



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 排水試料 ～

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でき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

排水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:

排水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 排水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	93	105	111	110	98	103	(93	-	111)	7	
1,2,3,7,8-PeCDD	111	109	109	108	104	108	(104	-	111)	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	102	95	106	91	100	99	(91	-	106)	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	108	109	103	90	93	101	(90	-	109)	9	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	109	113	111	90	99	105	(90	-	113)	9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	111	115	106	114	100	109	(100	-	115)	6	
OCDD	114	110	99	109	104	107	(99	-	114)	6	
2,3,7,8-TeCDF	102	111	114	118	102	110	(102	-	118)	7	
1,2,3,7,8-PeCDF	108	107	106	108	102	106	(102	-	108)	2	
2,3,4,7,8-PeCDF	110	111	108	107	104	108	(104	-	111)	2	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	107	90	107	112	101	103	(90	-	112)	8	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	108	92	109	118	101	106	(92	-	118)	9	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	101	102	111	100	103	(100	-	111)	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	103	106	102	110	106	105	(102	-	110)	3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	101	91	111	117	105	105	(91	-	117)	9	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	107	108	114	117	106	110	(106	-	117)	4	
OCDF	102	91	109	108	106	103	(91	-	109)	7	
3,4,4',5-TeCB	#81	90	90	101	110	113	101	(90	-	113)	11
3,3',4,4'-TeCB	#77	92	94	97	107	110	100	(92	-	110)	8
3,3',4,4',5-PeCB	#126	107	91	103	110	102	102	(91	-	110)	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	109	93	103	112	102	104	(93	-	112)	7
2',3,4,4',5-PeCB	#123	97	96	92	103	94	97	(92	-	103)	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	99	97	94	106	94	98	(94	-	106)	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	93	93	90	105	95	95	(90	-	105)	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	100	95	99	108	100	100	(95	-	108)	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	92	90	91	94	97	93	(90	-	97)	3
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	102	101	98	111	95	101	(95	-	111)	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	100	99	97	113	97	101	(97	-	113)	7
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	94	94	90	101	93	94	(90	-	101)	4

表-2 排水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%			
2,3,7,8-TeCDD	104	99	103	107	91	101	(91	-	107)	6	
1,2,3,7,8-PeCDD	98	98	100	107	113	103	(98	-	113)	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	109	102	100	103	101	103	(100	-	109)	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	116	105	105	106	96	106	(96	-	116)	7	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	112	105	105	112	96	106	(96	-	112)	6	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	116	101	110	111	109	110	(101	-	116)	5	
OCDD	106	98	107	110	112	107	(98	-	112)	5	
2,3,7,8-TeCDF	114	110	113	115	110	112	(110	-	115)	2	
1,2,3,7,8-PeCDF	106	98	105	111	110	106	(98	-	111)	5	
2,3,4,7,8-PeCDF	108	103	108	115	111	109	(103	-	115)	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	109	102	104	107	103	105	(102	-	109)	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	112	109	107	111	103	108	(103	-	112)	3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	109	102	106	112	100	106	(100	-	112)	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	113	106	107	113	104	108	(104	-	113)	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	113	104	105	105	110	107	(104	-	113)	4	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109	100	108	115	114	109	(100	-	115)	5	
OCDF	104	93	107	114	114	106	(93	-	114)	8	
3,4,4',5-TeCB	#81	106	105	108	102	103	105	(102	-	108)	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	107	109	109	106	90	104	(90	-	109)	8
3,3',4,4',5-PeCB	#126	102	96	100	98	115	102	(96	-	115)	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	98	109	114	96	111	105	(96	-	114)	8
2',3,4,4',5-PeCB	#123	90	94	92	90	108	95	(90	-	108)	8
2,3',4,4',5-PeCB	#118	94	98	94	93	109	97	(93	-	109)	7
2,3,4,4',5-PeCB	#114	92	96	91	92	104	95	(91	-	104)	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	97	100	100	91	111	100	(91	-	111)	7
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	98	120	117	91	109	107	(91	-	120)	12
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	92	90	92	96	106	95	(90	-	106)	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	95	91	90	94	107	95	(90	-	107)	7
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	90	92	94	90	103	94	(90	-	103)	6

表-3 排水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-C		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%		
2,3,7,8-TeCDD		98	100	92	95	90	95	(90	-	100)	4
1,2,3,7,8-PeCDD		98	103	98	94	106	100	(94	-	106)	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD		99	105	91	100	98	99	(91	-	105)	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		102	104	94	101	95	99	(94	-	104)	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		103	104	98	104	96	101	(96	-	104)	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		104	110	92	106	98	102	(92	-	110)	7
OCDD		101	107	95	111	106	104	(95	-	111)	6
<hr/>													
2,3,7,8-TeCDF		104	111	100	98	102	103	(98	-	111)	5
1,2,3,7,8-PeCDF		103	107	98	95	107	102	(95	-	107)	5
2,3,4,7,8-PeCDF		103	108	99	94	108	102	(94	-	108)	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		99	105	92	101	104	100	(92	-	105)	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		103	106	92	100	103	101	(92	-	106)	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF		101	109	95	102	104	102	(95	-	109)	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		105	108	99	104	103	104	(99	-	108)	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		106	108	91	105	107	103	(91	-	108)	7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		104	108	96	112	106	105	(96	-	112)	6
OCDF		103	108	108	106	112	107	(103	-	112)	3
<hr/>													
3,4,4',5-TeCB	#81	110	108	106	91	100	103	(91	-	110)	8
3,3',4,4'-TeCB	#77	116	107	110	90	99	105	(90	-	116)	10
3,3',4,4',5-PeCB	#126	98	106	97	95	109	101	(95	-	109)	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	109	118	106	98	106	107	(98	-	118)	6
<hr/>													
2',3,4,4',5-PeCB	#123	90	97	90	90	97	93	(90	-	97)	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	90	95	90	91	97	92	(90	-	97)	4
2,3,4,4',5-PeCB	#114	90	98	95	107	92	96	(90	-	107)	7
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	98	105	96	95	105	100	(95	-	105)	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	115	117	96	90	98	103	(90	-	117)	12
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	90	100	93	92	100	95	(90	-	100)	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	91	101	92	93	100	95	(91	-	101)	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	102	109	97	95	100	100	(95	-	109)	5

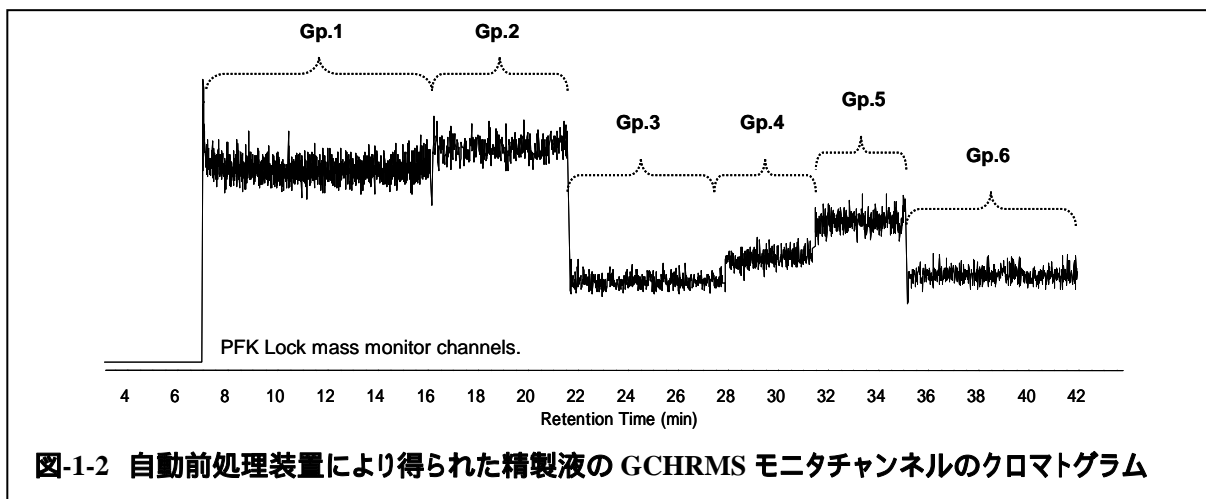
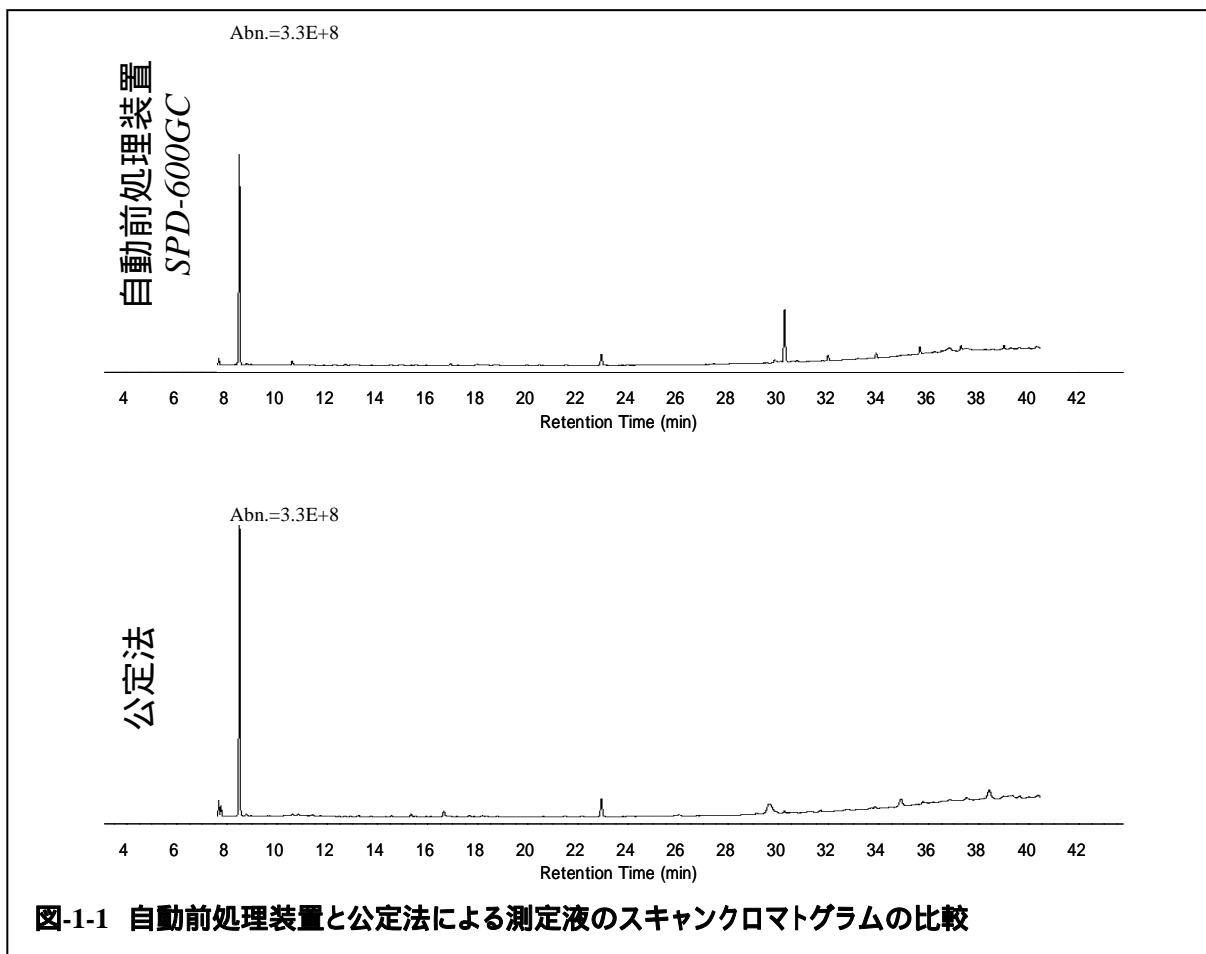
表-4 排水 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

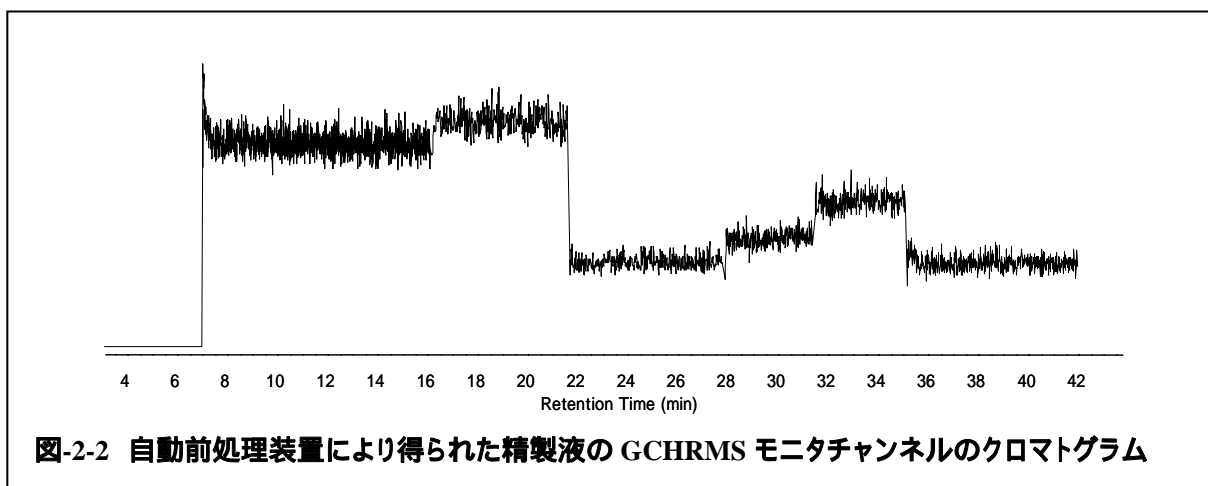
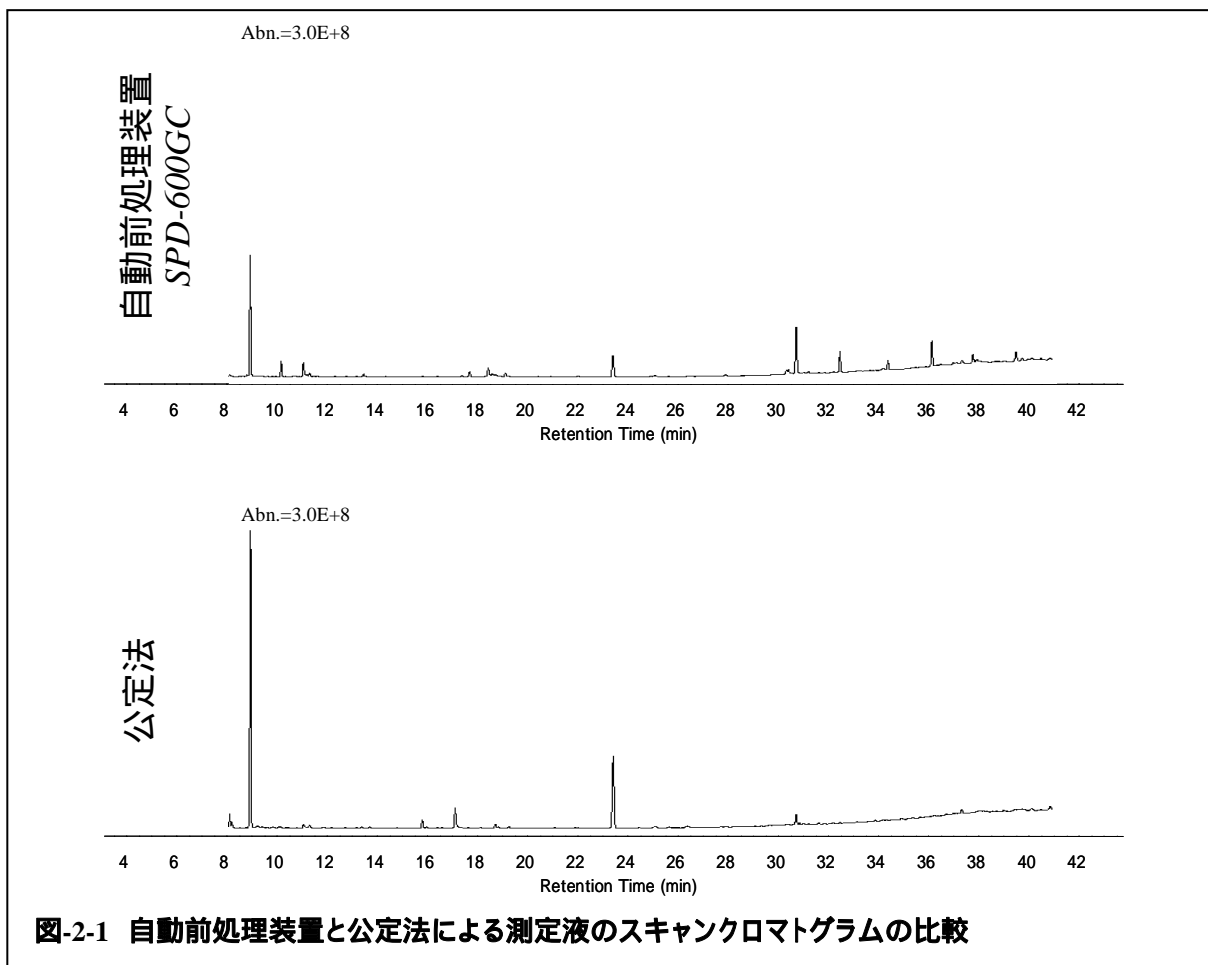
表-5 排水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

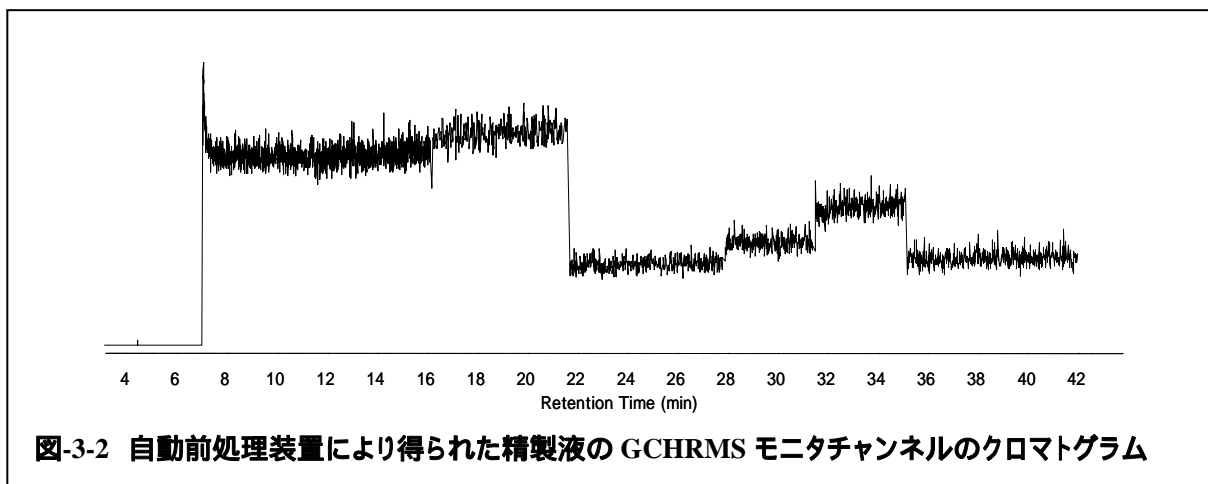
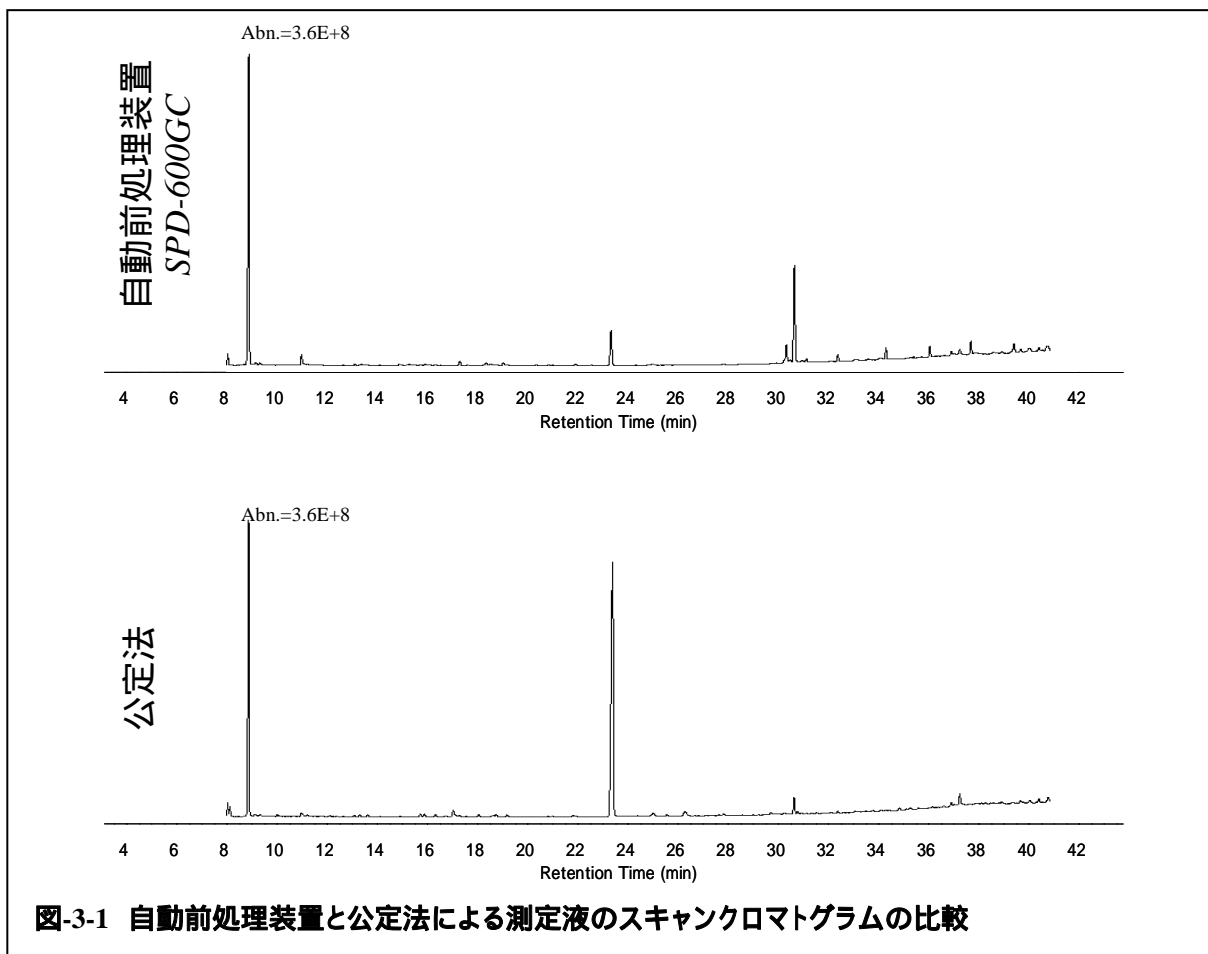
排水 A 採取地点の試料(精製効果)



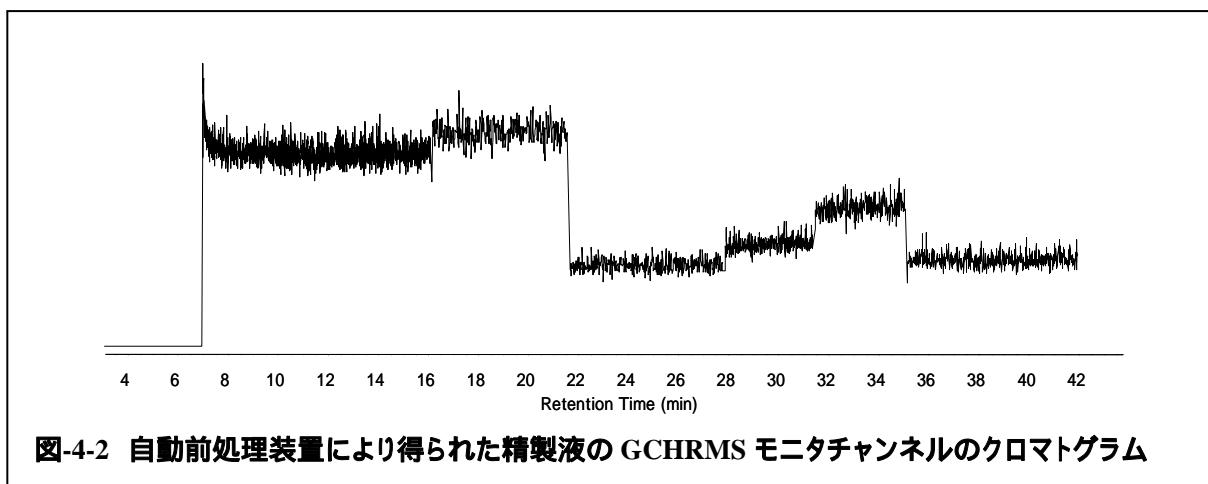
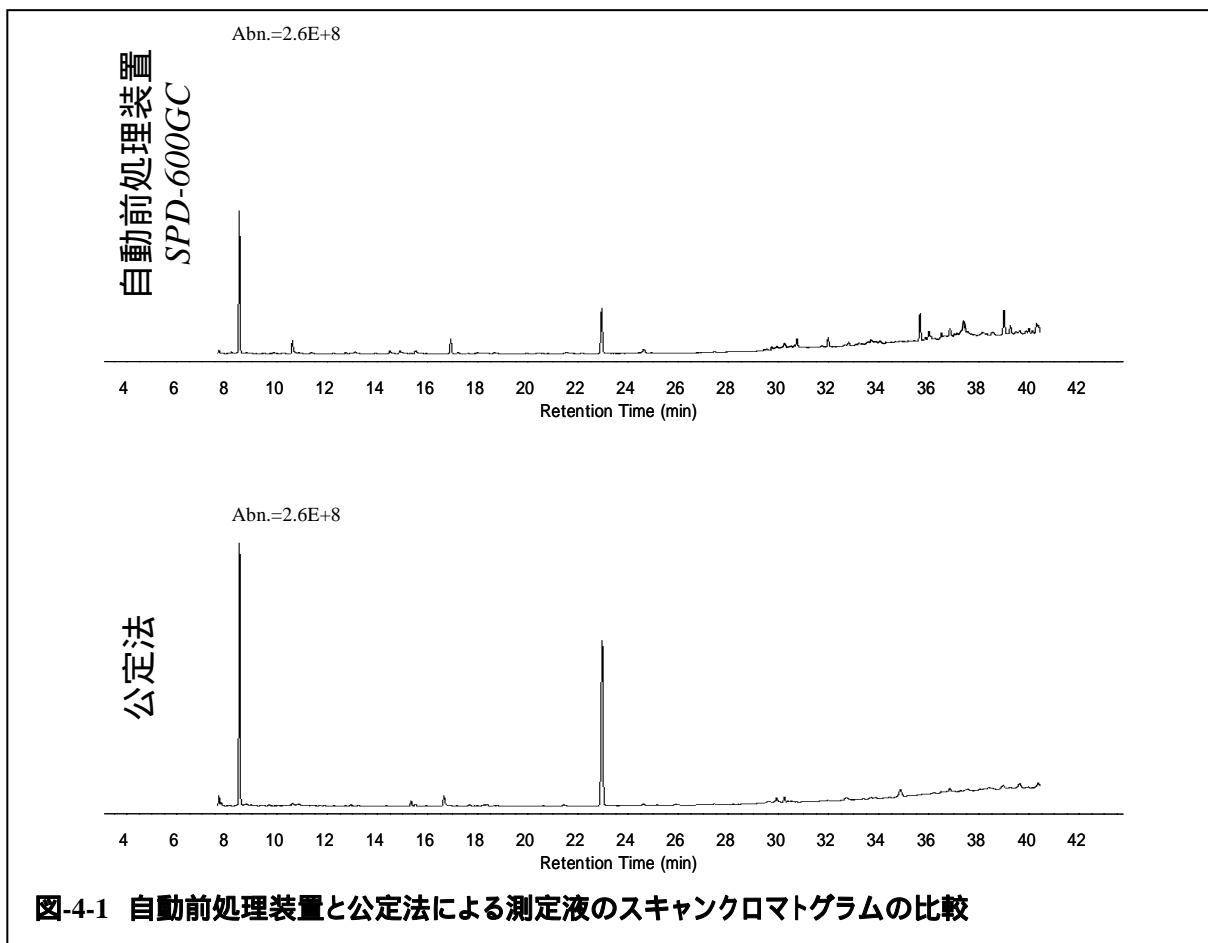
排水 B 採取地点の試料 (精製効果)



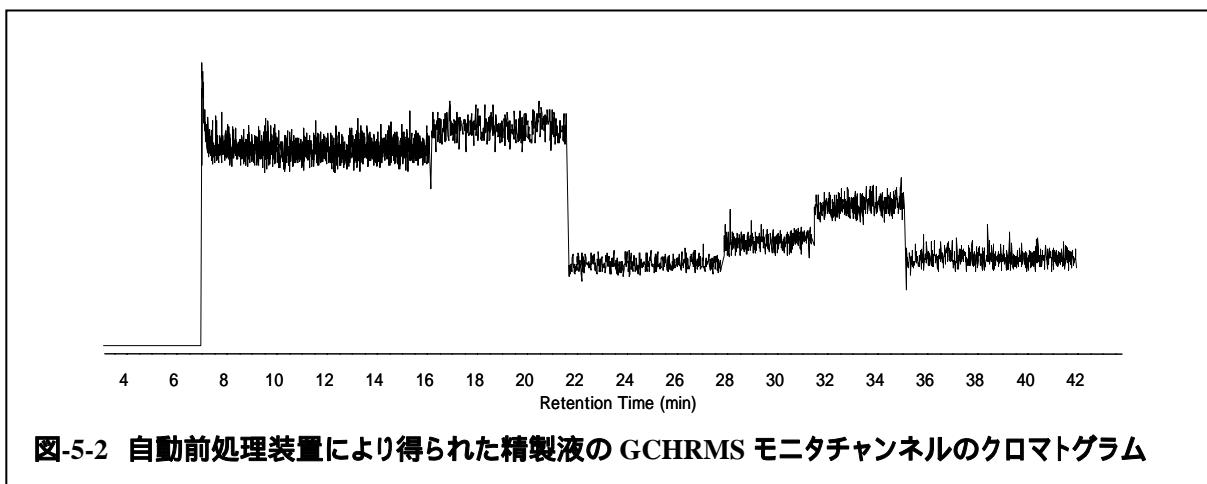
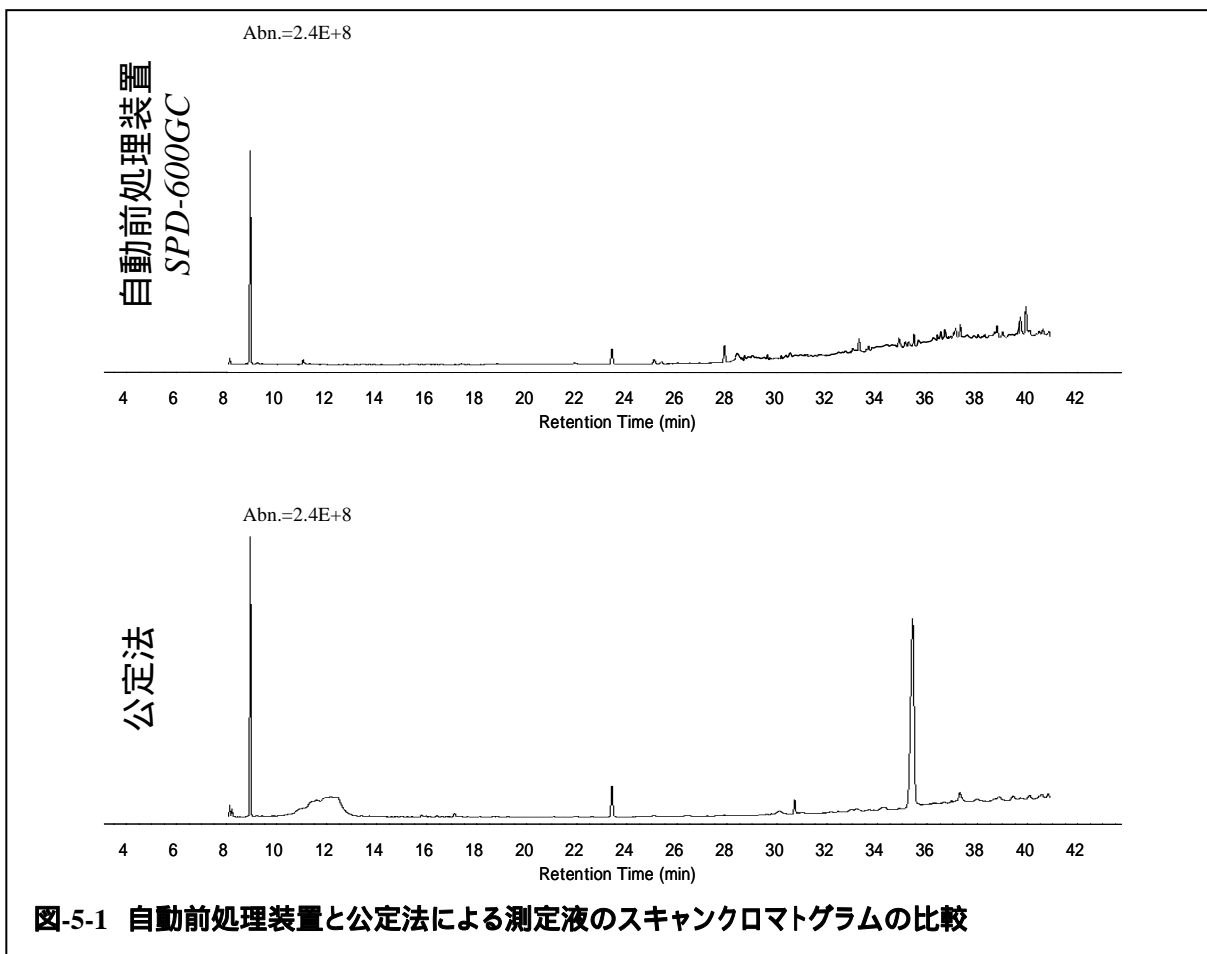
排水 C 採取地点の試料(精製効果)



排水 D 採取地点の試料(精製効果)



排水 E 採取地点の試料 (精製効果)





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>