



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 飛灰試料 ～

### 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

飛灰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  $\mu$ 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  $\mu$ 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:

飛灰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  $\mu$ 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  $\mu$

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  $\mu$  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 飛灰 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 飛灰 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-B		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		108	110	113	99	108	108	99	-	113	5
1,2,3,7,8-PeCDD		95	106	104	100	104	102	95	-	106	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD		96	105	110	104	107	104	96	-	110	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		95	98	108	107	105	102	95	-	108	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD		97	104	110	102	101	103	97	-	110	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		94	108	117	105	113	107	94	-	117	8
OCDD		92	103	113	104	109	104	92	-	113	8
<hr/>											
2,3,7,8-TeCDF		96	108	111	98	114	105	96	-	114	8
1,2,3,7,8-PeCDF		94	103	108	100	110	103	94	-	110	6
2,3,4,7,8-PeCDF		95	107	110	98	111	104	95	-	111	7
1,2,3,4,7,8-HxCDF		112	100	112	106	114	109	100	-	114	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		110	105	111	107	108	108	105	-	111	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF		116	102	114	105	108	109	102	-	116	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		115	98	112	108	109	109	98	-	115	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		107	102	112	103	113	107	102	-	113	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		99	108	115	103	113	107	99	-	115	6
OCDF		103	107	114	102	111	107	102	-	114	5
<hr/>											
3,4,4',5-TeCB	#81	112	112	120	101	119	113	101	-	120	7
3,3',4,4'-TeCB	#77	110	108	115	96	114	109	96	-	115	7
3,3',4,4',5-PeCB	#126	119	101	106	97	104	105	97	-	119	8
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	98	105	107	93	105	101	93	-	107	6
<hr/>											
2',3,4,4',5-PeCB	#123	107	105	104	96	99	102	96	-	107	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	109	105	104	96	100	103	96	-	109	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	110	106	108	97	104	105	97	-	110	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	119	109	107	98	105	108	98	-	119	7
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	115	107	105	98	105	106	98	-	115	6
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	104	106	108	95	99	102	95	-	108	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	107	106	109	98	103	105	98	-	109	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	120	105	101	96	99	104	96	-	120	9

表-3 飛灰 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	107	106	112	109	108	108	106	-	112	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	97	100	103	103	101	101	97	-	103	2	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	93	104	109	107	111	105	93	-	111	7	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	94	102	107	106	109	104	94	-	109	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	101	109	114	115	118	111	101	-	118	6	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	102	92	106	112	102	103	92	-	112	7	
OCDD	109	102	104	115	112	109	102	-	115	5	
2,3,7,8-TeCDF	110	105	114	116	111	111	105	-	116	4	
1,2,3,7,8-PeCDF	101	102	109	107	103	104	101	-	109	3	
2,3,4,7,8-PeCDF	101	104	110	108	108	106	101	-	110	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	95	107	111	111	110	107	95	-	111	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	94	97	100	99	98	98	94	-	100	3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	109	114	116	114	111	100	-	116	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	104	112	117	115	118	113	104	-	118	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	107	100	105	109	107	105	100	-	109	3	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	110	101	112	118	114	111	101	-	118	6	
OCDF	113	105	112	115	115	112	105	-	115	4	
3,4,4',5-TeCB	#81	105	101	104	103	97	102	97	-	105	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	107	99	103	102	98	102	98	-	107	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	99	98	107	100	98	100	98	-	107	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	95	99	107	99	98	100	95	-	107	4
2',3,4,4',5-PeCB	#123	94	92	101	97	95	96	92	-	101	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	90	93	102	95	94	95	90	-	102	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	91	92	100	98	90	94	90	-	100	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	100	95	104	97	94	98	94	-	104	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	93	97	98	95	92	95	92	-	98	3
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	92	96	105	102	97	98	92	-	105	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	92	91	100	97	94	95	91	-	100	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	91	93	100	95	94	95	91	-	100	4

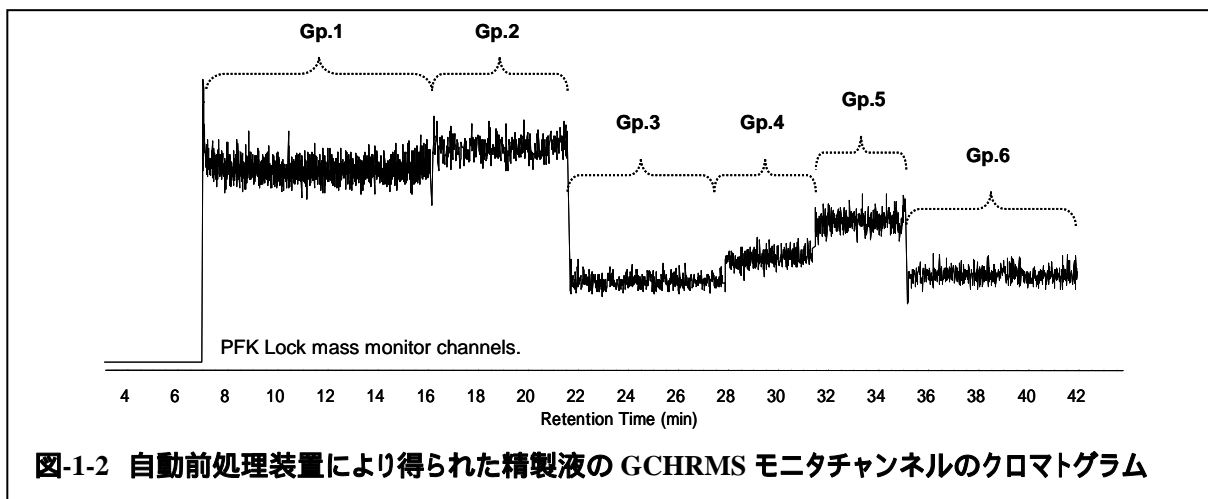
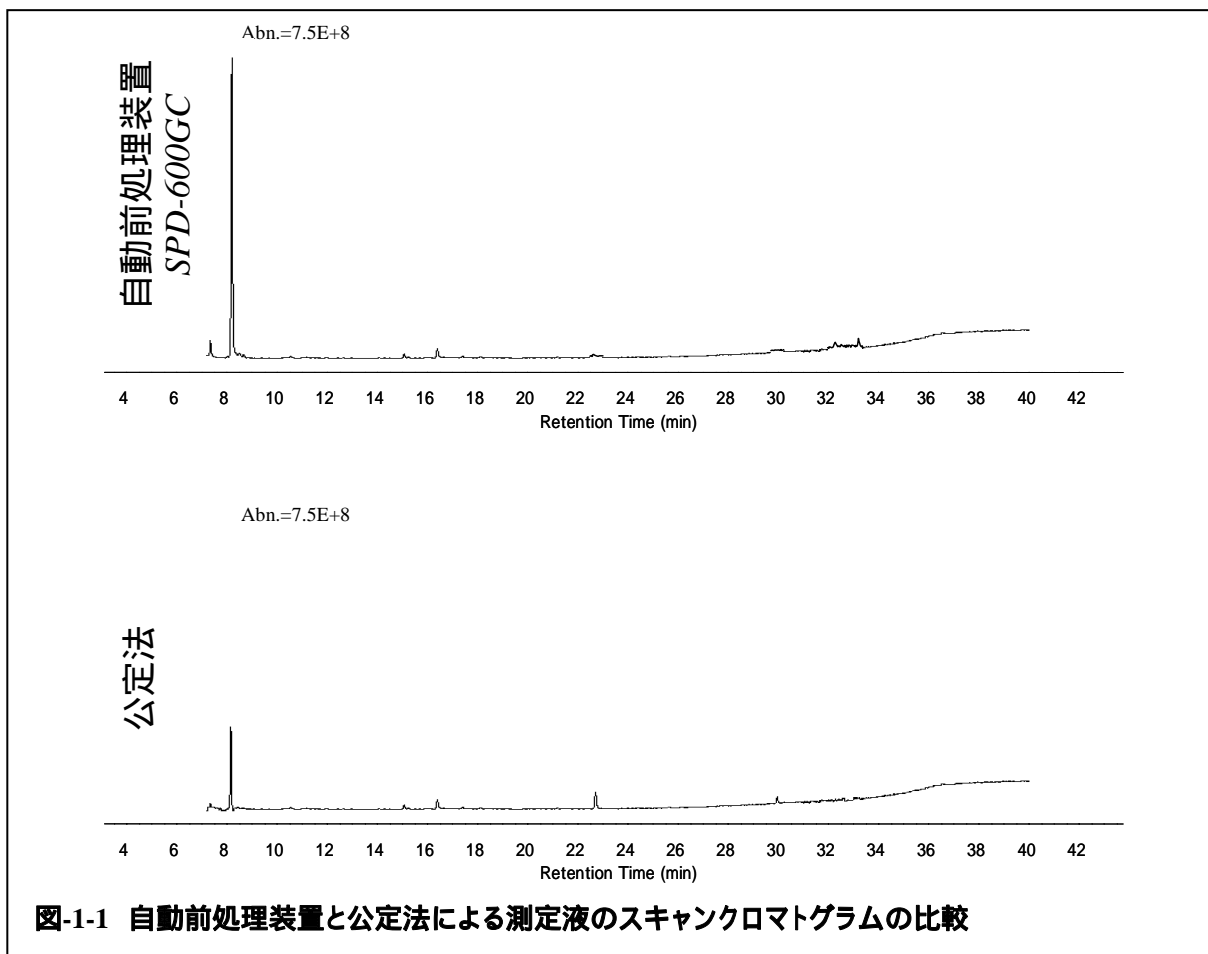
表-4 飛灰 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-5 飛灰 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

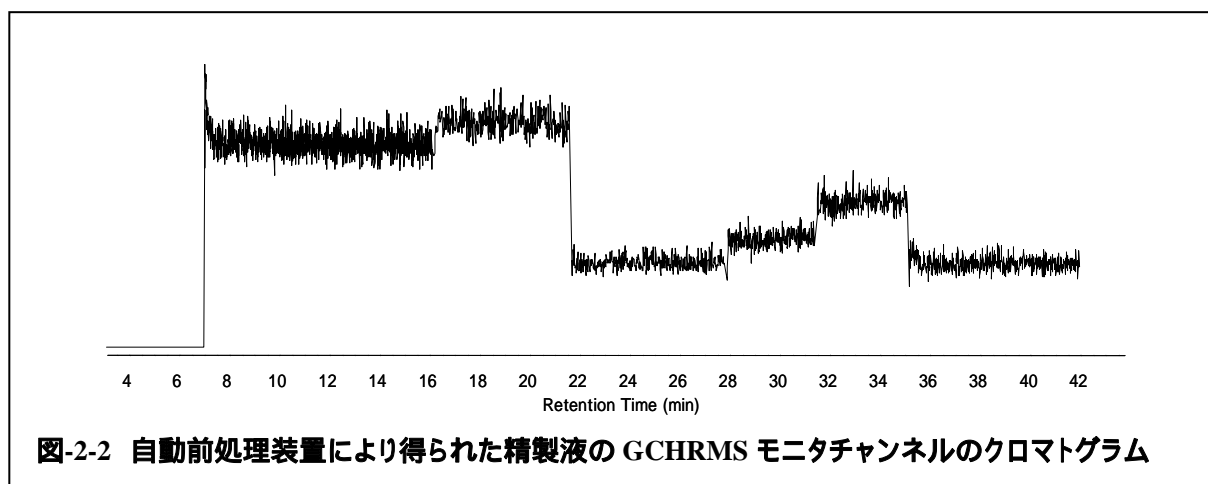
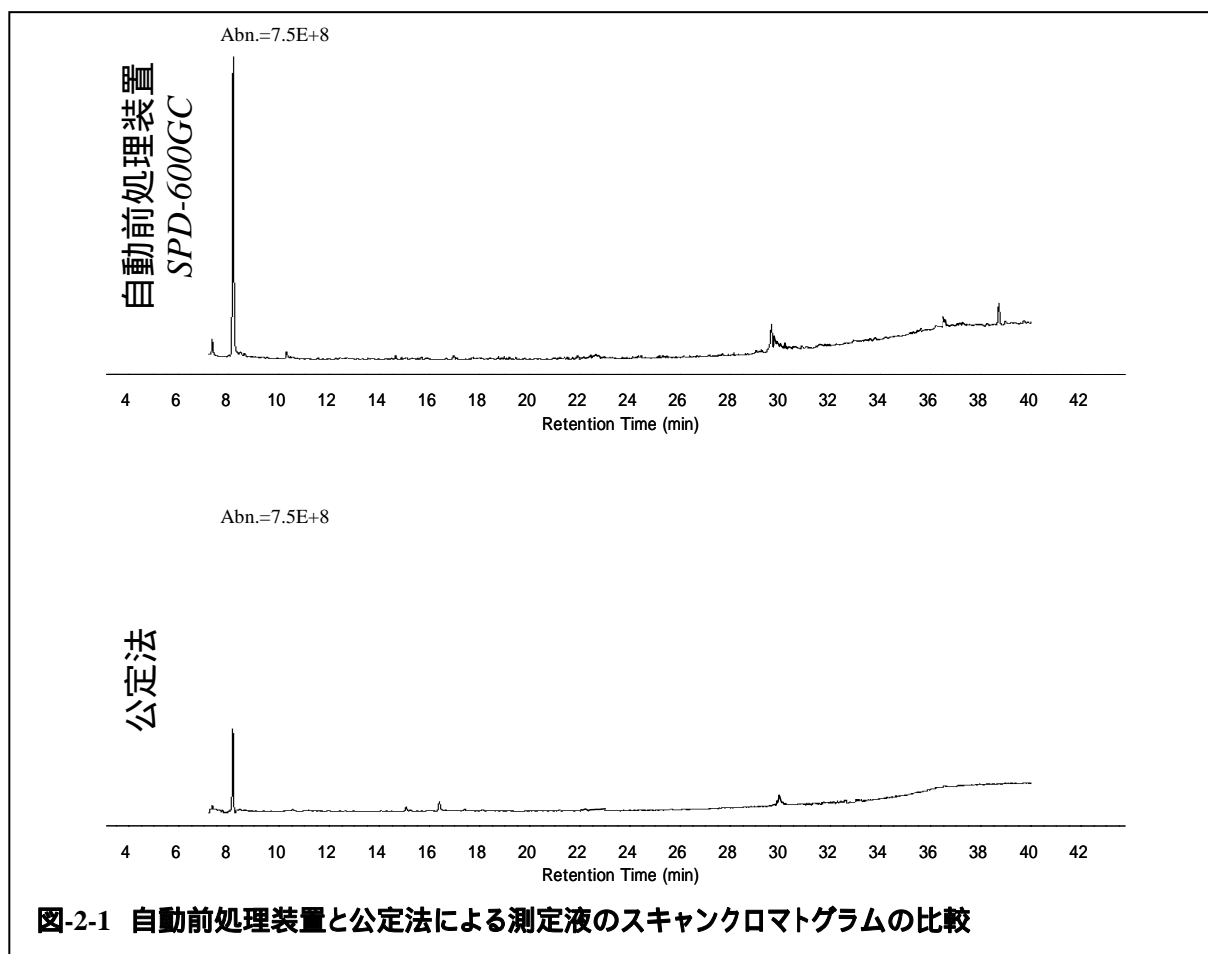
飛灰-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	103	106	103	106	103	104	103	-	106	1
1,2,3,7,8-PeCDD	91	92	100	106	91	96	91	-	106	7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	111	112	115	106	111	111	106	-	115	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	102	104	103	109	102	104	102	-	109	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	113	115	105	92	113	107	92	-	115	9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	102	111	111	101	102	105	101	-	111	5
OCDD	94	101	113	99	94	100	94	-	113	8
2,3,7,8-TeCDF	100	103	116	115	100	107	100	-	116	8
1,2,3,7,8-PeCDF	90	93	109	112	90	99	90	-	112	11
2,3,4,7,8-PeCDF	93	90	109	113	91	99	90	-	113	11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	101	109	105	103	104	101	-	109	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	91	90	97	96	91	93	90	-	97	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	98	110	112	100	104	98	-	112	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	107	107	112	113	107	109	107	-	113	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	93	99	100	106	93	98	93	-	106	6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	93	93	107	111	93	99	93	-	111	9
OCDF	90	97	107	115	95	101	90	-	115	10
3,4,4',5'-TeCB	#81	95	104	102	103	92	99	-	104	6
3,3',4,4'-TeCB	#77	94	104	101	101	92	98	-	104	5
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	104	104	102	105	108	105	-	108	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	108	108	101	101	95	103	-	108	5
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	97	100	93	94	96	96	-	100	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	99	99	94	94	95	96	-	99	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	97	97	94	94	96	96	-	97	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	105	107	97	104	102	103	-	107	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	94	93	93	90	93	93	-	94	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	91	90	94	90	92	91	-	94	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	93	91	91	90	93	92	-	93	1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	91	91	94	92	90	92	-	94	2

飛灰 A 採取地点の試料(精製効果)

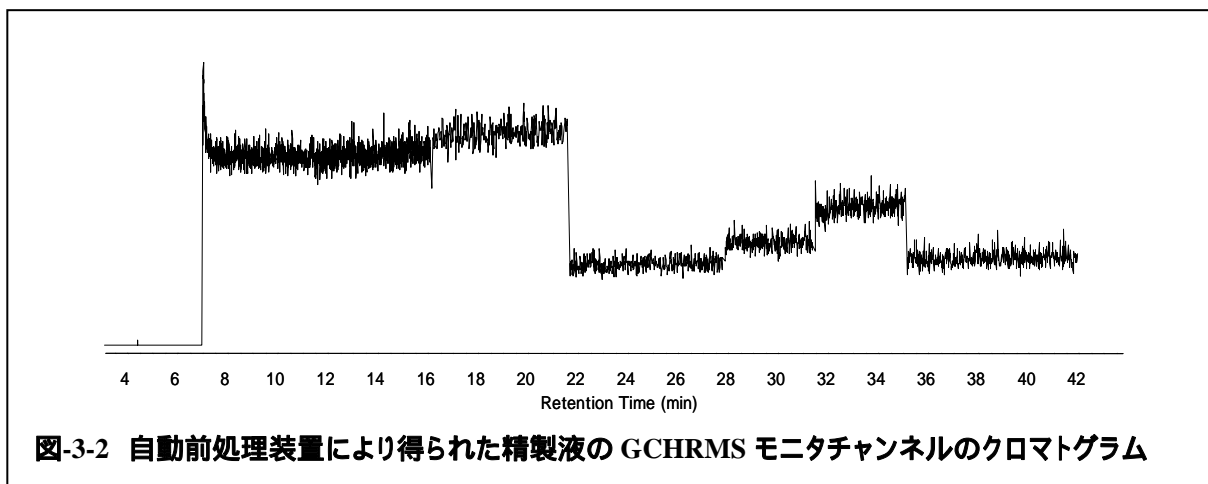
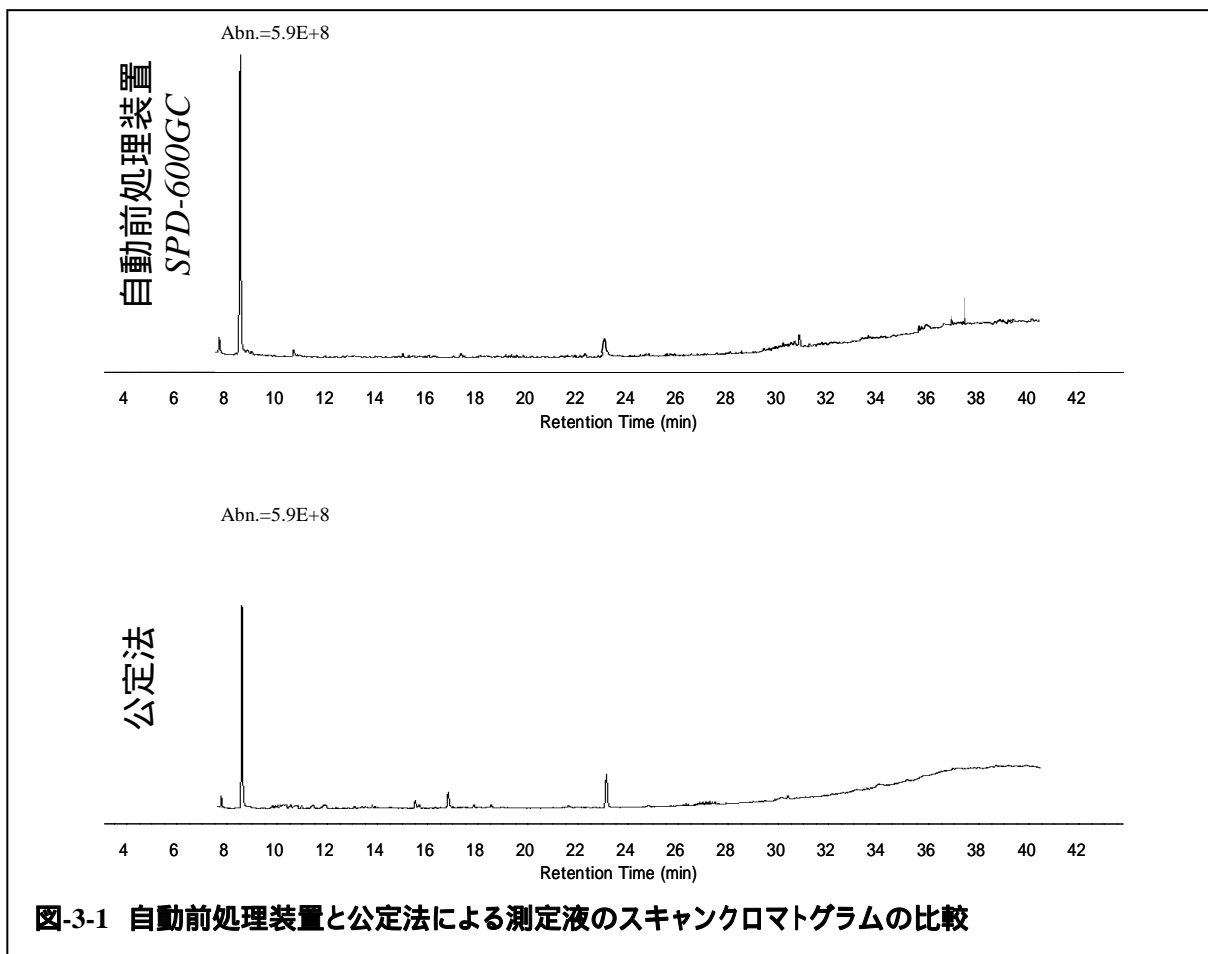




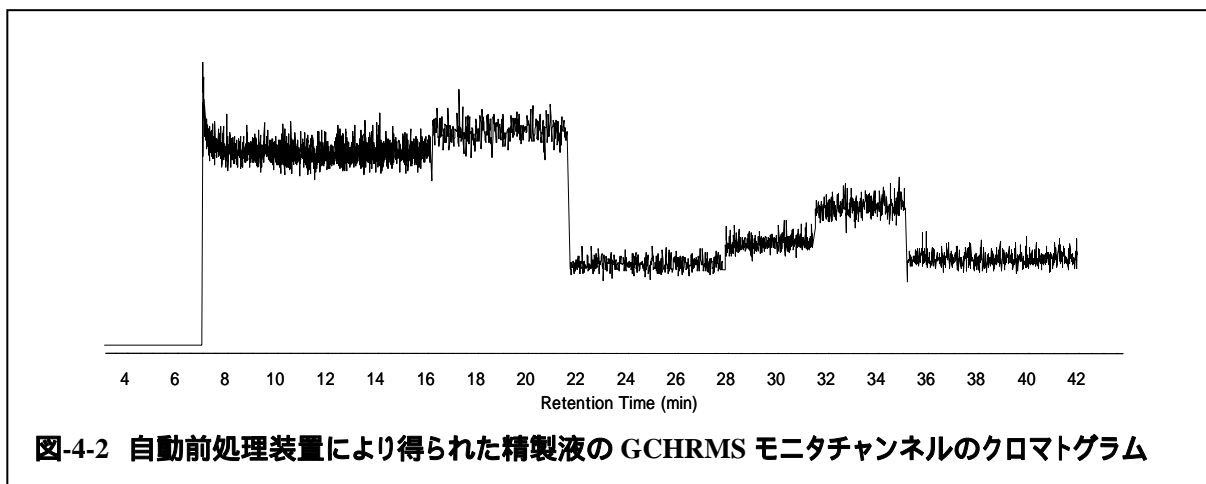
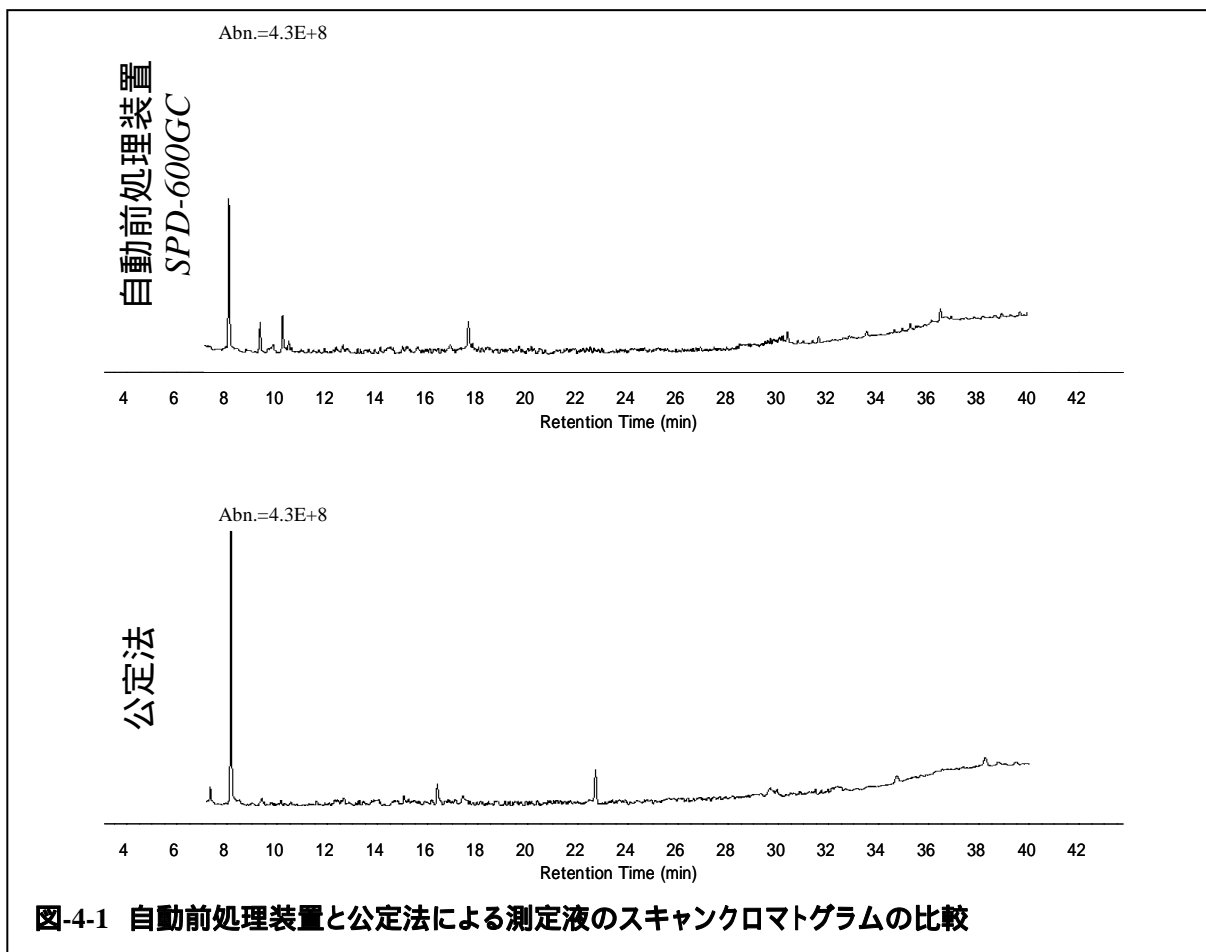
## 飛灰 B 採取地点の試料 (精製効果)



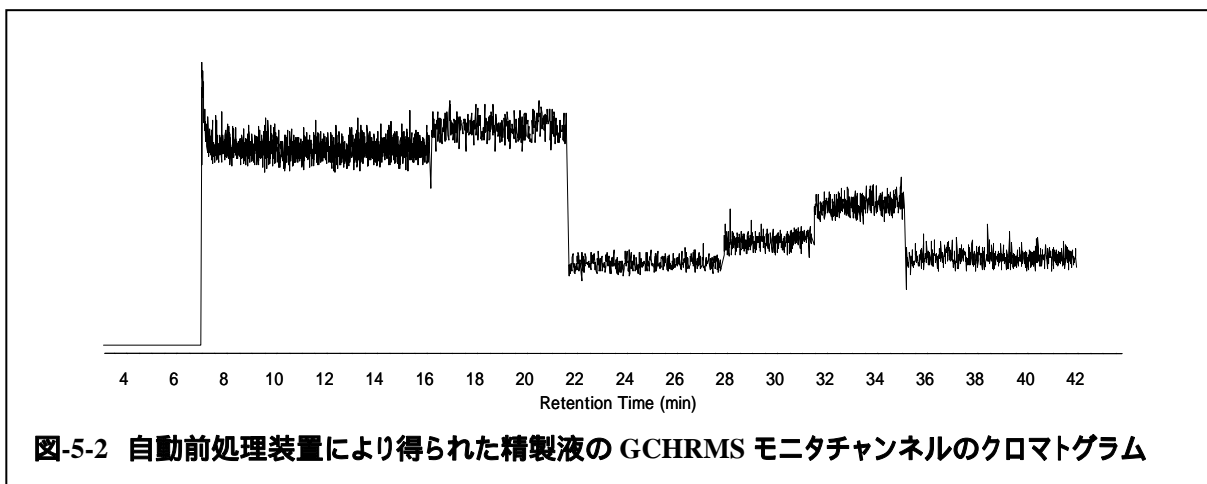
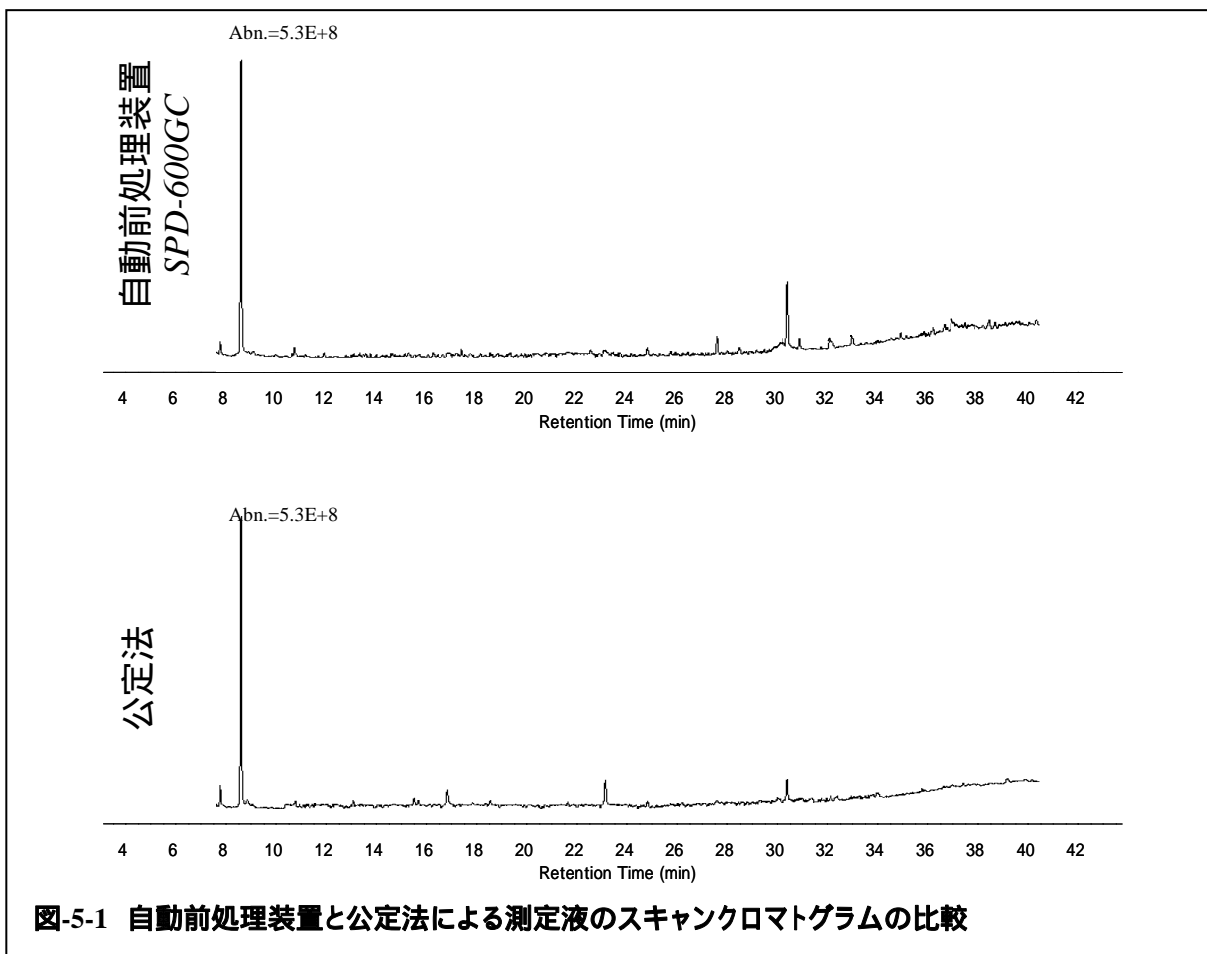
飛灰 C 採取地点の試料(精製効果)



## 飛灰 D 採取地点の試料(精製効果)



飛灰 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>