < 3$ )" and 5 laboratories (5%) as "unsatisfactory ( $|z| \geq 3$ )" in the eighth testing using incinerator dust. In the ninth testing using wastewater, 76 laboratories (84%) were estimated to be "satisfactory", 5 laboratories (5%) to be "questionable" and 10 laboratories (11%) to be "unsatisfactory".

**Keywords :** dioxins ; incinerator dust ; synthetic wastewater ; proficiency testing ; *z* score.