



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 環境大気試料～

### 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

環境大気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:

環境大気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 $\mu$ 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 環境大気 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 環境大気 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%		
2,3,7,8-TeCDD	103	99	97	91	103	99	(	91	-	103	)	5
1,2,3,7,8-PeCDD	99	91	90	92	102	95	(	90	-	102	)	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	107	101	100	97	91	99	(	91	-	107	)	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	108	105	104	106	94	103	(	94	-	108	)	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	110	102	103	101	96	102	(	96	-	110	)	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	114	97	97	98	106	102	(	97	-	114	)	7
OCDD	112	103	99	100	118	107	(	99	-	118	)	8
2,3,7,8-TeCDF	112	109	113	109	118	112	(	109	-	118	)	3
1,2,3,7,8-PeCDF	97	95	92	96	118	100	(	92	-	118	)	11
2,3,4,7,8-PeCDF	93	97	94	94	118	99	(	93	-	118	)	11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	99	99	97	96	118	102	(	96	-	118	)	9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	96	98	97	94	111	99	(	94	-	111	)	7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	103	101	101	101	94	100	(	94	-	103	)	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	103	108	103	103	97	103	(	97	-	108	)	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	110	101	101	96	113	104	(	96	-	113	)	7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	108	110	109	107	119	111	(	107	-	119	)	4
OCDF	104	99	97	96	118	103	(	96	-	118	)	9
3,4,4',5-TeCB	#81	101	103	118	112	108	(	101	-	118	)	7
3,3',4,4'-TeCB	#77	99	108	119	109	106	(	99	-	119	)	7
3,3',4,4',5-PeCB	#126	96	104	112	115	99	(	96	-	115	)	8
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	90	106	113	116	120	(	90	-	120	)	11
2',3,4,4',5-PeCB	#123	90	92	103	103	90	(	90	-	103	)	7
2,3',4,4',5-PeCB	#118	92	90	105	102	92	(	90	-	105	)	7
2,3,4,4',5-PeCB	#114	91	91	103	104	94	(	91	-	104	)	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	96	98	110	111	99	(	96	-	111	)	7
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	117	109	99	107	99	(	99	-	117	)	7
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	98	92	106	103	102	(	92	-	106	)	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	103	93	101	102	105	(	93	-	105	)	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	99	100	104	106	108	(	99	-	108	)	4

表-3 環境大気 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%		
2,3,7,8-TeCDD	95	97	107	101	100	100	(	95	-	107)	5	
1,2,3,7,8-PeCDD	110	97	103	92	105	101	(	92	-	110)	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	90	91	117	91	114	101	(	90	-	117)	14	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	95	112	100	102	110	104	(	95	-	112)	7	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	91	99	94	93	112	98	(	91	-	112)	9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	99	103	108	103	115	106	(	99	-	115)	6	
OCDD	104	103	115	110	115	109	(	103	-	115)	5	
2,3,7,8-TeCDF	97	99	99	98	119	103	(	97	-	119)	9	
1,2,3,7,8-PeCDF	115	100	109	102	113	108	(	100	-	115)	6	
2,3,4,7,8-PeCDF	113	97	109	99	110	106	(	97	-	113)	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	99	105	102	108	103	(	99	-	108)	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	99	97	99	97	106	100	(	97	-	106)	4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	91	91	94	95	114	97	(	91	-	114)	10	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	95	90	98	91	114	98	(	90	-	114)	10	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	101	96	105	100	114	103	(	96	-	114)	7	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	111	114	102	113	100	108	(	100	-	114)	6	
OCDF	98	91	108	101	96	99	(	91	-	108)	7	
3,4,4',5-TeCB	#81	95	95	119	105	102	103	(	95	-	119)	10
3,3',4,4'-TeCB	#77	93	96	100	104	105	100	(	93	-	105)	5
3,3',4,4',5-PeCB	#126	97	104	114	99	104	104	(	97	-	114)	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	105	95	117	90	94	100	(	90	-	117)	11
2',3,4,4',5-PeCB	#123	92	100	92	94	95	94	(	92	-	100)	3
2,3',4,4',5-PeCB	#118	91	102	94	94	93	95	(	91	-	102)	4
2,3,4,4',5-PeCB	#114	96	99	99	95	98	97	(	95	-	99)	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	99	106	93	99	101	100	(	93	-	106)	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	92	97	111	99	92	98	(	92	-	111)	8
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	94	98	100	98	95	97	(	94	-	100)	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	96	92	99	95	98	96	(	92	-	99)	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	96	91	101	98	93	96	(	91	-	101)	4

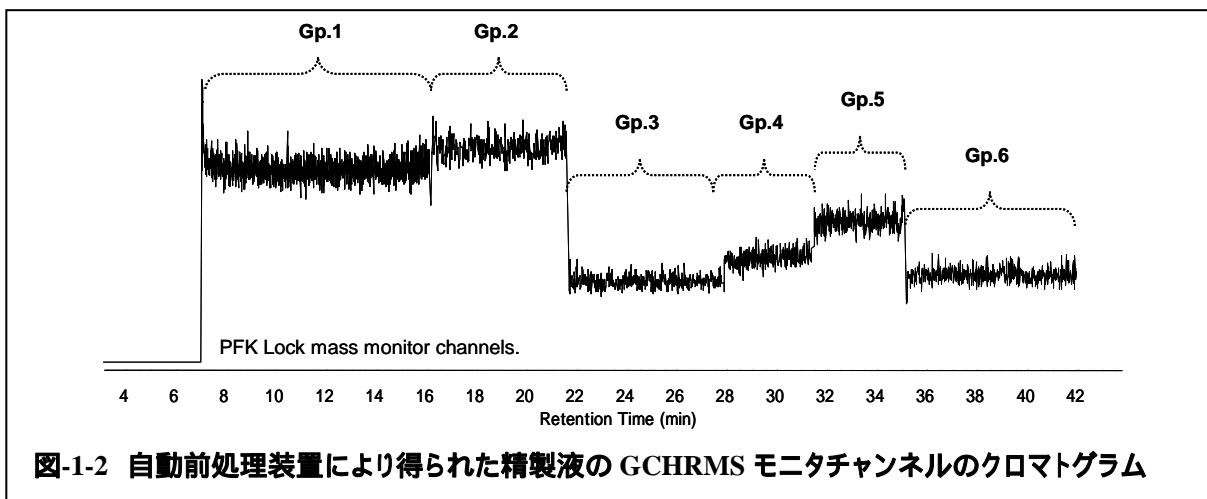
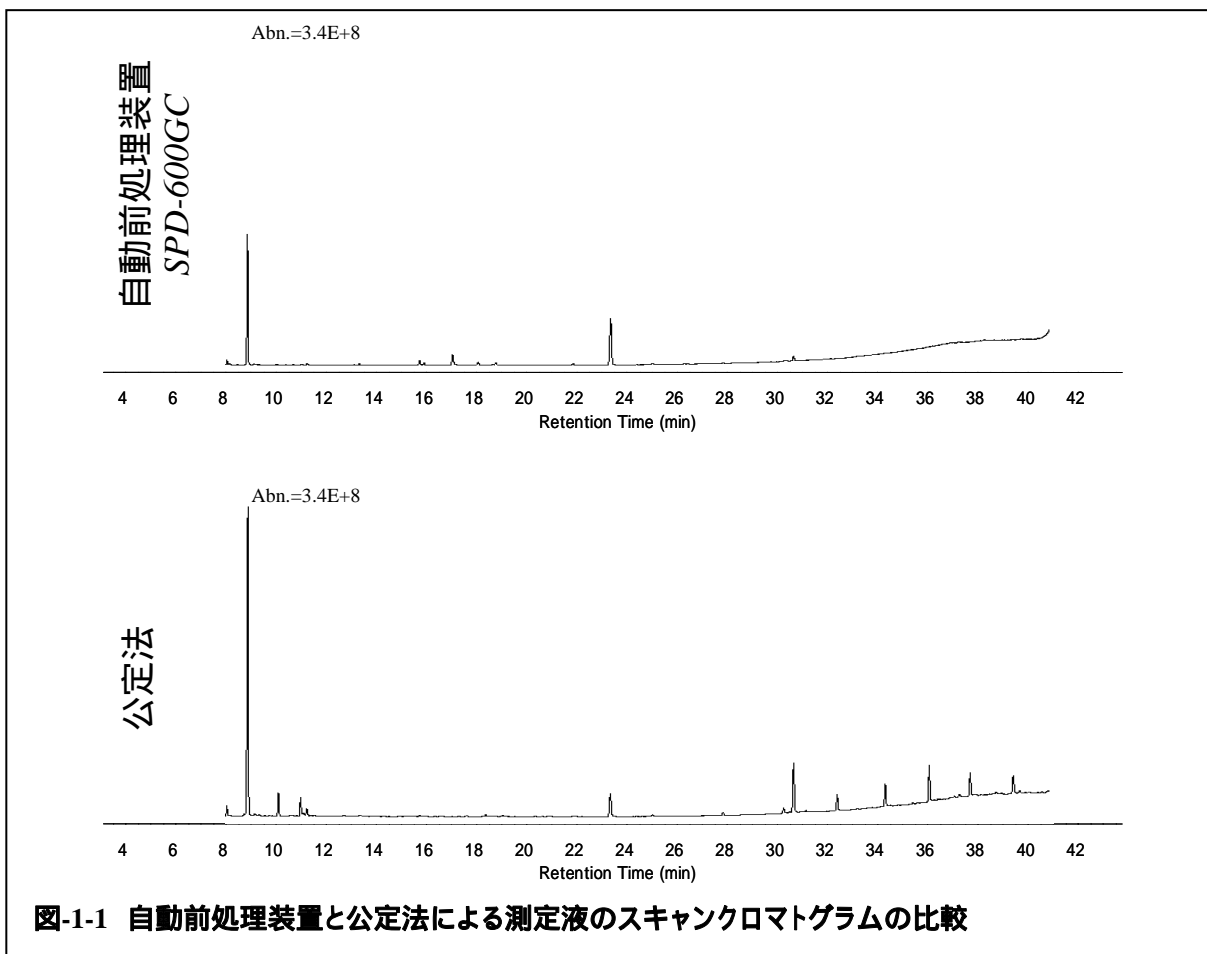
表-4 環境大気 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-5 環境大気 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

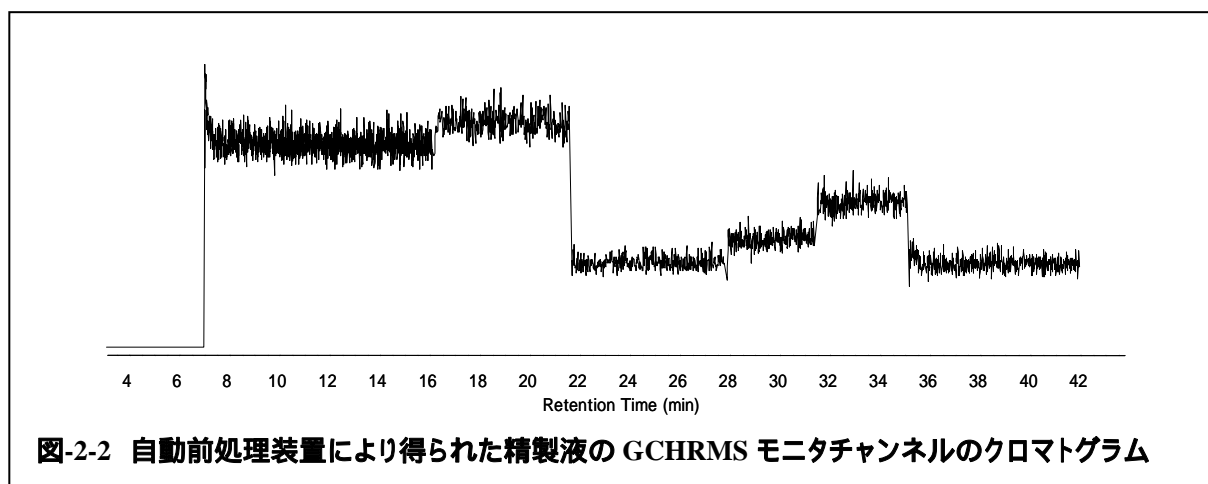
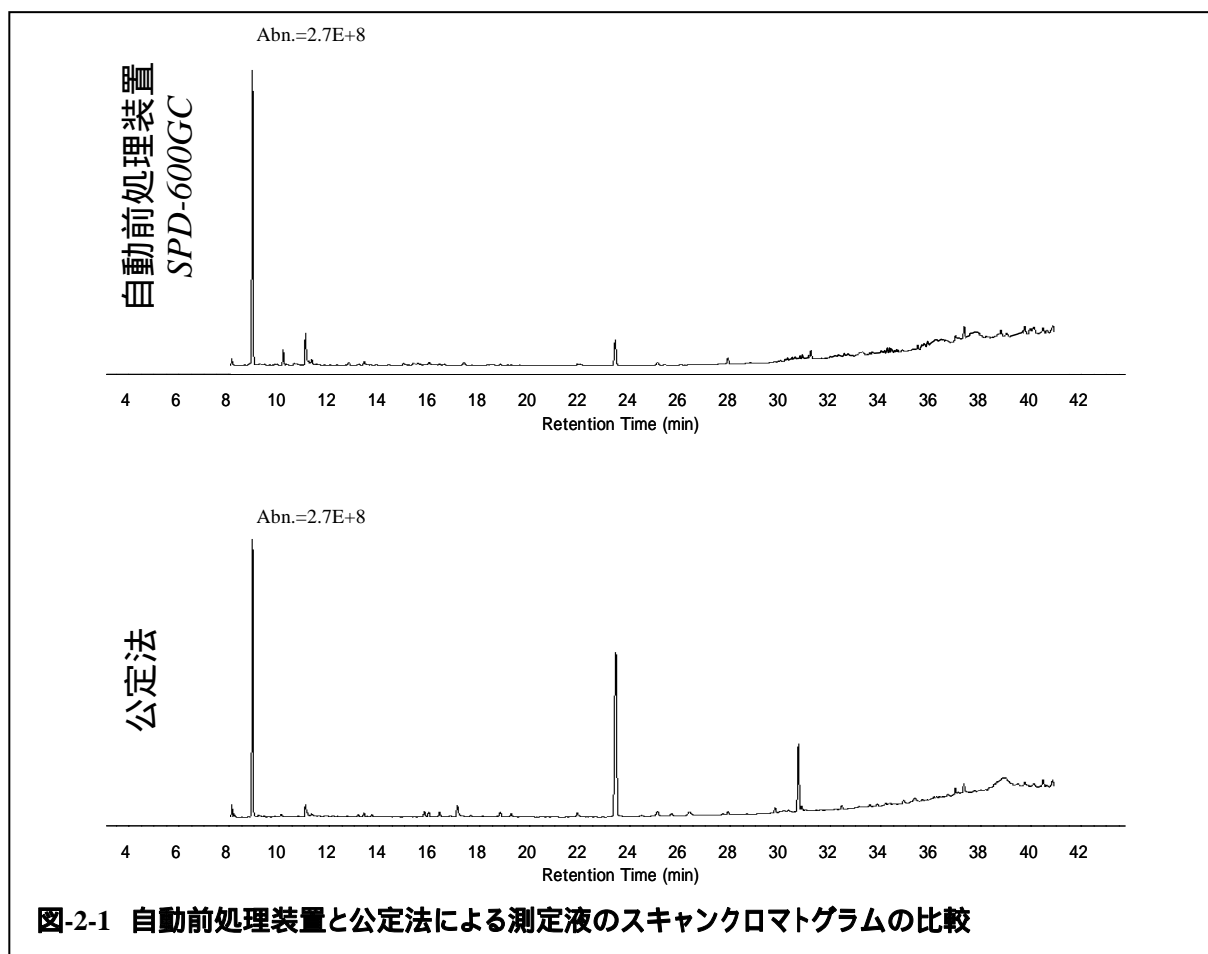
環境大気-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%			
2,3,7,8-TeCDD	105	119	104	100	96	105	(	96	-	119	)	8	
1,2,3,7,8-PeCDD	100	119	109	104	103	107	(	100	-	119	)	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	106	96	103	106	94	101	(	94	-	106	)	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	113	118	99	114	100	109	(	99	-	118	)	8	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	112	111	91	110	104	106	(	91	-	112	)	8	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	98	93	102	93	104	98	(	93	-	104	)	5	
OCDD	102	92	107	100	105	101	(	92	-	107	)	6	
2,3,7,8-TeCDF	102	105	110	98	106	104	(	98	-	110	)	4	
1,2,3,7,8-PeCDF	113	110	116	115	102	111	(	102	-	116	)	5	
2,3,4,7,8-PeCDF	116	112	105	111	104	109	(	104	-	116	)	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	105	109	108	99	101	104	(	99	-	109	)	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	104	103	97	99	101	(	97	-	104	)	3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	95	106	99	90	97	97	(	90	-	106	)	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	105	102	100	100	98	101	(	98	-	105	)	2	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	105	100	108	107	97	103	(	97	-	108	)	4	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	111	98	114	118	105	109	(	98	-	118	)	7	
OCDF	111	93	115	109	95	104	(	93	-	115	)	9	
3,4,4',5-TeCB	#81	113	103	115	116	100	109	(	100	-	116	)	7
3,3',4,4'-TeCB	#77	114	99	116	117	93	108	(	93	-	117	)	10
3,3',4,4',5-PeCB	#126	111	98	99	112	97	104	(	97	-	112	)	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	111	94	104	105	102	103	(	94	-	111	)	6
2',3,4,4',5-PeCB	#123	106	101	94	118	97	103	(	94	-	118	)	9
2,3',4,4',5-PeCB	#118	105	100	95	111	102	102	(	95	-	111	)	6
2,3,4,4',5-PeCB	#114	106	106	99	112	96	104	(	96	-	112	)	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	114	113	102	107	102	108	(	102	-	114	)	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	101	103	95	101	95	99	(	95	-	103	)	4
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	96	95	97	94	103	97	(	94	-	103	)	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	97	96	99	91	100	97	(	91	-	100	)	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	90	91	93	98	93	93	(	90	-	98	)	3

環境大気 A 採取地点の試料(精製効果)

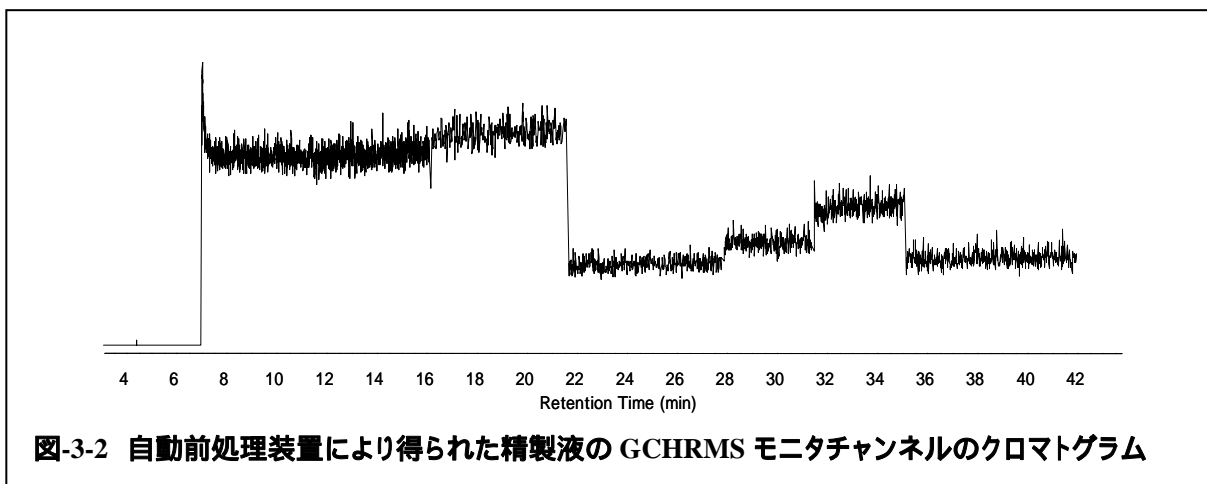
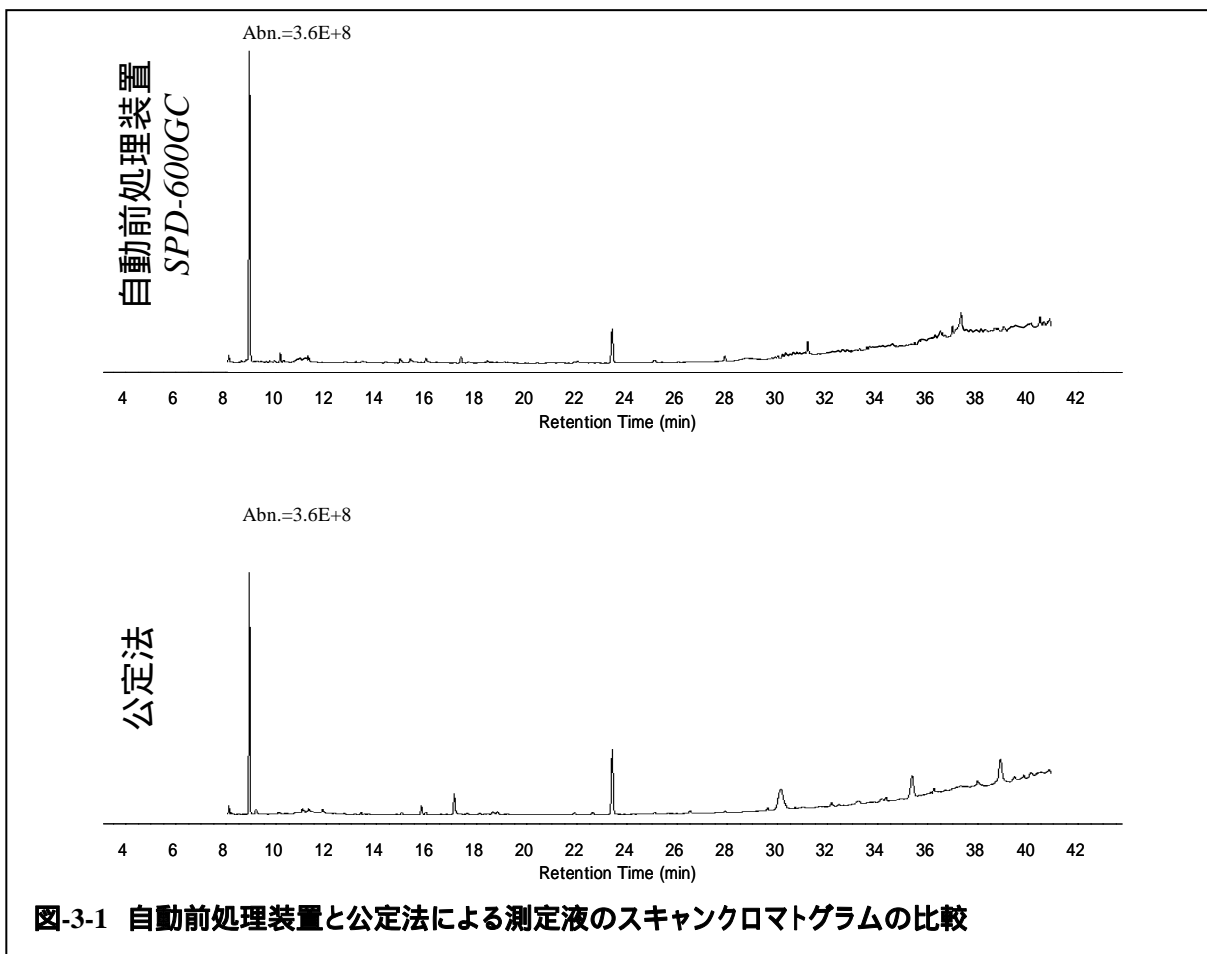




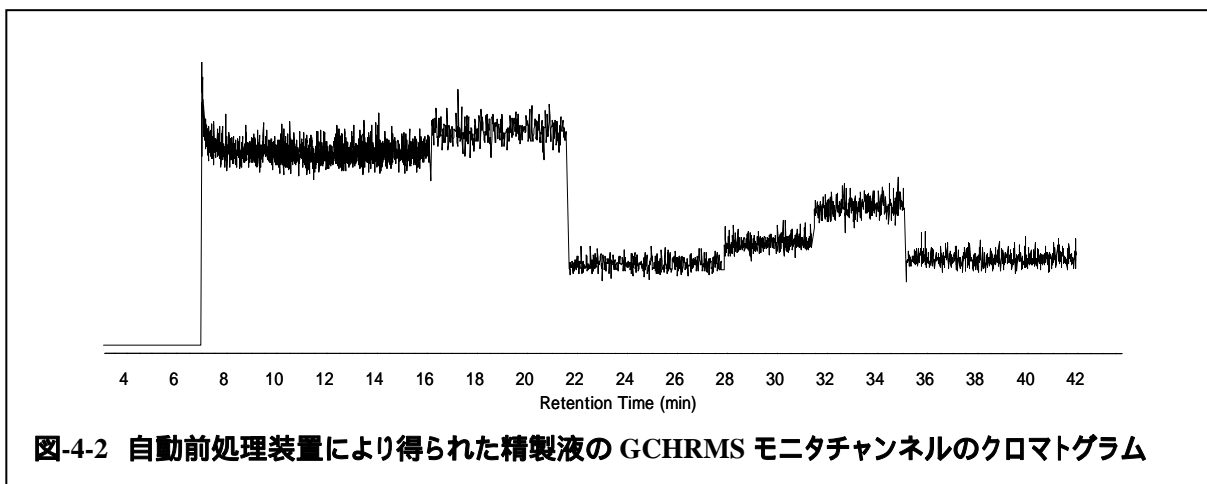
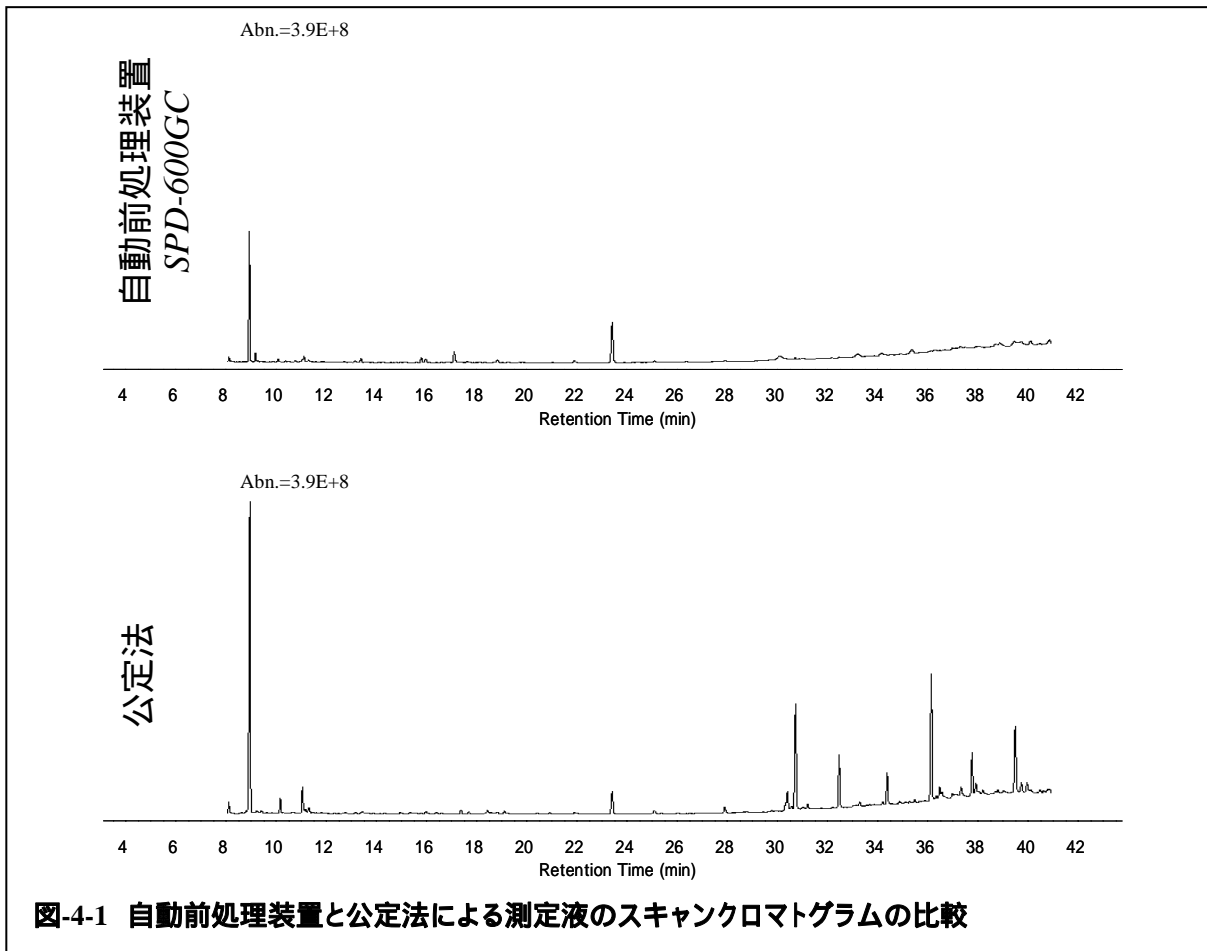
環境大気 B 採取地点の試料(精製効果)



環境大気 C 採取地点の試料(精製効果)



環境大気 D 採取地点の試料(精製効果)



環境大気 E 採取地点の試料(精製効果)

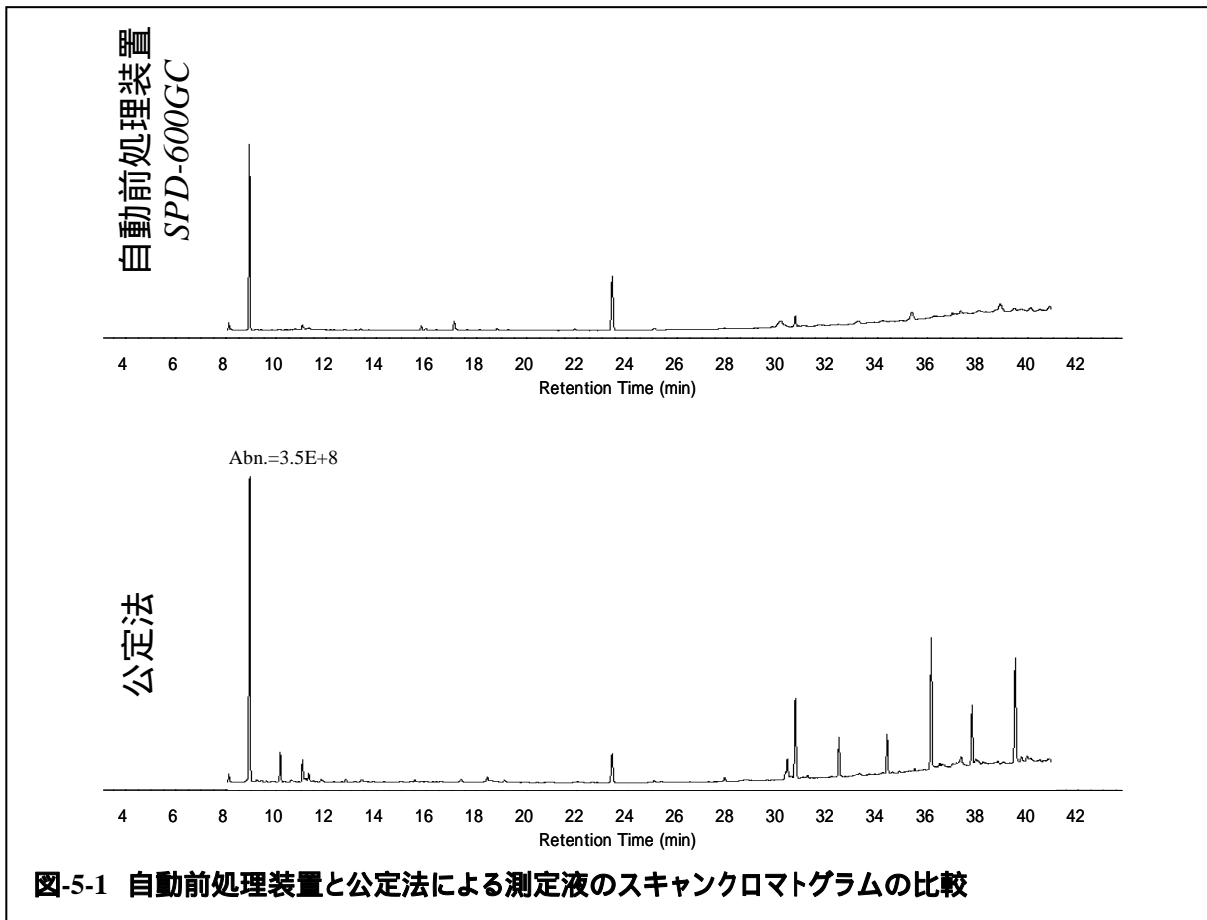


図-5-1 自動前処理装置と公定法による測定液のスキャンクロマトグラムの比較

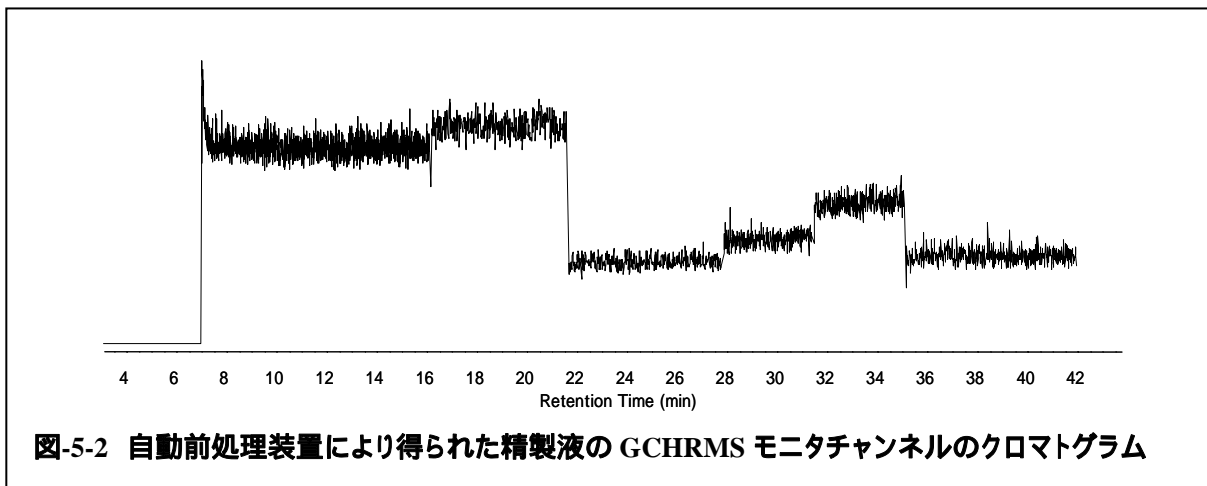


図-5-2 自動前処理装置により得られた精製液の GCHRMS モニタチャンネルのクロマトグラム



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>