



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 土壌試料 ～

### 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

土壌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、シリジンスパイクを添加し、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:

土壌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 土壤 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壤-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%		
2,3,7,8-TeCDD	102	110	113	101	116	109	(	101	-	116	)	6
1,2,3,7,8-PeCDD	107	100	112	94	115	105	(	94	-	115	)	8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	95	109	97	106	103	102	(	95	-	109	)	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	102	111	96	107	109	105	(	96	-	111	)	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	97	111	100	106	110	105	(	97	-	111	)	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	117	95	114	109	113	110	(	95	-	117	)	8
OCDD	95	102	113	101	113	105	(	95	-	113	)	7
2,3,7,8-TeCDF	101	118	118	107	117	112	(	101	-	118	)	7
1,2,3,7,8-PeCDF	116	93	119	91	114	106	(	91	-	119	)	13
2,3,4,7,8-PeCDF	116	94	120	94	117	108	(	94	-	120	)	12
1,2,3,4,7,8-HxCDF	107	101	95	102	95	100	(	95	-	107	)	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	104	98	96	100	96	99	(	96	-	104	)	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	92	100	96	106	96	98	(	92	-	106	)	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	95	106	94	108	94	99	(	94	-	108	)	7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102	110	113	106	113	109	(	102	-	113	)	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	113	101	112	114	112	110	(	101	-	114	)	5
OCDF	93	101	117	91	117	104	(	91	-	117	)	12
3,4,4',5-TeCB	#81	104	94	105	91	105	(	91	-	105	)	7
3,3',4,4'-TeCB	#77	102	100	106	96	106	(	96	-	106	)	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	104	108	94	96	111	(	94	-	111	)	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	118	101	106	113	(	101	-	118	)	7
2',3,4,4',5-PeCB	#123	97	98	102	96	93	(	93	-	102	)	3
2,3',4,4',5-PeCB	#118	99	103	100	92	94	(	92	-	103	)	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	100	101	105	98	107	(	98	-	107	)	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	107	111	92	95	107	(	92	-	111	)	8
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	96	104	96	105	116	(	96	-	116	)	8
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	94	97	94	95	107	(	94	-	107	)	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	98	99	97	96	113	(	96	-	113	)	7
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	93	93	96	94	111	(	93	-	111	)	8

表-2 土壌 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壌-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%			
2,3,7,8-TeCDD	93	104	116	109	115	107	(	93	-	116	)	9	
1,2,3,7,8-PeCDD	107	112	101	97	117	107	(	97	-	117	)	8	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	104	92	93	105	99	98	(	92	-	105	)	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	116	96	91	115	106	105	(	91	-	116	)	11	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	109	98	108	112	107	107	(	98	-	112	)	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	105	102	102	112	104	105	(	102	-	112	)	4	
OCDD	105	93	95	95	92	96	(	92	-	105	)	5	
<hr/>													
2,3,7,8-TeCDF	113	114	118	118	117	116	(	113	-	118	)	2	
1,2,3,7,8-PeCDF	93	96	100	95	104	98	(	93	-	104	)	5	
2,3,4,7,8-PeCDF	91	91	101	96	107	97	(	91	-	107	)	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	95	96	109	104	101	(	95	-	109	)	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	99	106	99	107	105	103	(	99	-	107	)	4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	101	101	108	113	111	107	(	101	-	113	)	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	114	103	114	103	113	110	(	103	-	114	)	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	105	93	94	109	110	102	(	93	-	110	)	8	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109	104	101	113	112	108	(	101	-	113	)	5	
OCDF	115	102	98	94	99	102	(	94	-	115	)	8	
<hr/>													
3,4,4',5-TeCB	#81	102	99	93	96	103	98	(	93	-	103	)	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	94	95	104	114	97	101	(	94	-	114	)	8
3,3',4,4',5-PeCB	#126	101	114	108	101	95	104	(	95	-	114	)	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	118	113	111	90	94	105	(	90	-	118	)	12
<hr/>													
2',3,4,4',5-PeCB	#123	94	109	115	97	94	102	(	94	-	115	)	10
2,3',4,4',5-PeCB	#118	96	112	119	96	90	102	(	90	-	119	)	12
2,3,4,4',5-PeCB	#114	93	107	114	92	95	100	(	92	-	114	)	10
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	98	112	117	99	98	105	(	98	-	117	)	9
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	90	95	98	112	105	100	(	90	-	112	)	9
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	94	106	107	97	93	99	(	93	-	107	)	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	97	106	108	98	94	100	(	94	-	108	)	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	101	113	102	94	96	101	(	94	-	113	)	8

表-3 土壤 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壤-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%			
2,3,7,8-TeCDD	103	102	93	113	99	102	(	93	-	113	)	7	
1,2,3,7,8-PeCDD	99	101	90	110	97	99	(	90	-	110	)	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	111	107	101	118	113	110	(	101	-	118	)	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	106	97	94	110	104	102	(	94	-	110	)	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	119	108	110	115	119	114	(	108	-	119	)	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	113	110	96	111	116	109	(	96	-	116	)	7	
OCDD	103	92	93	105	101	99	(	92	-	105	)	6	
2,3,7,8-TeCDF	98	97	100	100	91	97	(	91	-	100	)	4	
1,2,3,7,8-PeCDF	95	94	95	97	92	95	(	92	-	97	)	2	
2,3,4,7,8-PeCDF	97	94	94	94	90	94	(	90	-	97	)	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	97	90	102	95	98	(	90	-	103	)	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	107	102	95	108	102	103	(	95	-	108	)	5	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	108	109	98	107	107	106	(	98	-	109	)	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	107	103	96	102	104	102	(	96	-	107	)	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	97	103	90	99	95	97	(	90	-	103	)	5	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	108	97	98	117	102	104	(	97	-	117	)	8	
OCDF	101	102	106	101	116	105	(	101	-	116	)	6	
3,4,4',5-TeCB	#81	101	96	90	108	91	97	(	90	-	108	)	8
3,3',4,4'-TeCB	#77	103	97	92	113	93	100	(	92	-	113	)	9
3,3',4,4',5-PeCB	#126	114	107	106	102	108	107	(	102	-	114	)	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	102	97	96	112	99	101	(	96	-	112	)	6
2',3,4,4',5-PeCB	#123	97	94	91	119	93	99	(	91	-	119	)	12
2,3',4,4',5-PeCB	#118	99	93	93	118	95	100	(	93	-	118	)	11
2,3,4,4',5-PeCB	#114	99	93	95	118	94	100	(	93	-	118	)	11
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	106	94	91	117	100	102	(	91	-	117	)	10
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	101	92	95	111	93	98	(	92	-	111	)	8
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	93	91	93	107	91	95	(	91	-	107	)	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	92	89	94	101	91	94	(	89	-	101	)	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	90	96	110	90	96	(	90	-	110	)	8

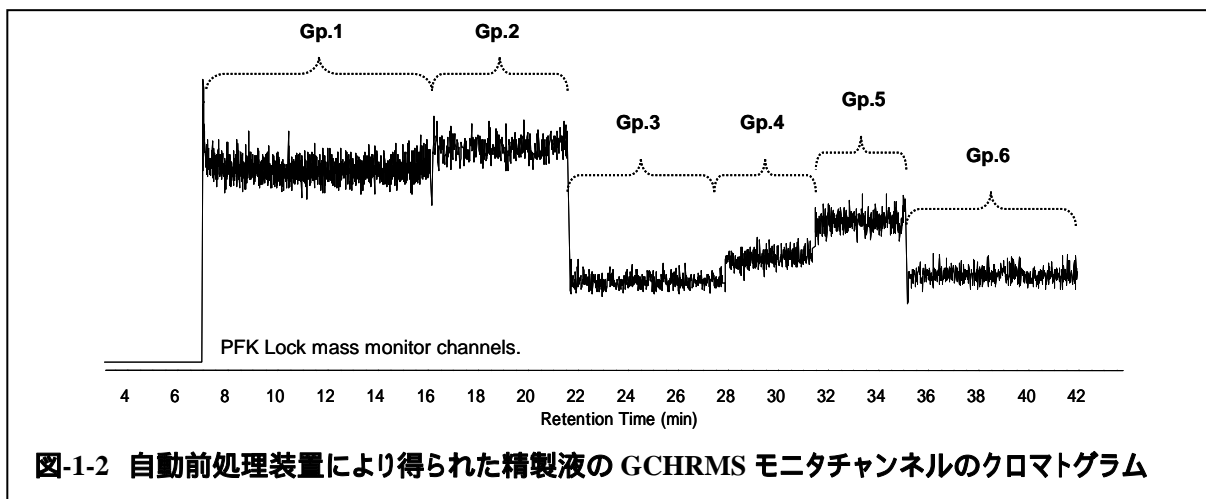
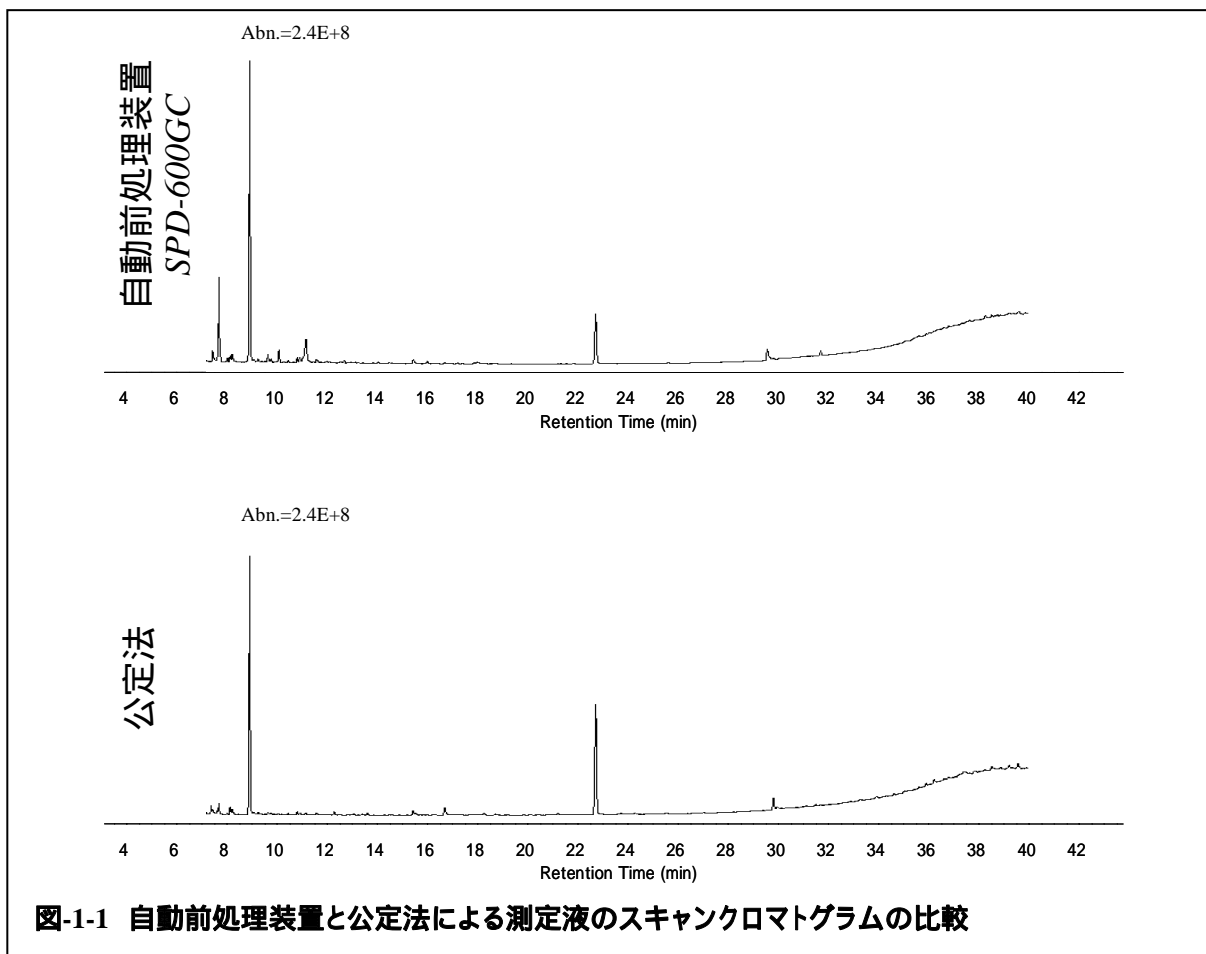
表-4 土壌 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-5 土壤 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

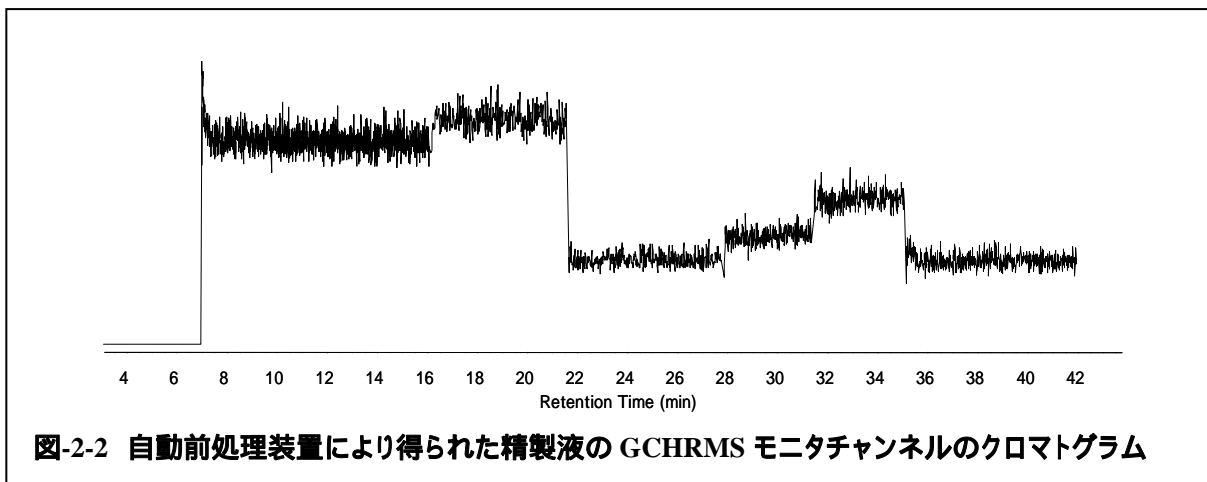
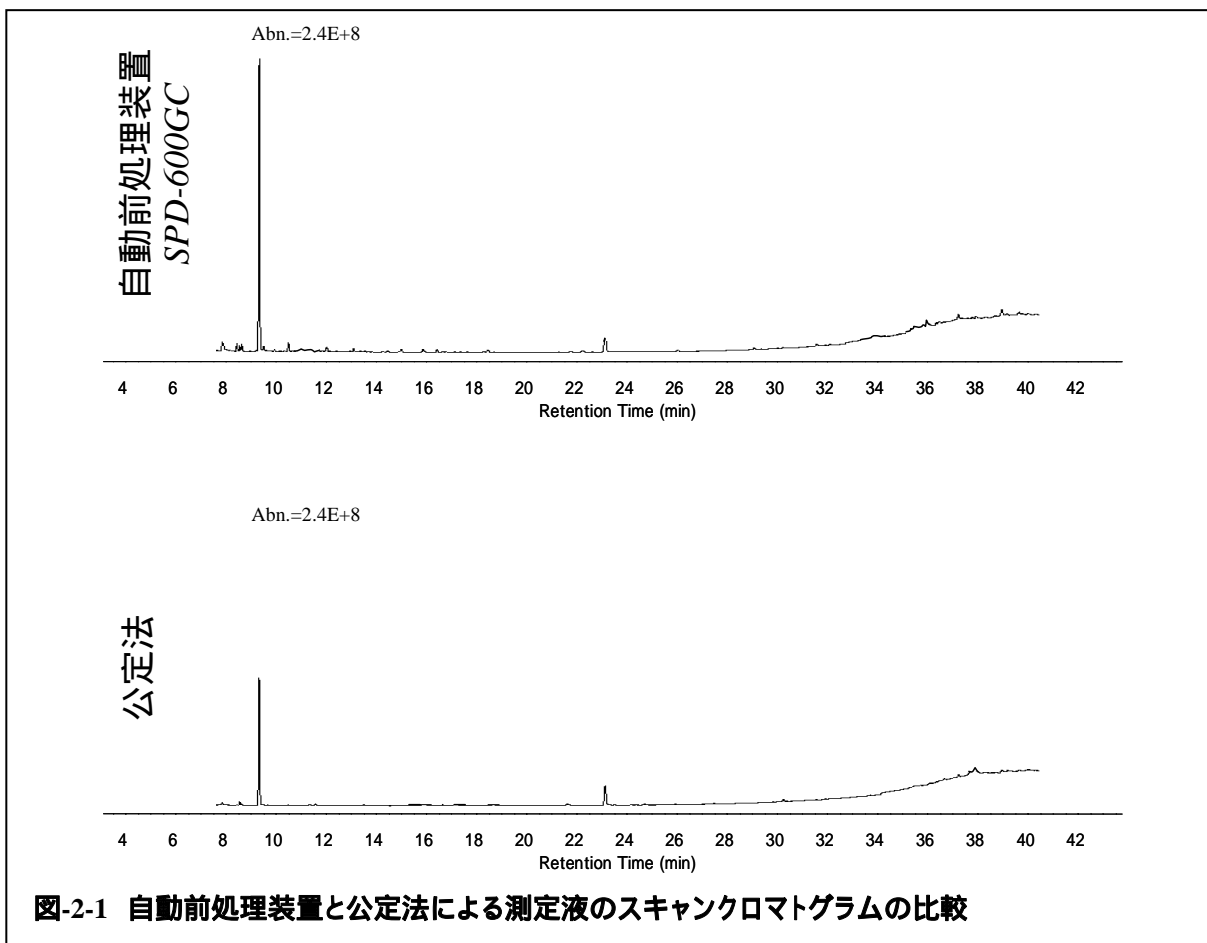
土壤-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	113	100	99	91	96	100	( 91	-	113 )	8	
1,2,3,7,8-PeCDD	91	107	97	91	91	95	( 91	-	107 )	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	111	98	109	119	116	111	( 98	-	119 )	7	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	98	90	100	115	112	103	( 90	-	115 )	10	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	113	103	110	104	110	108	( 103	-	113 )	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	115	111	107	107	110	110	( 107	-	115 )	3	
OCDD	96	97	96	101	99	98	( 96	-	101 )	2	
2,3,7,8-TeCDF	111	112	109	109	117	112	( 109	-	117 )	3	
1,2,3,7,8-PeCDF	93	94	96	93	94	94	( 93	-	96 )	1	
2,3,4,7,8-PeCDF	91	90	90	93	92	91	( 90	-	93 )	1	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	108	103	111	118	113	110	( 103	-	118 )	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	110	107	110	112	119	112	( 107	-	119 )	4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	110	102	103	112	110	107	( 102	-	112 )	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	106	101	103	111	108	106	( 101	-	111 )	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	105	109	109	114	110	109	( 105	-	114 )	3	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	104	105	103	112	108	106	( 103	-	112 )	4	
OCDF	104	98	103	113	110	106	( 98	-	113 )	6	
3,4,4',5-TeCB	#81	100	107	98	98	109	102	( 98	-	109 )	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	104	108	107	99	118	107	( 99	-	118 )	6
3,3',4,4',5-PeCB	#126	91	117	91	96	91	97	( 91	-	117 )	12
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	95	119	90	93	92	98	( 90	-	119 )	12
2',3,4,4',5-PeCB	#123	93	113	93	107	91	99	( 91	-	113 )	10
2,3',4,4',5-PeCB	#118	92	112	99	95	93	98	( 92	-	112 )	8
2,3,4,4',5-PeCB	#114	91	108	95	99	96	98	( 91	-	108 )	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	94	101	90	103	96	97	( 90	-	103 )	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	107	116	110	93	110	107	( 93	-	116 )	8
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	90	112	96	98	91	97	( 90	-	112 )	9
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	91	114	90	91	90	95	( 90	-	114 )	11
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	103	115	93	95	90	100	( 90	-	115 )	10

土壤 A 採取地点の試料(精製効果)

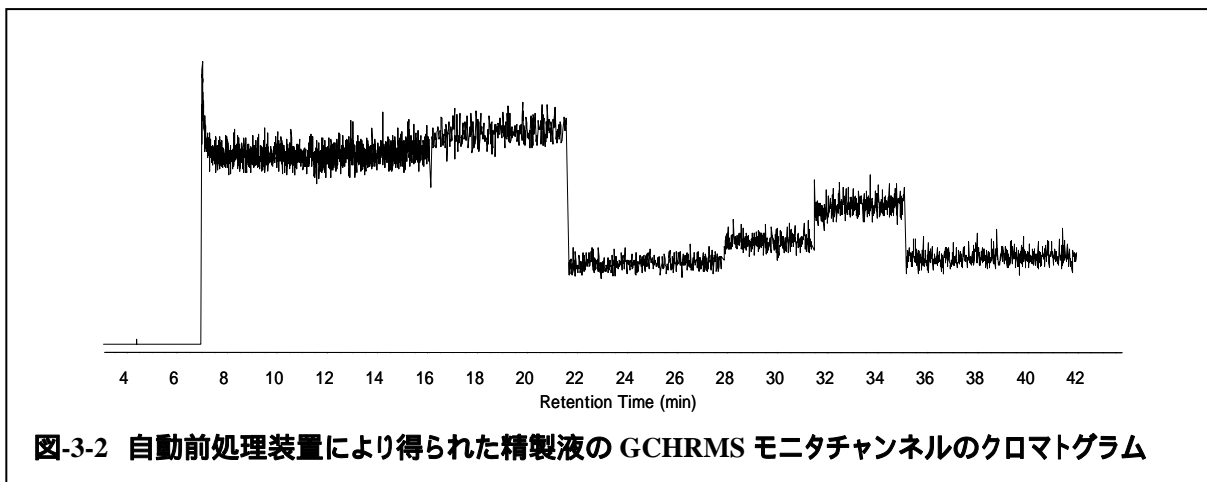
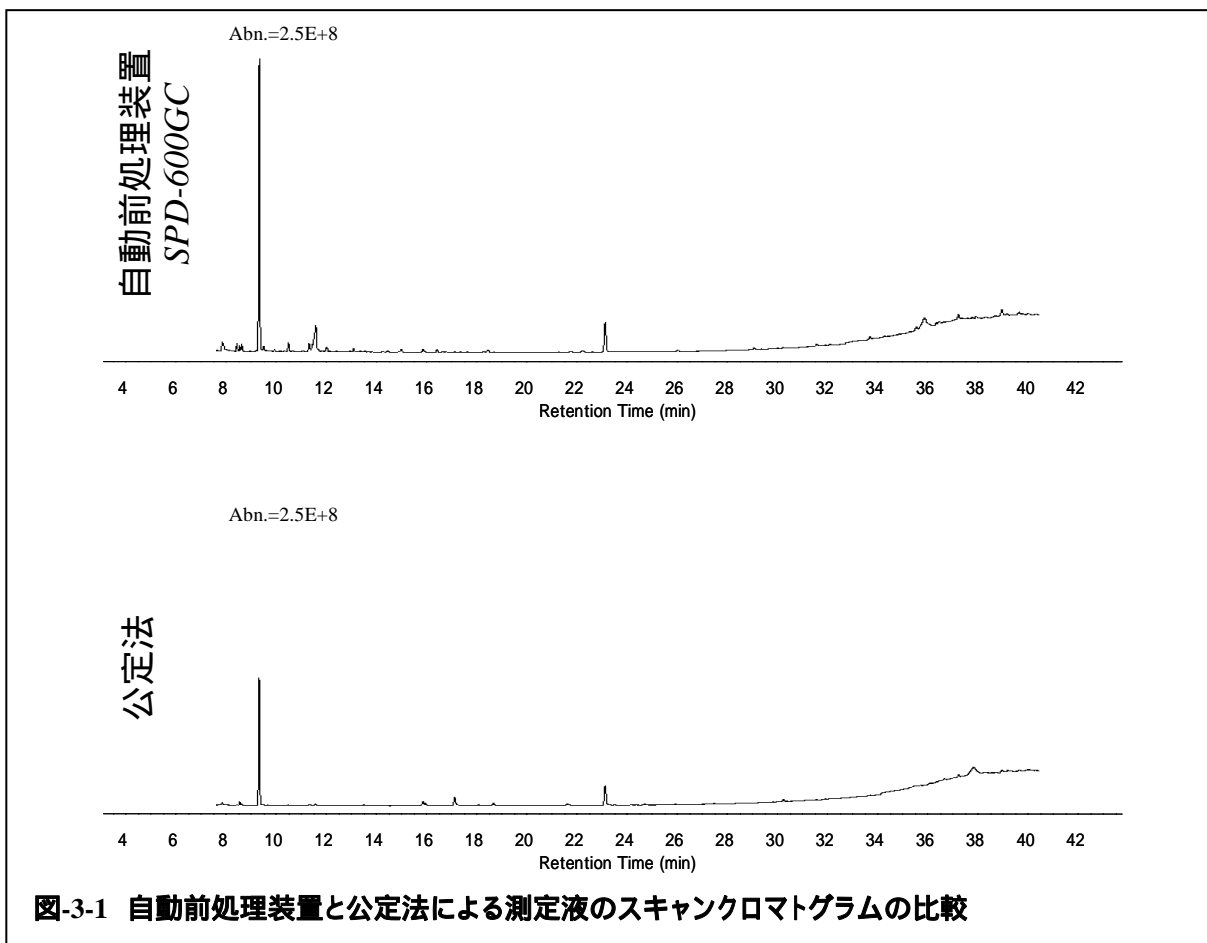




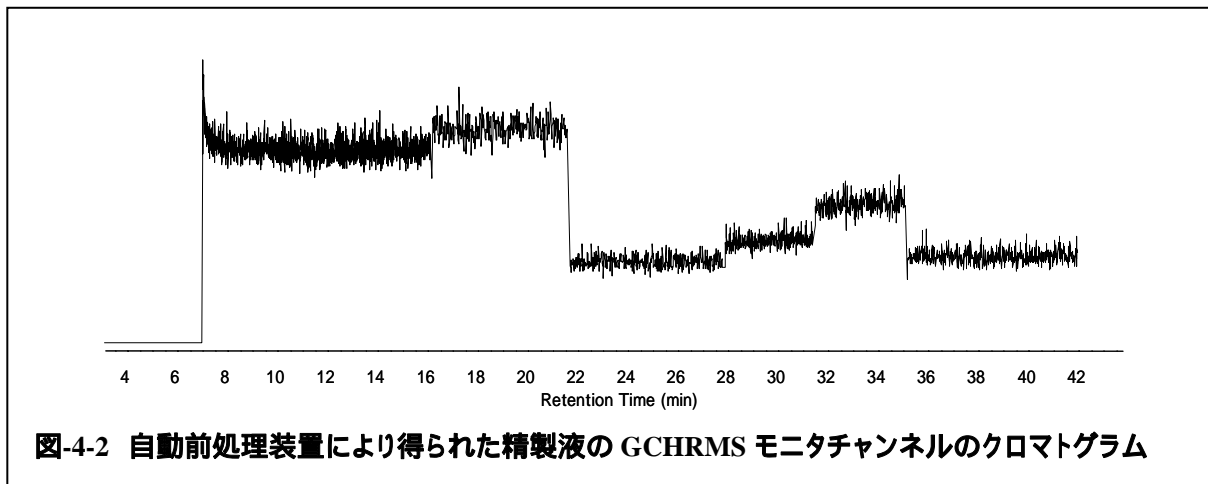
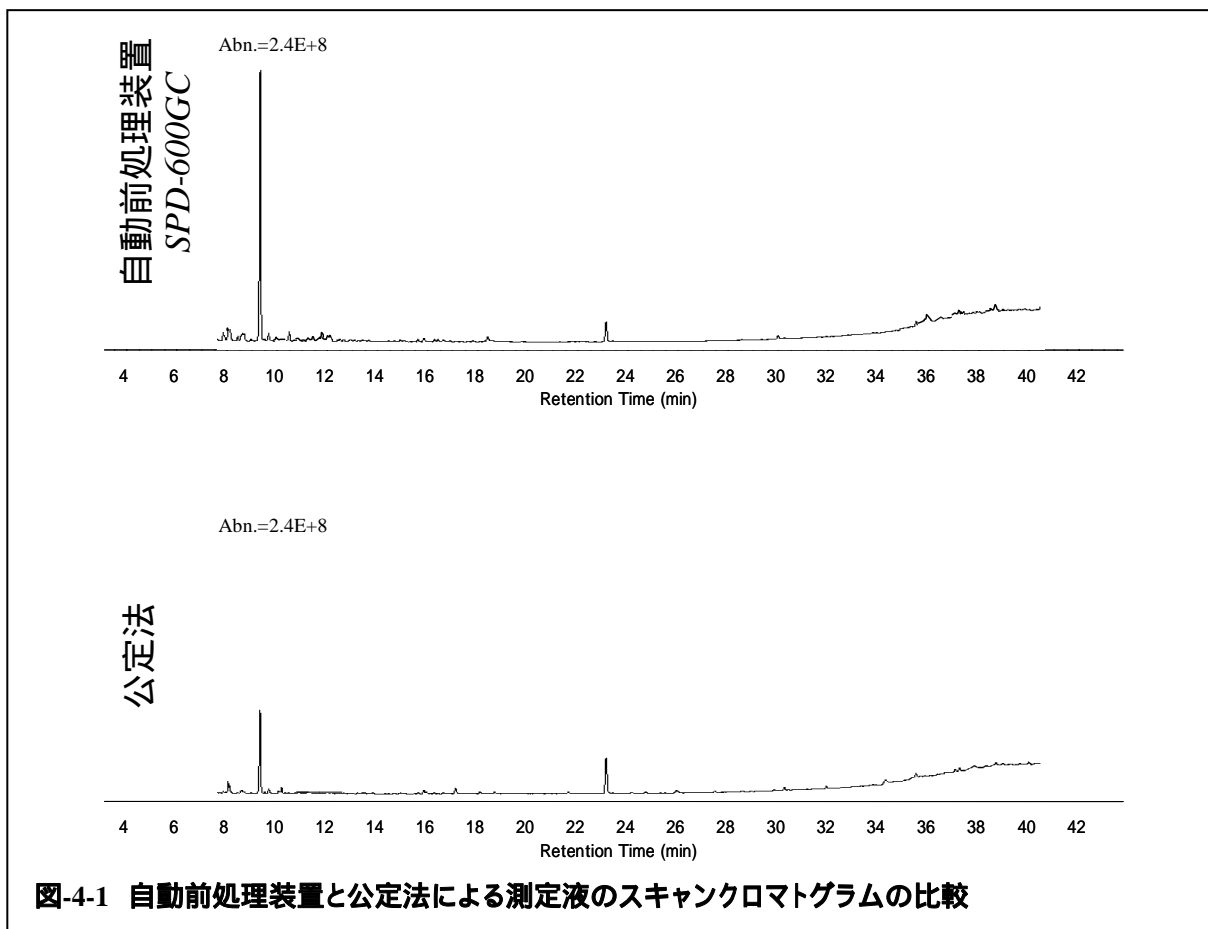
土壤 B 採取地点の試料 (精製効果)



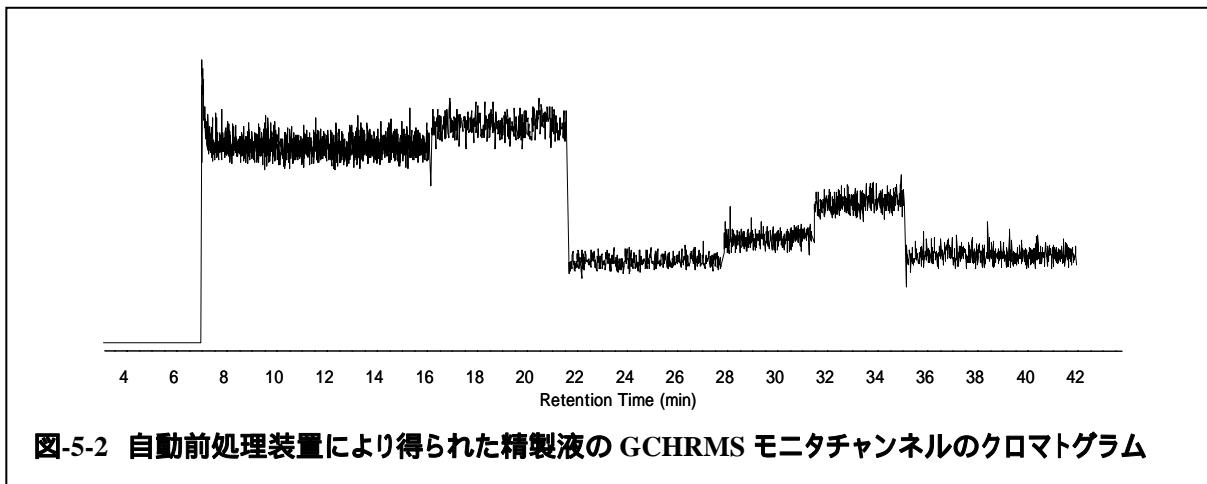
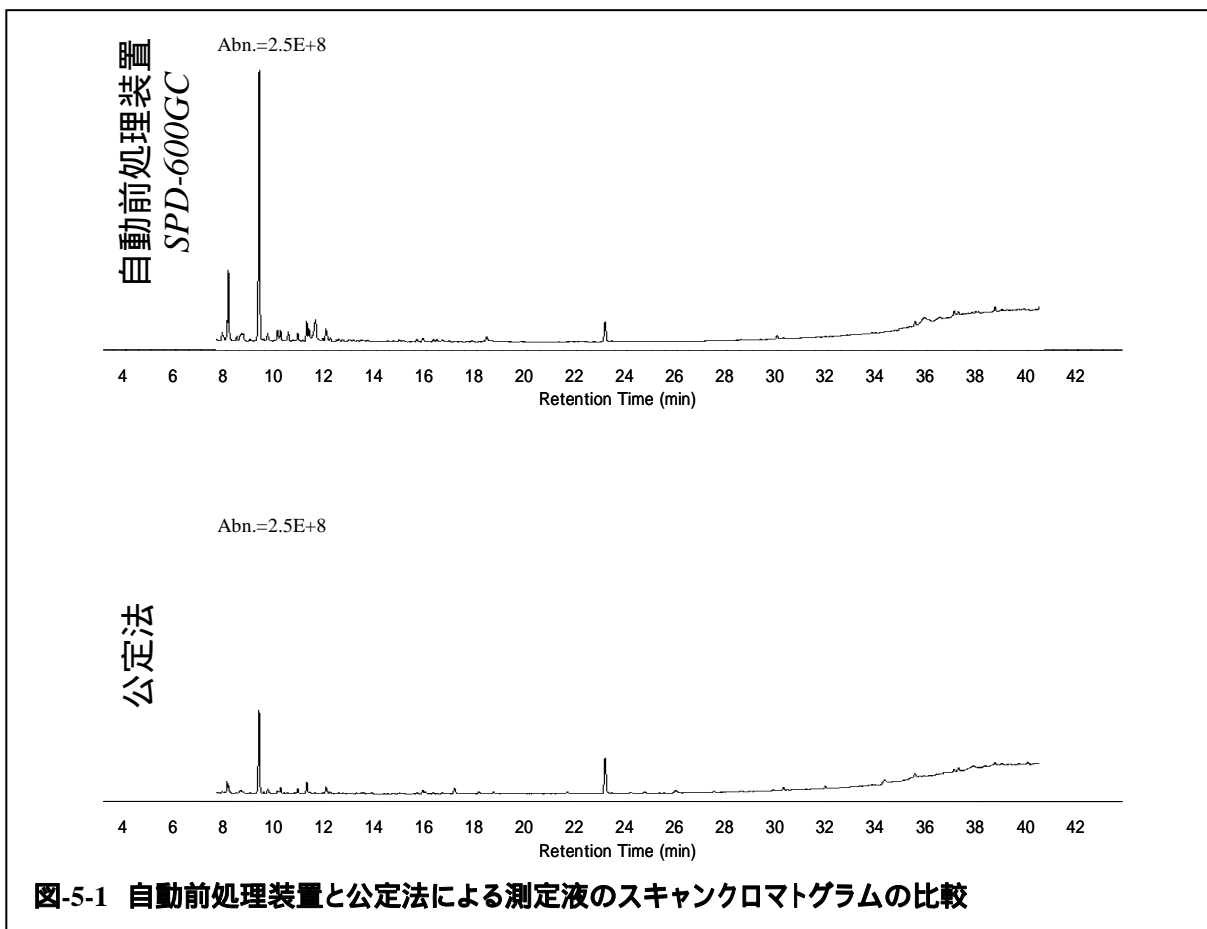
土壤 C 採取地点の試料(精製効果)



土壤 D 採取地点の試料(精製効果)



土壤 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>