



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 環境水試料～

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

環境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:

環境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 のリバース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 環境水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-A		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%		
2,3,7,8-TeCDD		113	112	106	107	118	111	(106	-	118)	4
1,2,3,7,8-PeCDD		103	118	104	110	110	109	(103	-	118)	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		90	103	94	106	109	100	(90	-	109)	8
1,2,3,6,7,8-HxCDD		93	108	98	107	107	103	(93	-	108)	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD		105	116	110	110	112	111	(105	-	116)	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		95	108	99	106	106	103	(95	-	108)	5
OCDD		108	119	111	112	112	113	(108	-	119)	4

2,3,7,8-TeCDF		113	112	104	106	112	109	(104	-	113)	4
1,2,3,7,8-PeCDF		104	110	101	107	106	105	(101	-	110)	3
2,3,4,7,8-PeCDF		104	114	105	104	111	107	(104	-	114)	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		90	100	90	110	110	100	(90	-	110)	10
1,2,3,6,7,8-HxCDF		90	105	97	110	111	103	(90	-	111)	9
2,3,4,6,7,8-HxCDF		98	103	99	103	103	101	(98	-	103)	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		104	105	102	103	100	103	(100	-	105)	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		93	114	100	103	114	105	(93	-	114)	9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		101	113	105	108	112	108	(101	-	113)	5
OCDF		94	108	94	95	98	98	(94	-	108)	6

3,4,4',5-TeCB	#81	99	95	95	101	107	99	(95	-	107)	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	98	95	94	95	104	97	(94	-	104)	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	100	109	96	107	109	104	(96	-	109)	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	99	105	93	106	115	103	(93	-	115)	8

2',3,4,4',5-PeCB	#123	100	99	93	99	99	98	(93	-	100)	3
2,3',4,4',5-PeCB	#118	102	104	97	105	100	101	(97	-	105)	3
2,3,4,4',5-PeCB	#114	101	100	90	101	98	98	(90	-	101)	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	102	103	93	107	105	102	(93	-	107)	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	92	93	91	91	95	92	(91	-	95)	2
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	108	108	95	104	108	105	(95	-	108)	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	108	106	99	108	104	105	(99	-	108)	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	98	96	95	99	98	97	(95	-	99)	2

表-2 環境水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 環境水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%			
2,3,7,8-TeCDD	108	112	111	105	102	108	(102	-	112)	4	
1,2,3,7,8-PeCDD	117	108	110	99	106	108	(99	-	117)	6	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	109	108	110	101	105	107	(101	-	110)	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	109	110	106	99	102	105	(99	-	110)	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	107	111	112	102	105	107	(102	-	112)	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	107	106	114	100	114	108	(100	-	114)	5	
OCDD	106	103	107	99	107	104	(99	-	107)	3	
2,3,7,8-TeCDF	101	104	106	102	92	101	(92	-	106)	5	
1,2,3,7,8-PeCDF	114	106	104	100	98	105	(98	-	114)	6	
2,3,4,7,8-PeCDF	111	106	104	98	99	104	(98	-	111)	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	103	106	98	90	100	(90	-	106)	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	107	106	108	100	94	103	(94	-	108)	6	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	102	104	104	98	95	101	(95	-	104)	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	101	100	102	97	95	99	(95	-	102)	3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102	101	106	96	95	100	(95	-	106)	4	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	103	99	107	96	94	100	(94	-	107)	5	
OCDF	108	104	102	96	92	101	(92	-	108)	6	
3,4,4',5-TeCB	#81	100	101	102	97	99	100	(97	-	102)	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	102	101	101	99	93	99	(93	-	102)	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	106	112	115	103	111	109	(103	-	115)	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	119	109	110	97	98	107	(97	-	119)	8
2',3,4,4',5-PeCB	#123	109	105	105	97	106	104	(97	-	109)	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	110	107	111	98	103	106	(98	-	111)	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	112	105	103	99	106	105	(99	-	112)	4
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	104	113	113	101	106	107	(101	-	113)	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	105	98	96	96	119	103	(96	-	119)	10
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	110	107	102	99	98	103	(98	-	110)	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	114	107	104	101	97	105	(97	-	114)	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	99	99	94	91	109	98	(91	-	109)	7

表-4 環境水 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-D	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	104	106	106	108	111	107	(104	-	111)	3	
1,2,3,7,8-PeCDD	105	95	111	113	110	107	(95	-	113)	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	101	102	113	107	113	107	(101	-	113)	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	101	94	112	102	105	103	(94	-	112)	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	102	102	114	107	110	107	(102	-	114)	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	107	112	117	109	107	111	(107	-	117)	4	
OCDD	100	109	113	99	110	106	(99	-	113)	6	
2,3,7,8-TeCDF	102	116	115	104	113	110	(102	-	116)	6	
1,2,3,7,8-PeCDF	100	94	116	110	112	106	(94	-	116)	9	
2,3,4,7,8-PeCDF	101	91	117	107	109	105	(91	-	117)	9	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	96	95	99	104	106	100	(95	-	106)	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	99	93	107	107	109	103	(93	-	109)	7	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	98	96	113	100	105	103	(96	-	113)	7	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	96	102	112	102	104	103	(96	-	112)	6	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	105	101	102	105	103	(100	-	105)	2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	105	112	101	109	105	(100	-	112)	5	
OCDF	99	90	113	91	115	101	(90	-	115)	12	
3,4,4',5-TeCB	#81	95	106	103	104	107	103	(95	-	107)	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	98	107	111	107	106	106	(98	-	111)	5
3,3',4,4',5-PeCB	#126	105	103	119	117	114	112	(103	-	119)	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	104	109	108	110	107	(103	-	110)	3
2',3,4,4',5-PeCB	#123	97	99	116	110	102	105	(97	-	116)	8
2,3',4,4',5-PeCB	#118	103	98	120	114	106	108	(98	-	120)	8
2,3,4,4',5-PeCB	#114	100	102	113	111	102	106	(100	-	113)	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	107	101	112	115	111	109	(101	-	115)	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	95	112	106	105	103	104	(95	-	112)	6
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	100	95	113	114	107	106	(95	-	114)	8
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	103	93	113	111	109	106	(93	-	113)	8
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	106	108	103	100	102	(95	-	108)	5

表-5 環境水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

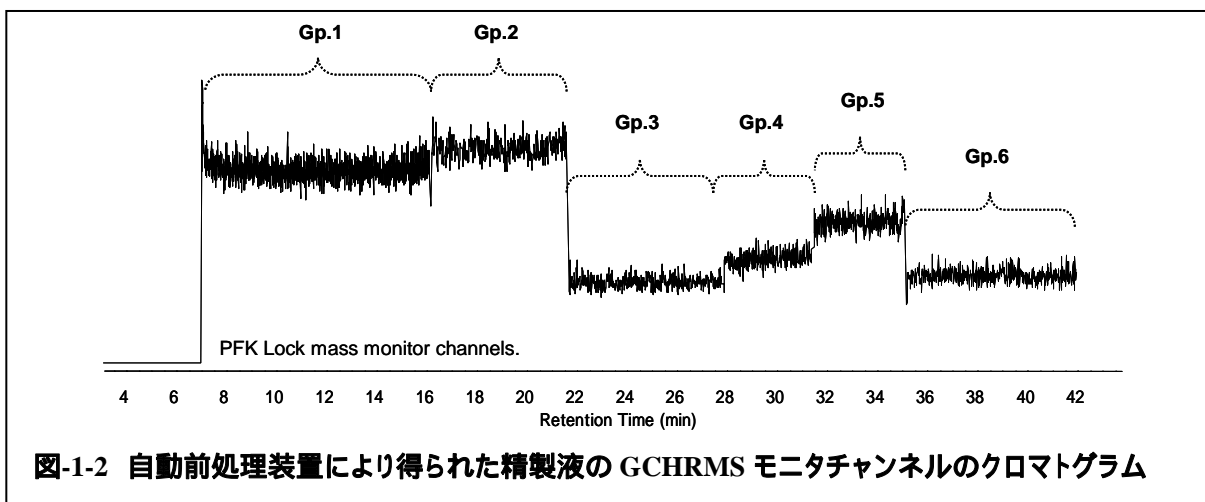
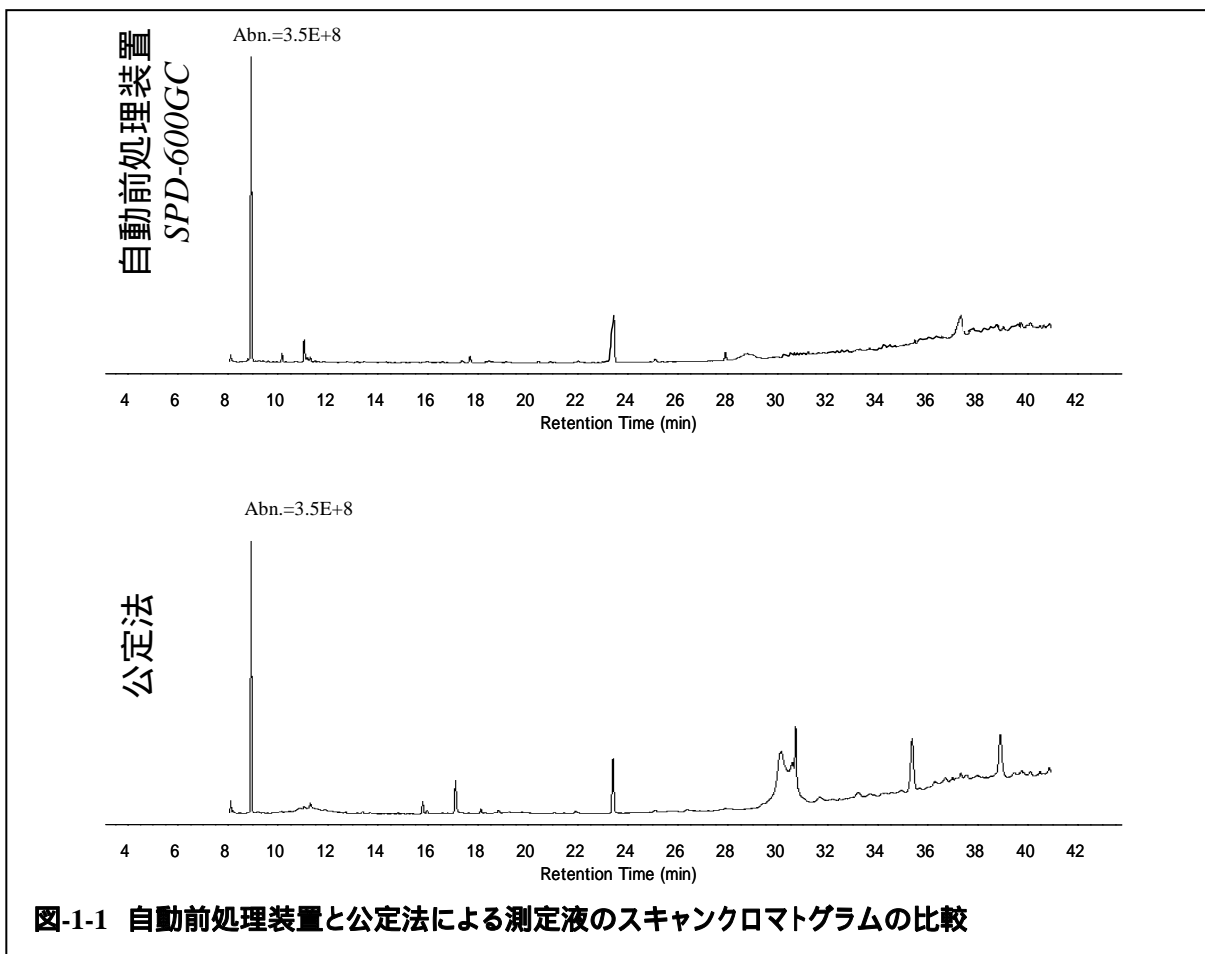
環境水-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%		
2,3,7,8-TeCDD		103	100	100	108	100	102	(100	-	108)	3
1,2,3,7,8-PeCDD		98	100	103	98	99	100	(98	-	103)	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD		113	111	117	95	107	109	(95	-	117)	8
1,2,3,6,7,8-HxCDD		111	109	113	98	107	108	(98	-	113)	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		111	108	118	104	105	109	(104	-	118)	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		117	116	115	95	99	108	(95	-	117)	10
OCDD		117	112	112	93	96	106	(93	-	117)	10

2,3,7,8-TeCDF		101	96	94	103	101	99	(94	-	103)	4
1,2,3,7,8-PeCDF		90	92	94	98	104	96	(90	-	104)	6
2,3,4,7,8-PeCDF		90	92	97	95	103	95	(90	-	103)	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF		95	95	97	90	98	95	(90	-	98)	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF		96	93	95	93	97	95	(93	-	97)	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF		96	95	98	100	103	99	(95	-	103)	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		98	92	100	100	104	99	(92	-	104)	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		99	100	100	91	102	98	(91	-	102)	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		96	100	101	98	105	100	(96	-	105)	3
OCDF		95	91	96	90	105	95	(90	-	105)	6

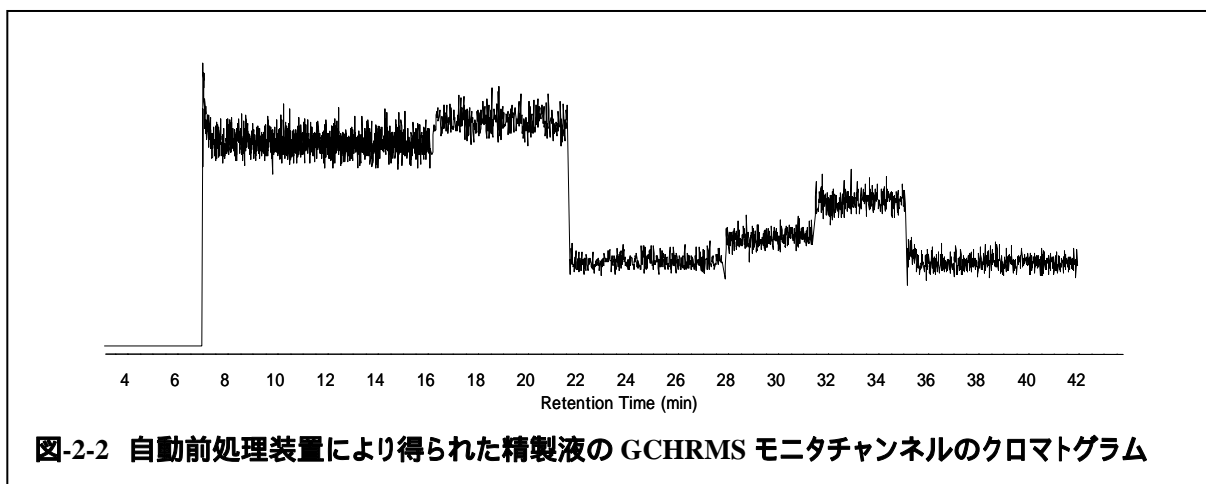
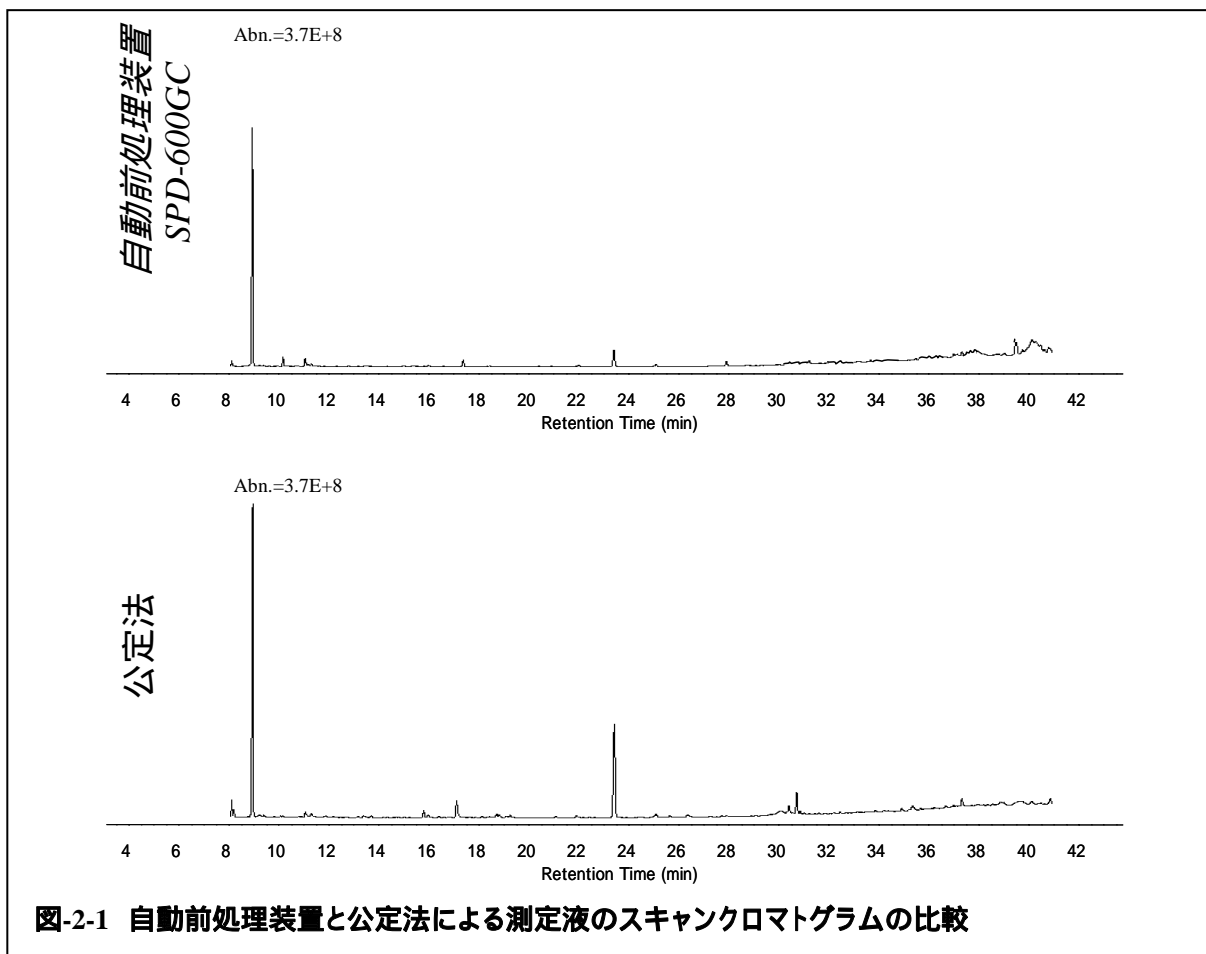
3,4,4',5-TeCB	#81	103	100	97	90	101	98	(90	-	103)	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	109	101	103	100	101	103	(100	-	109)	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	114	114	118	101	102	110	(101	-	118)	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	99	104	107	103	92	101	(92	-	107)	6

2',3,4,4',5-PeCB	#123	108	113	115	101	92	106	(92	-	115)	9
2,3',4,4',5-PeCB	#118	107	109	112	101	94	105	(94	-	112)	7
2,3,4,4',5-PeCB	#114	107	110	112	97	97	105	(97	-	112)	7
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	111	117	119	101	99	109	(99	-	119)	8
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	105	106	112	109	94	105	(94	-	112)	6
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	94	100	96	95	92	96	(92	-	100)	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	95	103	104	93	92	97	(92	-	104)	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	101	103	100	90	98	(90	-	103)	6

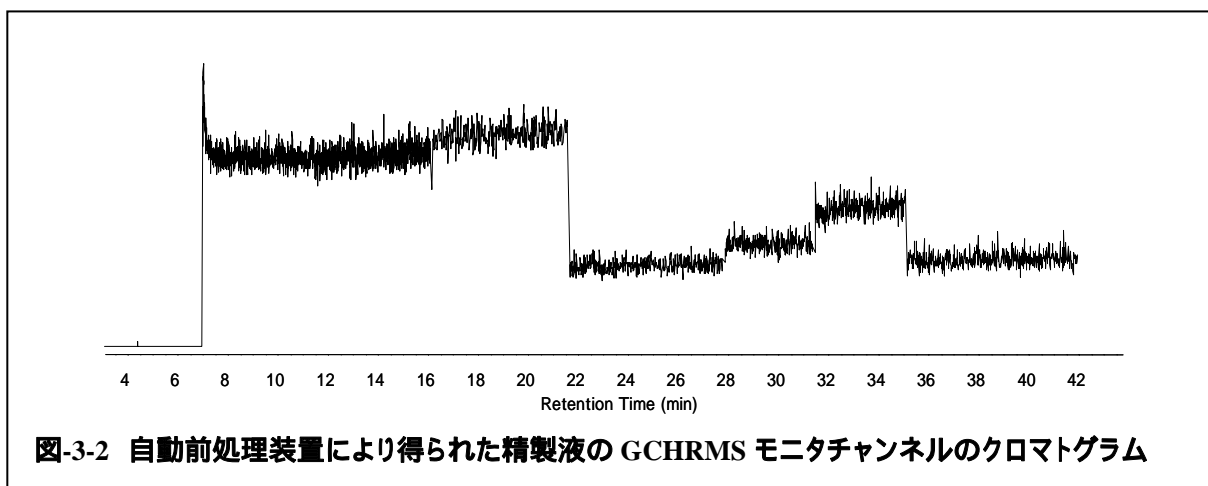
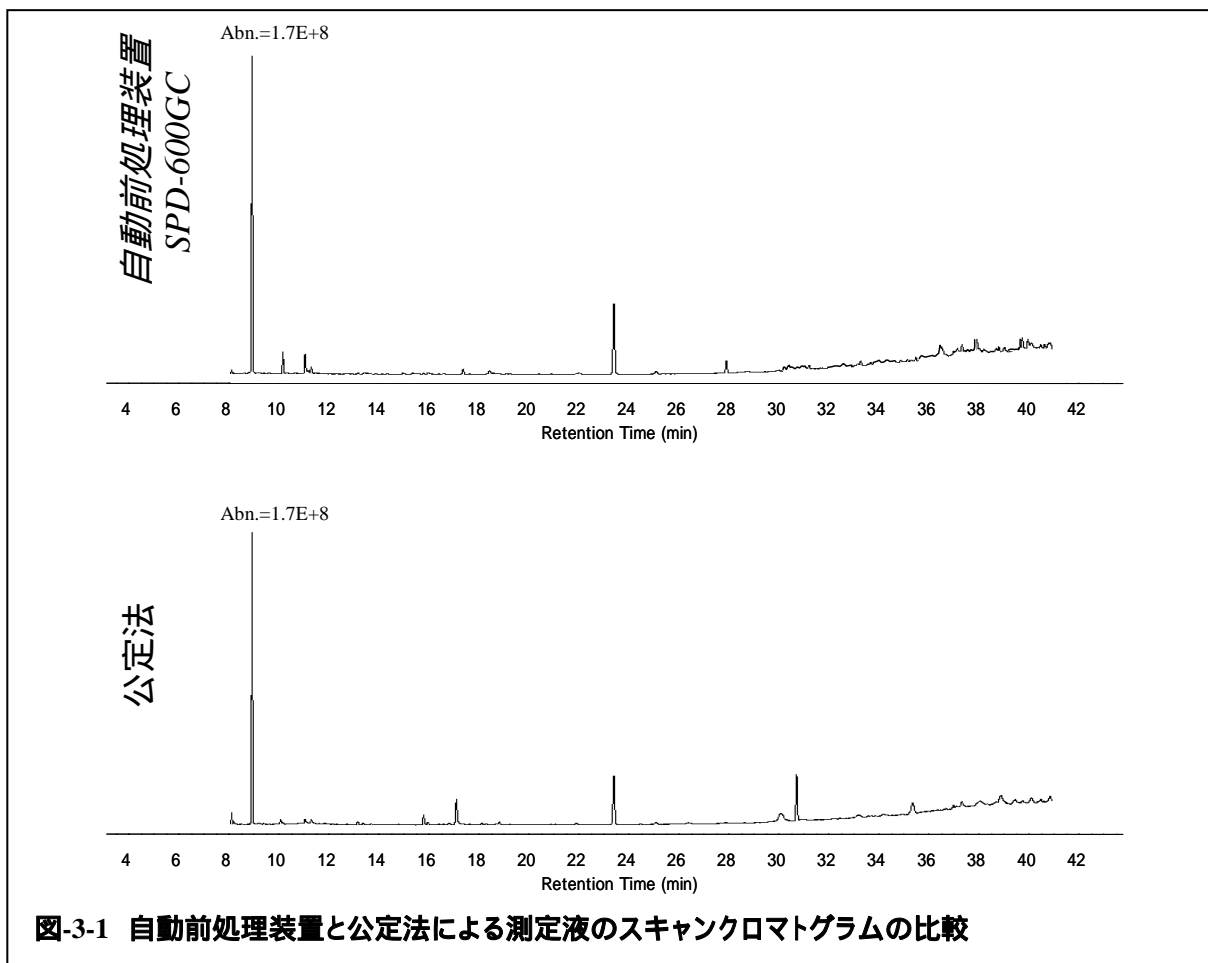
環境水 A 採取地点の試料 (精製効果)



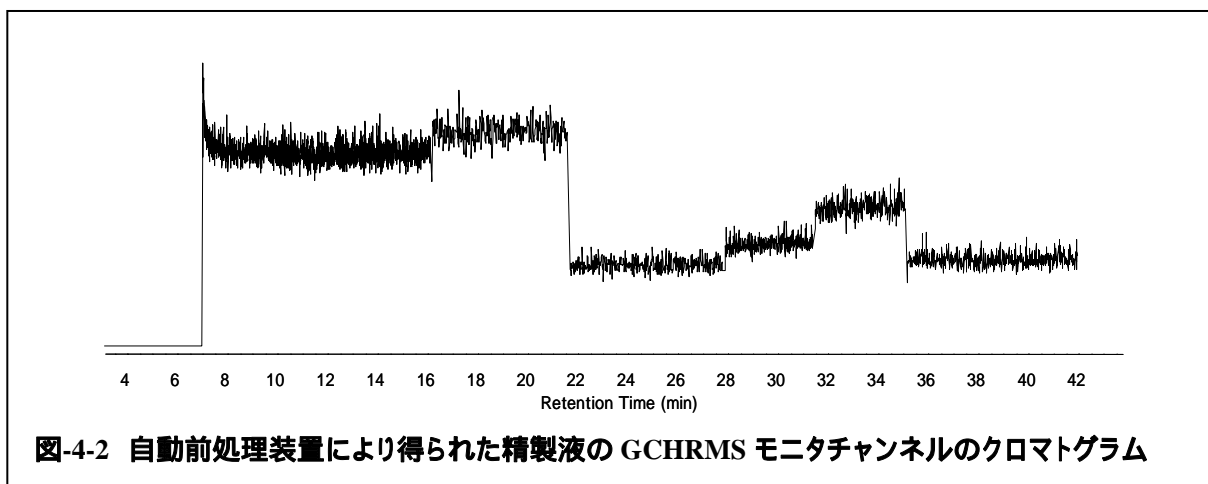
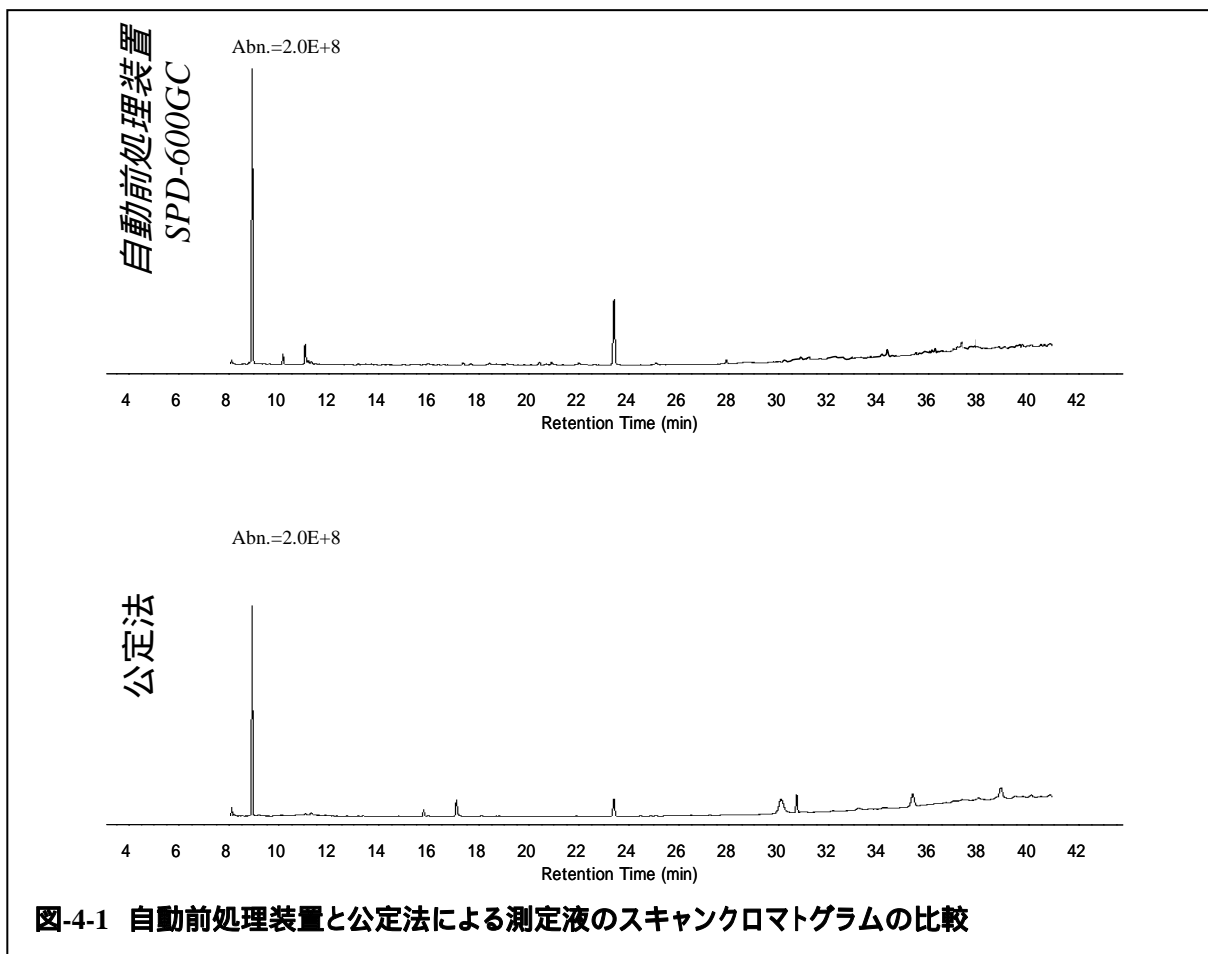
環境水 B 採取地点の試料 (精製効果)



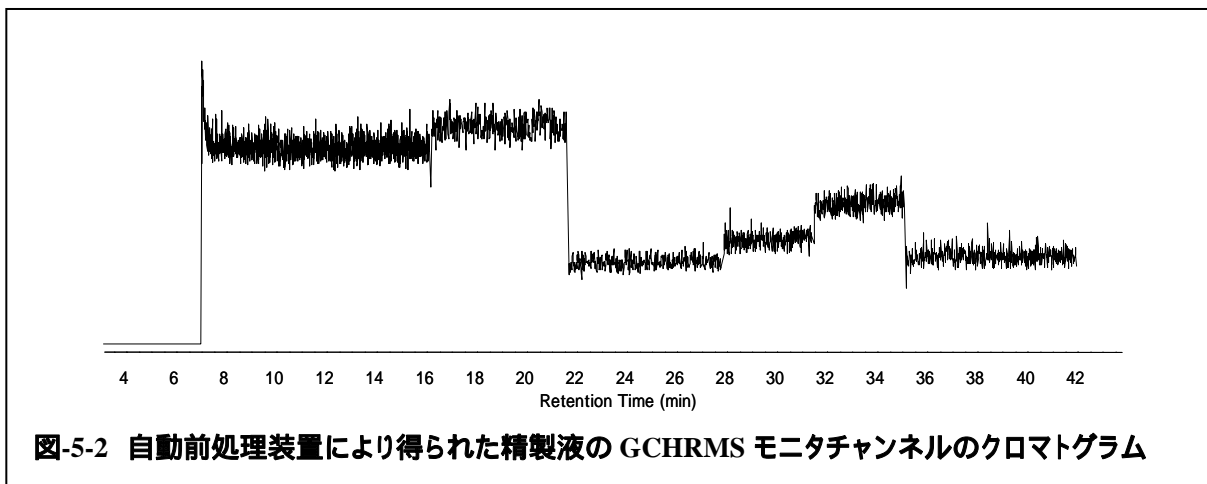
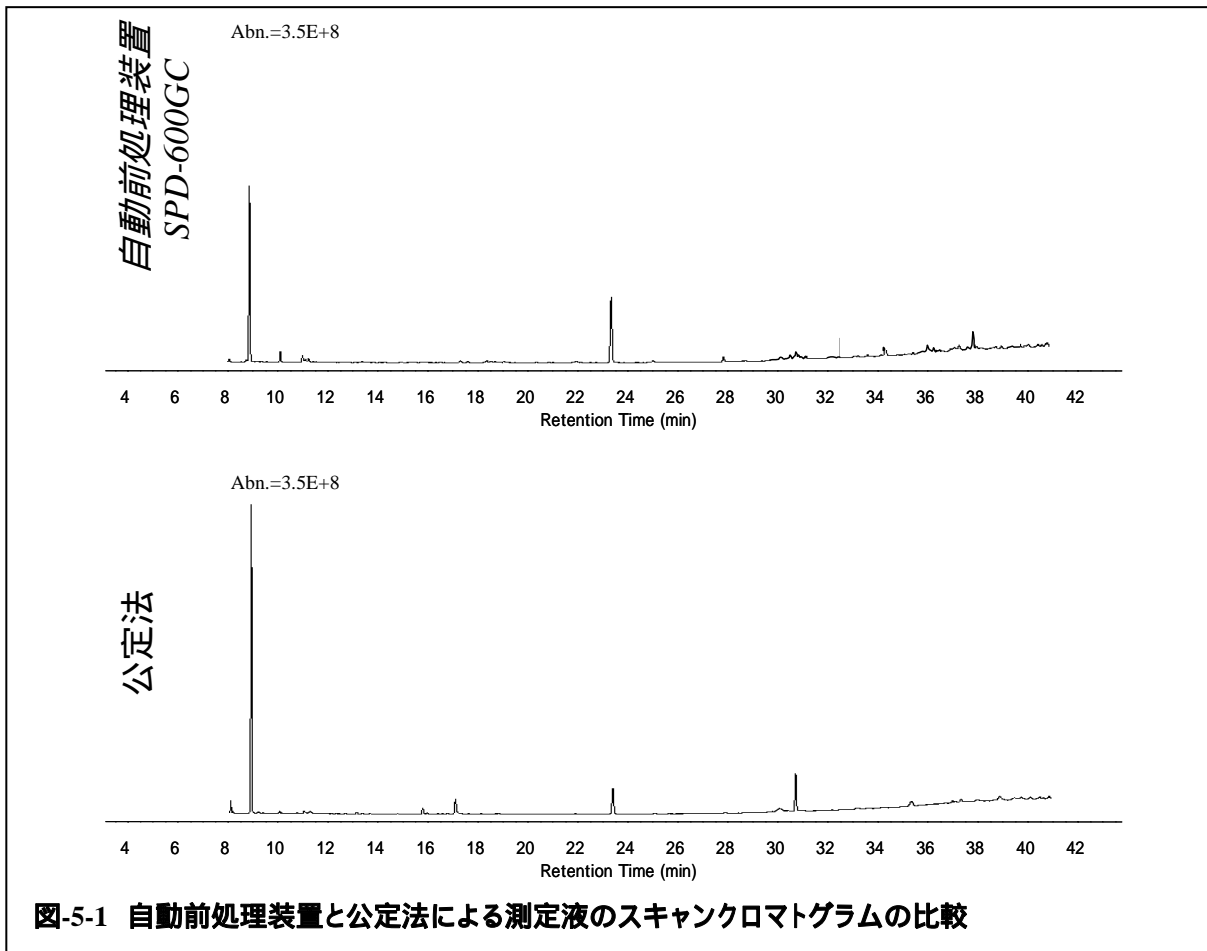
環境水 C 採取地点の試料 (精製効果)



環境水 D 採取地点の試料 (精製効果)



環境水 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>