



2006/09/26

技術資料 GC/MS 用ダイオキシン類自動前処理装置 ～ 内標準物質回収率と精製効果 排ガス試料～

1. はじめに

JIS K 0311: 2005「排ガス中のダイオキシン類の測定法」及び JIS K 0312: 2005「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定法」の 6.1 試料の前処理の概要において、JIS に挙げた精製操作以外の操作であっても、次の条件を満たすことが確認されれば用いても良いと記載され、以下の 3 点が規定されている。

「適用する試料媒体について、5 以上の採取地点の異なる試料を用いて 5 回以上の繰返し、計 25 点以上のデータが必要である。

- a) 対象とするダイオキシン類の回収率が 90 % 以上である。
- b) JIS 規格において規定されている精製操作で得られた試料液と適用しようとする新規の操作方法によって得られた試料液を、四重極形などの低分解能の GC/MS を用いてダイオキシン類を測定する場合のガスクロマトグラフの条件で測定質量数が 50～450 の範囲の全イオン検出法によって測定し、得られたそれぞれのクロマトグラムを比較して精製効果に差がないか、又はこの規格の精製操作以上の効果が得られることを確

認する。

- c) 適用しようとする新規の操作方法によって得られた試料液について、JIS 規格による SIM 測定操作を行い、分析対象成分によるピークの出現する付近において質量校正用標準物質のモニターチャンネルに変動がないことを確認する。」

GC/MS 用自動前処理装置を用いた精製操作は、JIS の表 2 に記載された多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作及び活性炭カラムクロマトグラフ操作に準拠しているが、精製操作の効果及び効率を高めるための改良が施されている。そこで、JIS の規定に従った妥当性確認試験を行ったので、その結果について報告する。

2. 試験方法

2.1 回収率の試験方法

排ガス試料の粗抽出液をヘキサンへ溶媒置換し、ダイオキシン類内標準物質(クリーンアップスパイク: $^{13}\text{C}_{12}$ - PCDD/DFs 17 種, $^{13}\text{C}_{12}$ - DL-PCBs 12 種)を添加した。その溶液を自動前処理装置用精製カラムの上部へ添加した。その後、カラムジョイント、濃縮カラム等を装置に装着後、シーケンスをスタートさせた。

約 2 時間後、約 1.5ml に濃縮されたトルエン精製液を回収し、窒素気流下にて約 20 μ l に濃縮した。そこに、シリンジスパイクを添加し、さらに窒素気流下にて約 20 μ l に濃縮した。十分に攪拌後、GC/MS にて測定した。以上の操作を、5 つの採取地点の異なる試料について 5 回繰り返した。

2.2 精製効果の試験方法

JIS 準拠精製法:

排ガス試料の粗抽出液をある一定量(定量下限値以上を満たす試料量相当)を分取してヘキサンへ溶媒置換した。多層シリカゲルカラムは、15 \times 300mm のガラスクロマト管を用い、活性炭分散シリカゲルによる分離は、6 \times 50mm のリバー操作が可能なクロマト管を用いた。多層シリカゲルカラムから溶出したヘキサン精製液を約 1~2ml 程度に濃縮した。それを活性炭分散シリカゲルカラムに添加し、1 fr. Hex 50ml、2 fr. 25%DCM/Hex 60ml を通液させた後、カラムを逆にし、3 fr. Tol 80ml を通液させ、最後に 2fr と 3fr を混合した。この溶液を約 20 μ l に濃縮した。

GCMS 測定条件

ガスクロマトグラフのキャピラリーカラムは、BPX-DXN(60m \times 0.25mm ID, SGE 社製)を用いて、スキャンクロマトグラムと PFK モニターチャンネルクロマトグラムを得た。測定の昇温条件は、以下に示す。

150 $^{\circ}$ C (1 分保持) 20 $^{\circ}$ C/分 220 $^{\circ}$ C 2 $^{\circ}$ C/分
260 $^{\circ}$ C 5 $^{\circ}$ C/分 320 $^{\circ}$ C (3.5 分保持)

注入口温度は、250 $^{\circ}$ C にてスプリットレス方式、キャリアガスはヘリウムにてコンスタントフロー設定で行なった。

HRMS は JMS-700D(日本電子社製)を用いた。MS 測定はイオン源温度 250 $^{\circ}$ C、イオン化電流 500 μ

A、電子加速電圧 38V、最大イオン加速電圧 10kV で行なった。また、グルーピング方式により測定を行っており、グループごとの PFK のモニター質量数は、1 グループ目 330.9792、2 グループ目 330.9792、3 グループ目 342.9792、4 グループ目 392.9760、5 グループ目 430.9729、6 グループ目 354.9729 である。

四重極質量分析計 LRMS は JMS-K9(日本電子社製)を用い、イオン源温度 250 $^{\circ}$ C、イオン化電流 400 μ A、電子加速電圧 38V、測定質量数 50~450 の範囲の全イオン検出法によって測定した。

3. 試験結果

3.1 回収率

結果は、採取地点 5(A~E 地点と表記)、各採取地点の繰り返し試験 5 検体、計 25 の回収率データを表 1~5 に示す。表中の CV%とは、変動係数のことである。

全ての試料において、分画ずれ等を起こすことなく良好な内標準物質の回収率 90%以上が得られていた。よって、本自動前処理装置は、JIS が要求する精製工程における回収率の条件を満たしていることが確認された。

3.2 精製効果

結果は、図 1~5 に示した。上段には、JIS 準拠法として公定法と自動前処理装置のそれぞれの精製液のスキャンクロマトグラムを示し、下段には、自動前処理装置から得られた精製液の測定グループごとの PFK クロマトグラムを示した。全ての試料において、公定法と同等なクロマトグラムが得られ、さらにロックマスの落ち込みもないことから、自動前処理装置は、公定法に替わる精製法として有効である。

表-1 排ガス A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-A		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		106	106	104	105	105	105	104	-	106	1
1,2,3,7,8-PeCDD		106	105	100	107	102	104	100	-	107	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD		115	111	109	90	103	106	90	-	115	9
1,2,3,6,7,8-HxCDD		117	115	111	99	103	109	99	-	117	7
1,2,3,7,8,9-HxCDD		111	108	105	91	99	103	91	-	111	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		111	113	112	95	93	105	93	-	113	10
OCDD		114	113	114	92	91	105	91	-	114	12
<hr/>											
2,3,7,8-TeCDF		107	108	102	94	92	101	92	-	108	7
1,2,3,7,8-PeCDF		104	104	99	95	107	102	95	-	107	5
2,3,4,7,8-PeCDF		103	104	99	106	109	104	99	-	109	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF		106	105	100	99	99	102	99	-	106	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF		104	103	98	91	90	97	90	-	104	7
2,3,4,6,7,8-HxCDF		109	110	100	100	101	104	100	-	110	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		108	109	103	95	98	103	95	-	109	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		104	109	106	90	92	100	90	-	109	8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		109	105	109	98	94	103	94	-	109	7
OCDF		109	111	112	90	93	103	90	-	112	10
<hr/>											
3,4,4',5-TeCB	#81	102	109	107	94	90	100	90	-	109	8
3,3',4,4'-TeCB	#77	101	108	107	97	92	101	92	-	108	7
3,3',4,4',5-PeCB	#126	105	105	98	100	108	103	98	-	108	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	107	97	106	117	106	97	-	117	7
<hr/>											
2',3,4,4',5-PeCB	#123	97	93	92	102	94	96	92	-	102	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	94	94	94	96	90	93	90	-	96	3
2,3,4,4',5-PeCB	#114	96	91	93	102	98	96	91	-	102	4
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	103	103	102	93	91	99	91	-	103	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	96	93	92	94	104	96	92	-	104	5
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	97	96	92	102	111	100	92	-	111	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	100	97	95	101	105	100	95	-	105	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	92	93	109	103	98	92	-	109	7

表-2 排ガス B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	102	99	102	112	114	106	99	-	114	6	
1,2,3,7,8-PeCDD	91	100	94	116	117	103	91	-	117	12	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	112	116	109	96	111	109	96	-	116	7	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	117	118	119	104	109	113	104	-	119	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	102	113	102	98	106	104	98	-	113	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	108	113	102	93	96	102	93	-	113	8	
OCDD	99	110	100	98	100	101	98	-	110	5	
2,3,7,8-TeCDF	96	112	101	99	107	103	96	-	112	6	
1,2,3,7,8-PeCDF	94	101	94	109	110	102	94	-	110	8	
2,3,4,7,8-PeCDF	90	102	96	112	108	101	90	-	112	9	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	109	99	97	95	101	95	-	109	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	99	106	101	90	93	98	90	-	106	6	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	106	111	103	102	109	106	102	-	111	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	93	110	102	93	99	99	93	-	110	7	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	104	113	100	94	103	103	94	-	113	6	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	102	106	102	96	103	102	96	-	106	4	
OCDF	93	114	98	98	106	102	93	-	114	8	
3,4,4',5'-TeCB	#81	93	108	116	94	100	102	93	-	116	9
3,3',4,4'-TeCB	#77	91	110	120	95	97	103	91	-	120	11
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	101	95	93	103	106	100	93	-	106	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	110	93	102	113	108	105	93	-	113	8
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	94	100	95	92	97	96	92	-	100	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	99	100	90	96	90	95	90	-	100	5
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	95	98	90	96	103	96	90	-	103	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	105	98	92	96	92	97	92	-	105	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	93	94	90	94	93	93	90	-	94	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	90	93	95	102	98	96	90	-	102	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	93	96	91	97	94	94	91	-	97	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	90	90	92	103	108	96	90	-	108	9

表-3 排ガス C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	99	109	115	97	107	105	97	-	115	7
1,2,3,7,8-PeCDD	94	97	109	102	110	102	94	-	110	7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	109	118	106	96	103	106	96	-	118	8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	104	104	96	101	101	96	-	104	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	113	117	105	98	99	106	98	-	117	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	117	108	100	98	98	104	98	-	117	8
OCDD	119	119	97	90	91	103	90	-	119	14
2,3,7,8-TeCDF	102	114	104	93	91	101	91	-	114	9
1,2,3,7,8-PeCDF	96	105	112	107	109	106	96	-	112	6
2,3,4,7,8-PeCDF	99	105	108	98	107	103	98	-	108	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	95	101	93	96	91	95	91	-	101	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	90	94	98	91	94	93	90	-	98	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	107	97	94	99	99	94	-	107	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	103	113	95	97	93	100	93	-	113	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	103	95	102	107	102	95	-	107	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	103	97	96	93	98	93	-	103	4
OCDF	102	106	102	96	102	101	96	-	106	4
3,4,4',5-TeCB	#81	105	102	92	100	97	99	-	105	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	104	99	94	92	102	98	-	104	5
3,3',4,4',5-PeCB	#126	92	103	101	90	103	98	-	103	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	107	100	95	92	104	100	-	107	6
2',3,4,4',5-PeCB	#123	90	99	92	100	98	96	-	100	5
2,3',4,4',5-PeCB	#118	95	100	92	98	98	96	-	100	3
2,3,4,4',5-PeCB	#114	90	96	96	95	104	96	-	104	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	95	104	92	97	98	97	-	104	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	103	93	99	100	112	101	-	112	7
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	91	96	92	93	102	95	-	102	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	92	97	92	93	103	95	-	103	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	91	99	104	106	101	100	-	106	6

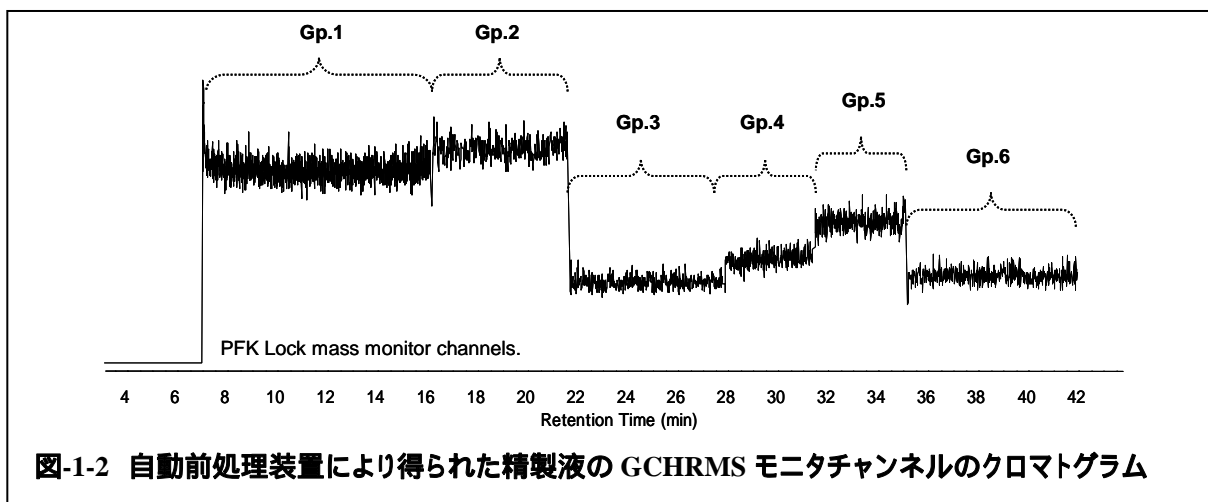
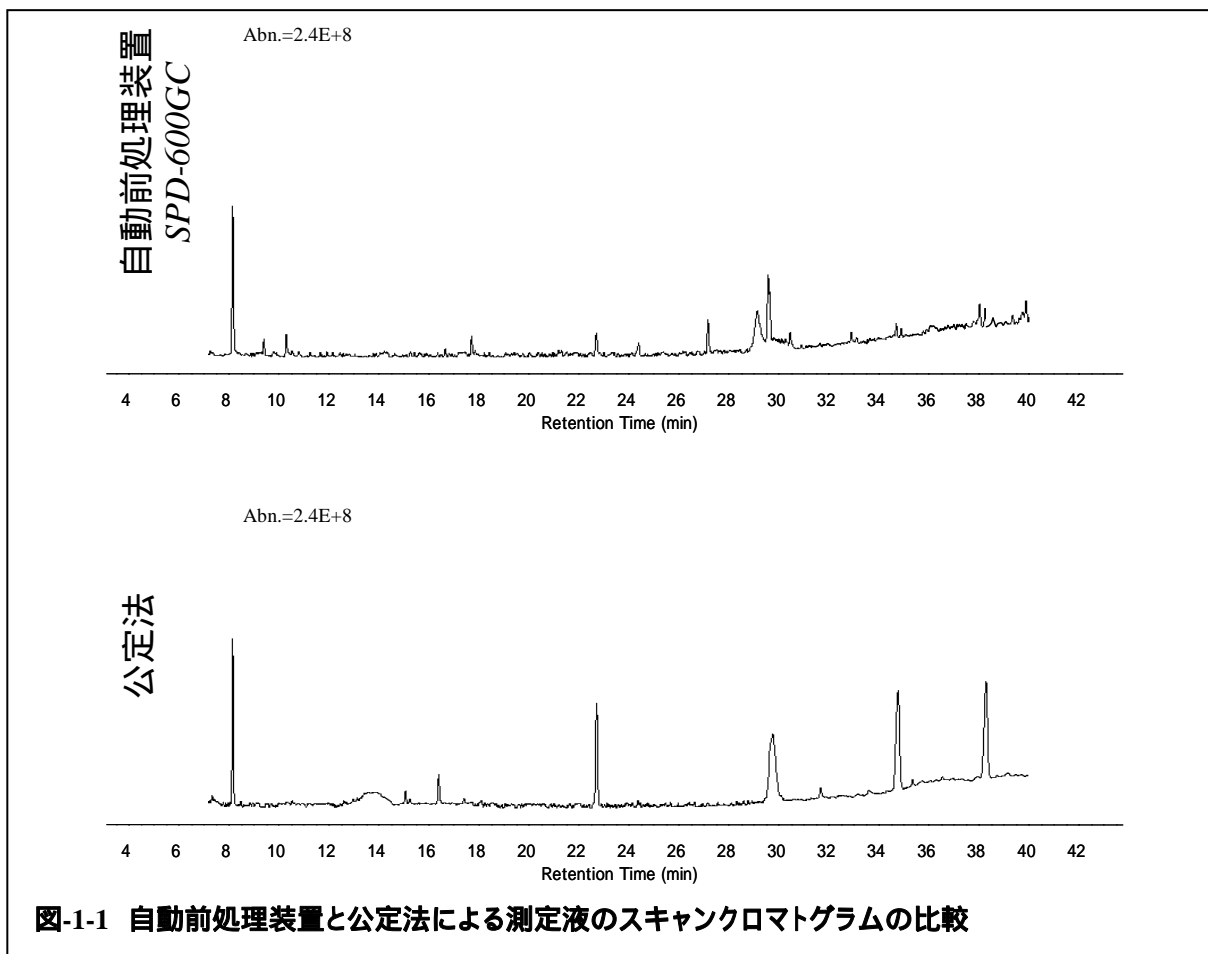
表-4 排ガス D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		106	107	102	108	119	108	102	-	119	6
1,2,3,7,8-PeCDD		94	96	100	102	102	99	94	-	102	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD		102	112	114	103	106	107	102	-	114	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		97	107	113	105	118	108	97	-	118	7
1,2,3,7,8,9-HxCDD		108	119	112	109	118	113	108	-	119	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		110	113	107	105	111	109	105	-	113	3
OCDD		118	119	112	96	108	110	96	-	119	9
<hr/>											
2,3,7,8-TeCDF		109	109	102	95	109	105	95	-	109	6
1,2,3,7,8-PeCDF		99	99	103	116	112	106	99	-	116	7
2,3,4,7,8-PeCDF		98	103	106	98	107	102	98	-	107	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		102	104	107	97	105	103	97	-	107	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		96	96	107	94	106	100	94	-	107	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF		107	111	111	95	109	106	95	-	111	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		113	113	115	94	107	108	94	-	115	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		104	100	104	94	91	99	91	-	104	6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		102	103	106	97	106	103	97	-	106	4
OCDF		97	99	99	101	113	102	97	-	113	6
<hr/>											
3,4,4',5'-TeCB	#81	100	98	97	97	98	98	97	-	100	1
3,3',4,4'-TeCB	#77	100	97	97	99	102	99	97	-	102	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	92	96	100	90	105	97	90	-	105	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	90	93	104	102	107	99	90	-	107	7
<hr/>											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	96	91	94	93	93	91	-	96	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	92	93	90	101	97	94	90	-	101	5
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	95	94	90	96	103	95	90	-	103	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	98	101	99	99	95	98	95	-	101	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	90	95	95	113	115	102	90	-	115	11
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	91	90	98	94	106	96	90	-	106	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	92	97	98	94	104	97	92	-	104	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	92	90	101	107	118	102	90	-	118	11

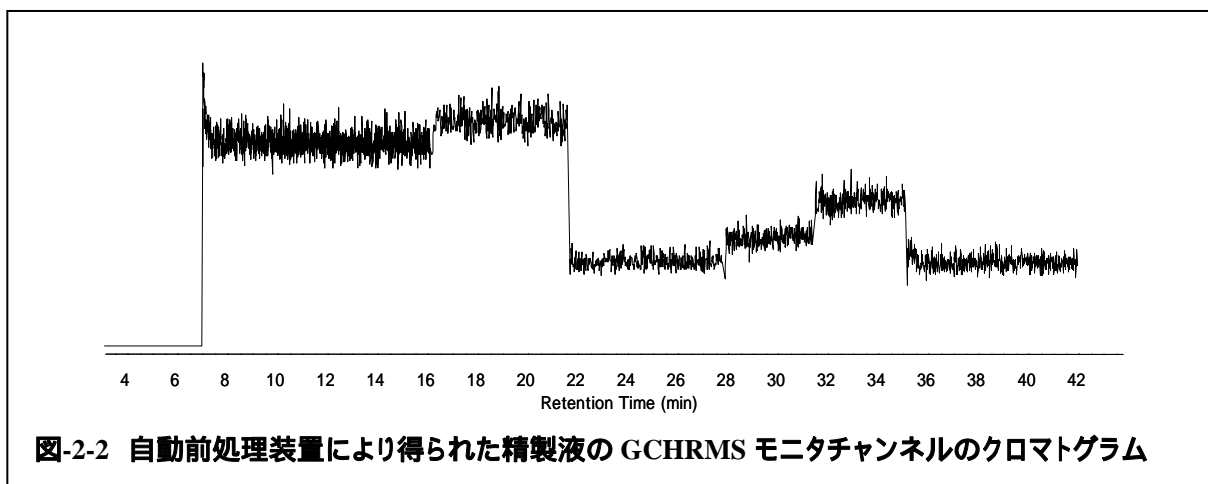
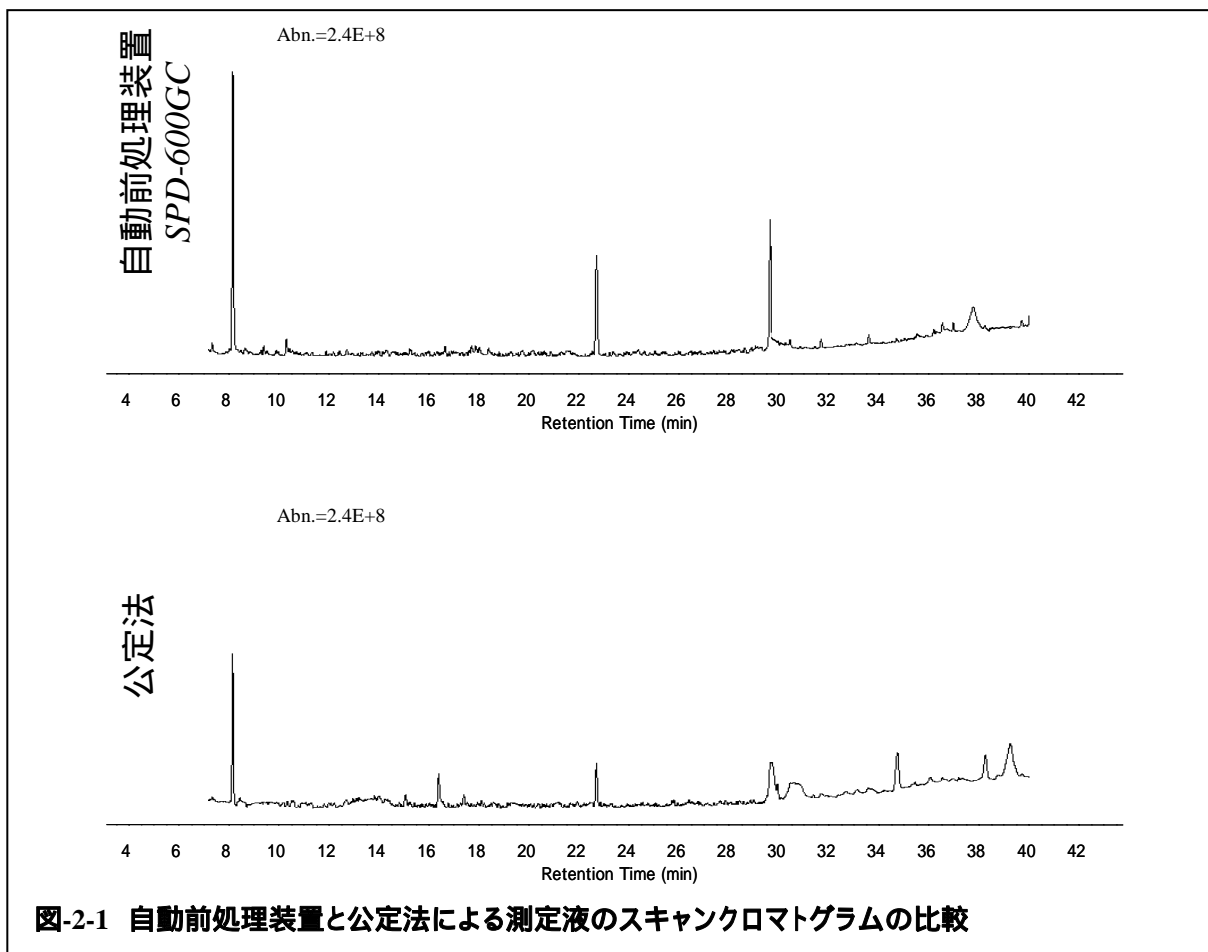
表-5 排ガス E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		99	99	106	96	103	101	96	-	106	4
1,2,3,7,8-PeCDD		90	109	104	90	97	98	90	-	109	9
1,2,3,4,7,8-HxCDD		106	107	103	101	106	105	101	-	107	2
1,2,3,6,7,8-HxCDD		119	108	105	107	104	108	104	-	119	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		111	106	100	100	102	104	100	-	111	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		111	103	105	111	98	106	98	-	111	5
OCDD		104	99	100	106	88	99	88	-	106	7
<hr/>											
2,3,7,8-TeCDF		113	100	107	102	95	103	95	-	113	7
1,2,3,7,8-PeCDF		98	101	104	108	109	104	98	-	109	5
2,3,4,7,8-PeCDF		101	101	103	107	95	101	95	-	107	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		103	100	105	108	94	102	94	-	108	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		104	100	105	110	98	103	98	-	110	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF		106	96	107	108	96	103	96	-	108	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		104	97	104	109	96	102	96	-	109	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		104	100	104	107	97	102	97	-	107	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		99	97	102	110	92	100	92	-	110	6
OCDF		110	94	97	102	96	100	94	-	110	6
<hr/>											
3,4,4',5'-TeCB	#81	101	100	107	106	92	101	92	-	107	6
3,3',4,4'-TeCB	#77	101	99	108	105	92	101	92	-	108	6
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	117	101	103	102	92	103	92	-	117	9
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	108	103	103	103	97	103	97	-	108	4
<hr/>											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	114	94	95	95	97	99	94	-	114	8
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	114	94	94	95	99	99	94	-	114	9
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	119	94	98	96	104	102	94	-	119	10
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	106	100	104	104	98	103	98	-	106	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	104	90	92	95	96	95	90	-	104	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	100	97	95	96	100	97	95	-	100	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	100	98	98	97	97	98	97	-	100	1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	92	93	90	91	94	92	90	-	94	2

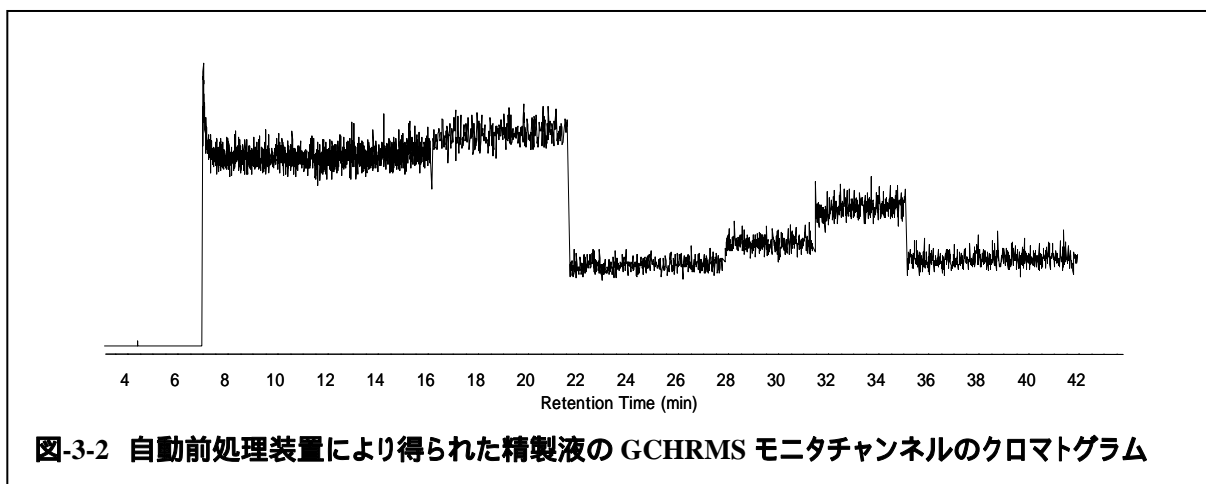
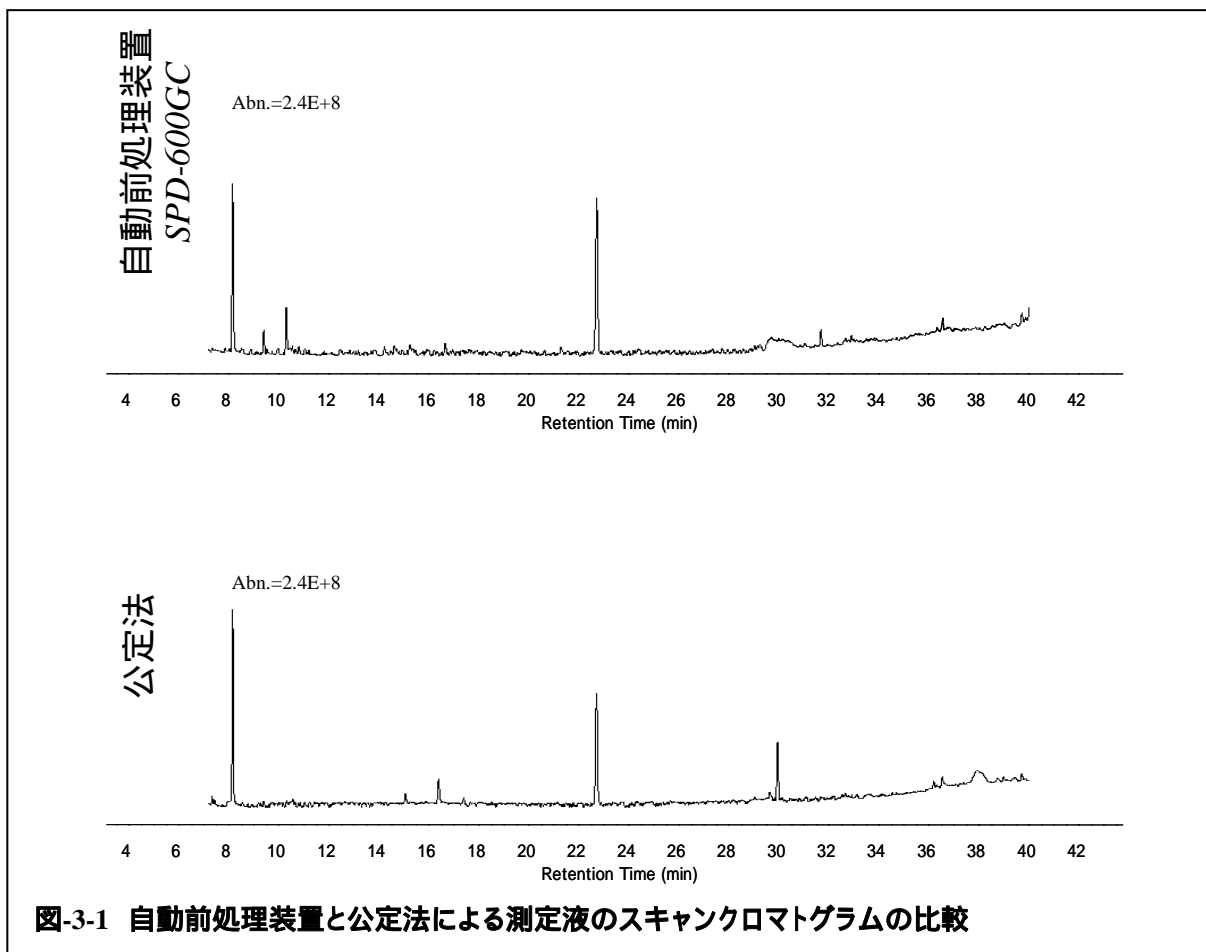
排ガス A 採取地点の試料(精製効果)



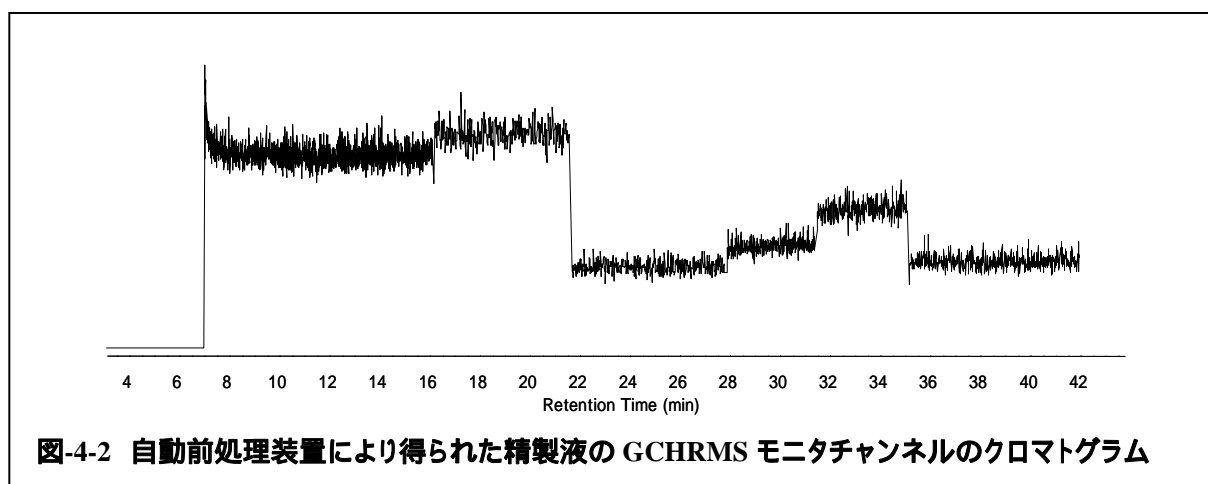
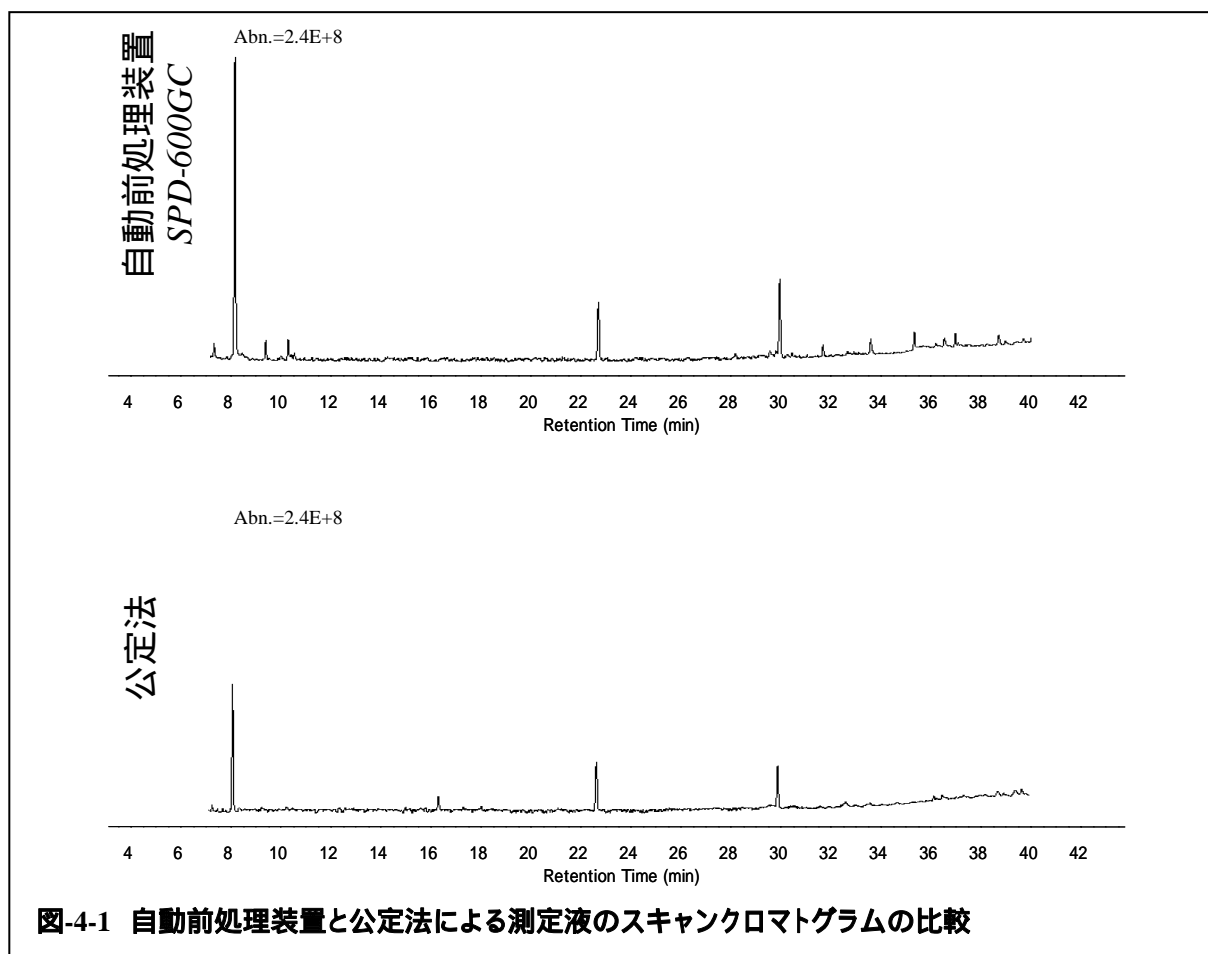
排ガス B 採取地点の試料(精製効果)



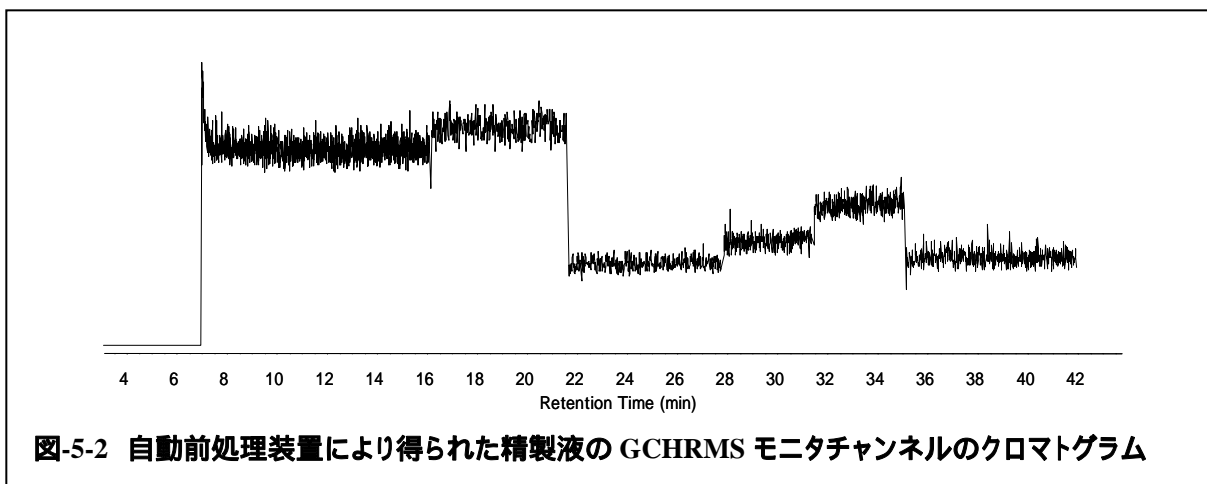
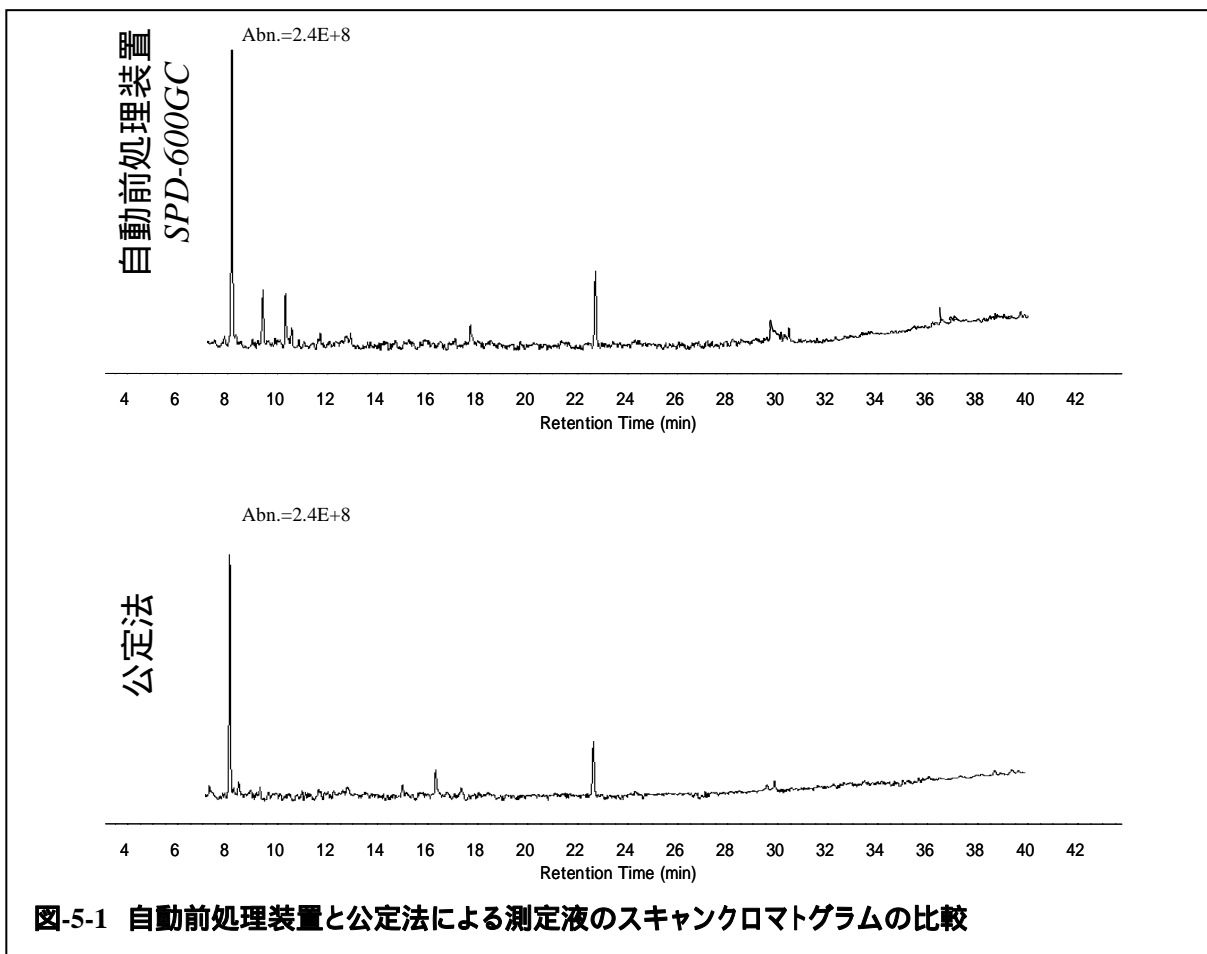
排ガス C 採取地点の試料(精製効果)



排ガス D 採取地点の試料(精製効果)



排ガス E 採取地点の試料(精製効果)



MiURA

グリーンテクノロジーを創成する
三浦環境科学研究所
愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351
三浦工業株式会社
<http://www.miuraz.co.jp>