



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 底質試料 ～

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。

- 対象とするダイオキシン類の回収率が 90 % 以上である。
- 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。

- 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

底質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:

底質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 底質 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 底質 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%		
2,3,7,8-TeCDD	93	109	93	91	99	97	(91	-	109)	7
1,2,3,7,8-PeCDD	107	97	90	102	97	98	(90	-	107)	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	104	105	101	120	109	108	(101	-	120)	7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	116	115	94	108	100	107	(94	-	116)	9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	106	112	110	99	110	107	(99	-	112)	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	105	112	96	100	107	104	(96	-	112)	6
OCDD	105	95	93	100	96	98	(93	-	105)	5
2,3,7,8-TeCDF	113	118	100	106	109	109	(100	-	118)	6
1,2,3,7,8-PeCDF	93	95	95	102	96	96	(93	-	102)	4
2,3,4,7,8-PeCDF	91	96	94	100	90	94	(90	-	100)	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	109	90	114	111	105	(90	-	114)	9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	99	107	95	109	110	104	(95	-	110)	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	113	98	97	103	102	(97	-	113)	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	114	103	96	93	103	102	(93	-	114)	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	105	109	90	107	109	104	(90	-	109)	8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109	113	98	101	103	105	(98	-	113)	6
OCDF	104	94	106	94	103	100	(94	-	106)	6
3,4,4',5-TeCB	#81	102	96	90	95	98	(90	-	102)	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	94	114	92	93	107	(92	-	114)	10
3,3',4,4',5-PeCB	#126	101	101	106	94	91	(91	-	106)	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	118	90	96	106	90	(90	-	118)	12
2',3,4,4',5-PeCB	#123	94	97	91	103	93	(91	-	103)	5
2,3',4,4',5-PeCB	#118	96	96	93	93	99	(93	-	99)	2
2,3,4,4',5-PeCB	#114	93	92	95	115	95	(92	-	115)	10
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	98	99	91	97	90	(90	-	99)	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	90	112	95	92	110	(90	-	112)	11
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	94	97	93	97	96	(93	-	97)	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	97	98	94	95	90	(90	-	98)	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	101	94	96	99	93	(93	-	101)	3

表-3 底質 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%			
2,3,7,8-TeCDD	100	98	96	98	96	98	(96	-	100)	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	90	103	116	90	118	103	(90	-	118)	13	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	112	103	95	107	100	104	(95	-	112)	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	115	105	99	110	102	106	(99	-	115)	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	108	103	92	107	103	103	(92	-	108)	6	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	113	94	90	101	99	99	(90	-	113)	9	
OCDD	99	90	99	90	104	96	(90	-	104)	6	
2,3,7,8-TeCDF	118	94	94	109	91	101	(91	-	118)	12	
1,2,3,7,8-PeCDF	96	99	101	94	97	98	(94	-	101)	3	
2,3,4,7,8-PeCDF	90	98	106	97	104	99	(90	-	106)	6	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	102	96	93	104	93	98	(93	-	104)	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	98	97	96	101	92	97	(92	-	101)	4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	114	98	94	112	113	106	(94	-	114)	9	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	108	100	98	108	106	104	(98	-	108)	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	109	101	103	106	93	102	(93	-	109)	6	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109	94	96	96	100	99	(94	-	109)	6	
OCDF	104	90	91	102	93	96	(90	-	104)	7	
3,4,4',5-TeCB	#81	93	96	93	96	104	96	(93	-	104)	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	90	98	99	99	117	101	(90	-	117)	10
3,3',4,4',5-PeCB	#126	104	111	98	104	90	101	(90	-	111)	8
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	99	97	111	103	113	105	(97	-	113)	7
2',3,4,4',5-PeCB	#123	97	102	95	106	101	100	(95	-	106)	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	99	101	101	109	92	101	(92	-	109)	6
2,3,4,4',5-PeCB	#114	104	103	92	107	102	102	(92	-	107)	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	119	116	104	117	90	109	(90	-	119)	11
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	106	112	92	99	94	101	(92	-	112)	8
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	96	98	93	94	94	95	(93	-	98)	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	97	101	91	95	93	95	(91	-	101)	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	100	110	97	95	99	(95	-	110)	6

表-4 底質 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-D	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%			
2,3,7,8-TeCDD	96	106	96	93	106	99	(93	-	106)	6	
1,2,3,7,8-PeCDD	99	100	98	103	92	98	(92	-	103)	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	95	104	99	97	112	102	(95	-	112)	7	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	102	108	91	104	101	(91	-	108)	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	91	109	110	94	115	104	(91	-	115)	10	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	102	92	107	104	111	103	(92	-	111)	7	
OCDD	97	102	103	96	101	100	(96	-	103)	3	

2,3,7,8-TeCDF	102	105	103	104	103	103	(102	-	105)	1	
1,2,3,7,8-PeCDF	107	102	96	106	93	101	(93	-	107)	6	
2,3,4,7,8-PeCDF	104	104	97	102	90	99	(90	-	104)	6	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	107	107	103	106	101	105	(101	-	107)	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	104	97	104	107	90	100	(90	-	107)	7	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	92	109	99	107	98	101	(92	-	109)	7	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	95	112	99	100	107	103	(95	-	112)	7	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	97	100	100	103	99	100	(97	-	103)	2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	94	101	97	97	93	97	(93	-	101)	3	
OCDF	96	105	111	90	97	100	(90	-	111)	8	

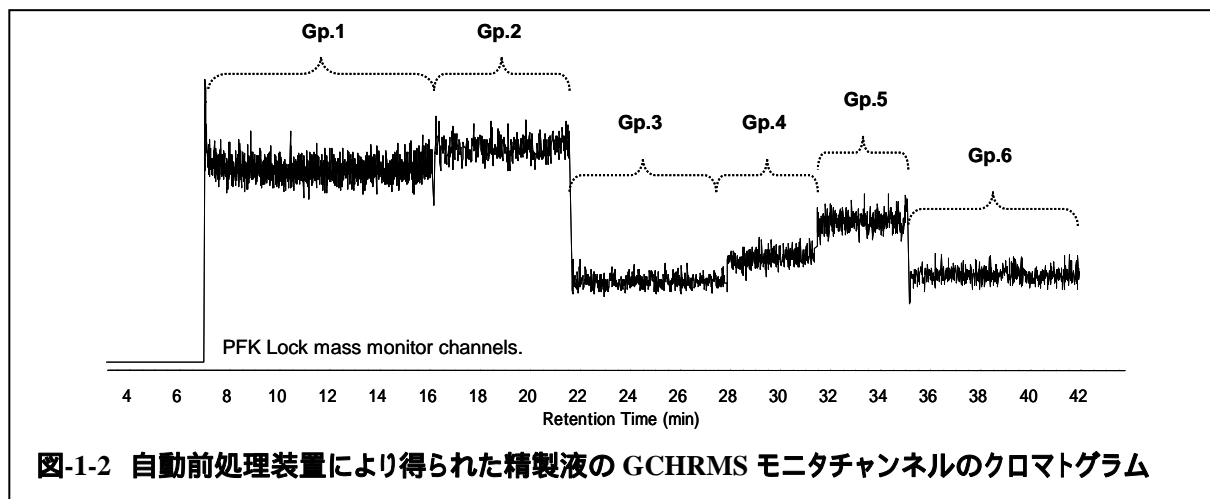
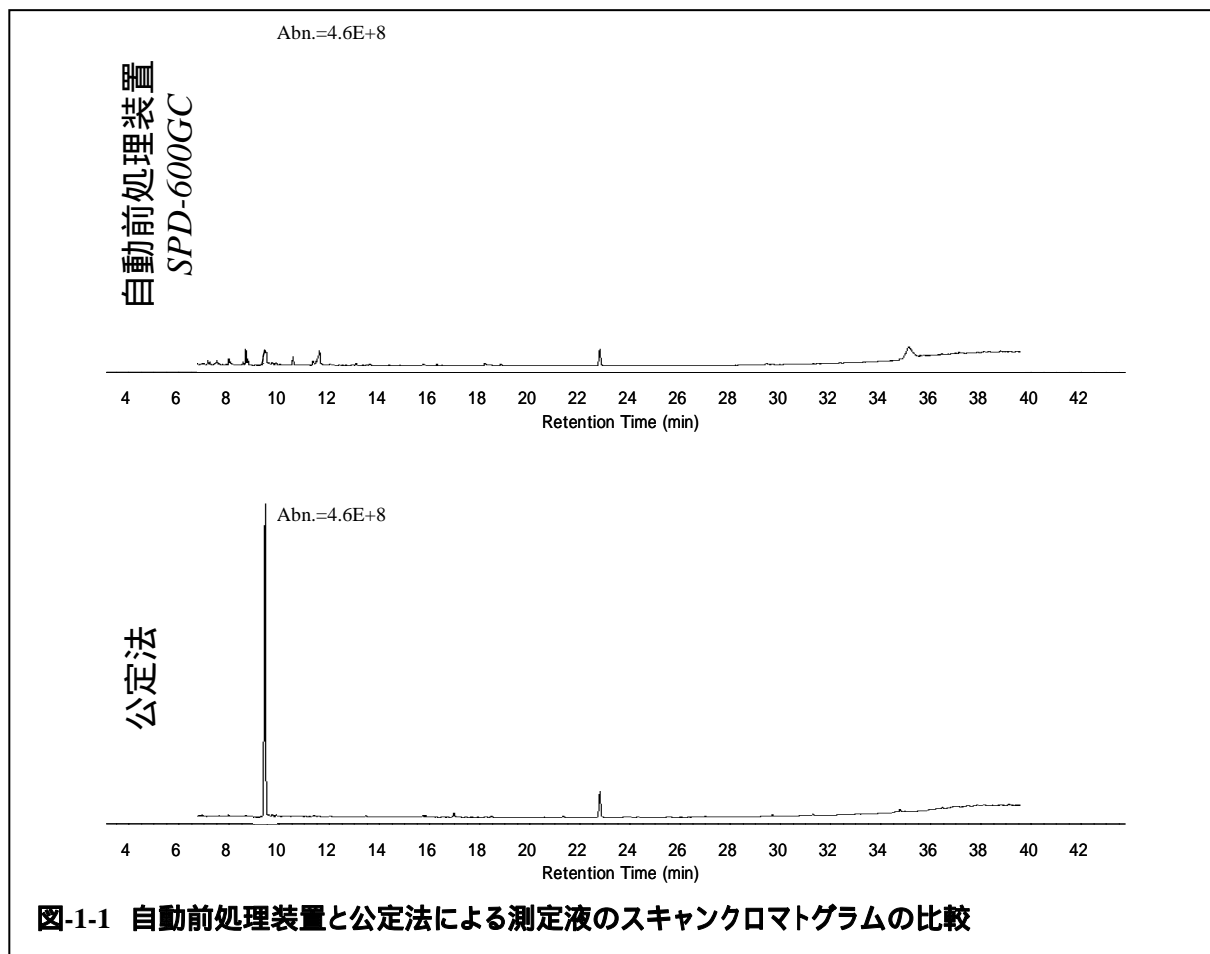
3,4,4',5-TeCB	#81	104	101	90	93	104	98	(90	-	104)	6
3,3',4,4'-TeCB	#77	104	99	92	95	104	99	(92	-	104)	5
3,3',4,4',5-PeCB	#126	96	98	102	110	104	102	(96	-	110)	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	94	99	97	102	108	100	(94	-	108)	5

2',3,4,4',5-PeCB	#123	90	92	94	97	100	95	(90	-	100)	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	91	93	97	105	99	97	(91	-	105)	6
2,3,4,4',5-PeCB	#114	91	92	91	94	97	93	(91	-	97)	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	96	95	99	105	107	101	(95	-	107)	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	108	97	94	101	93	99	(93	-	108)	6
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	92	96	94	99	90	94	(90	-	99)	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	91	91	94	102	91	94	(91	-	102)	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	93	90	98	91	94	(90	-	98)	3

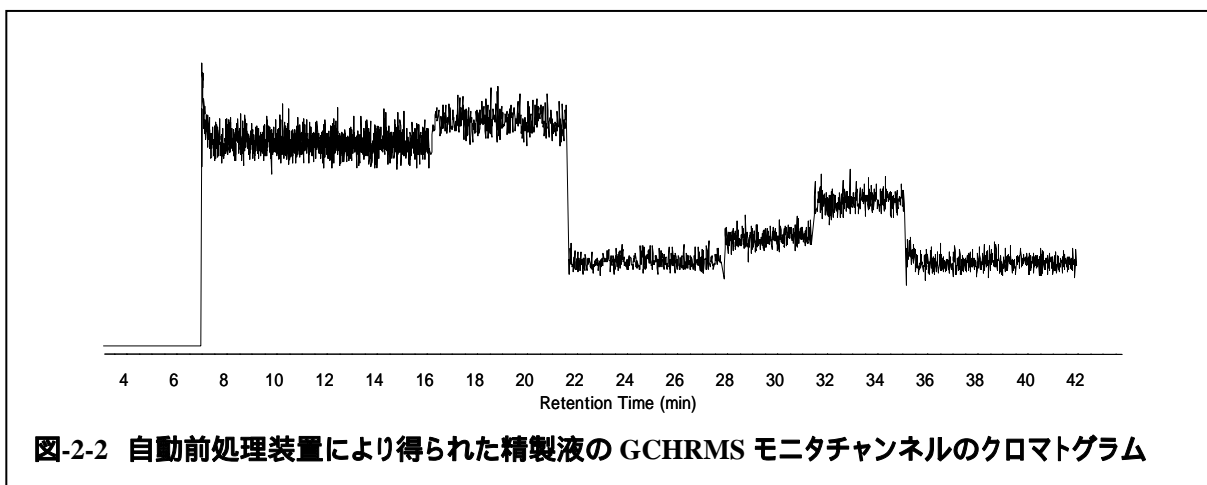
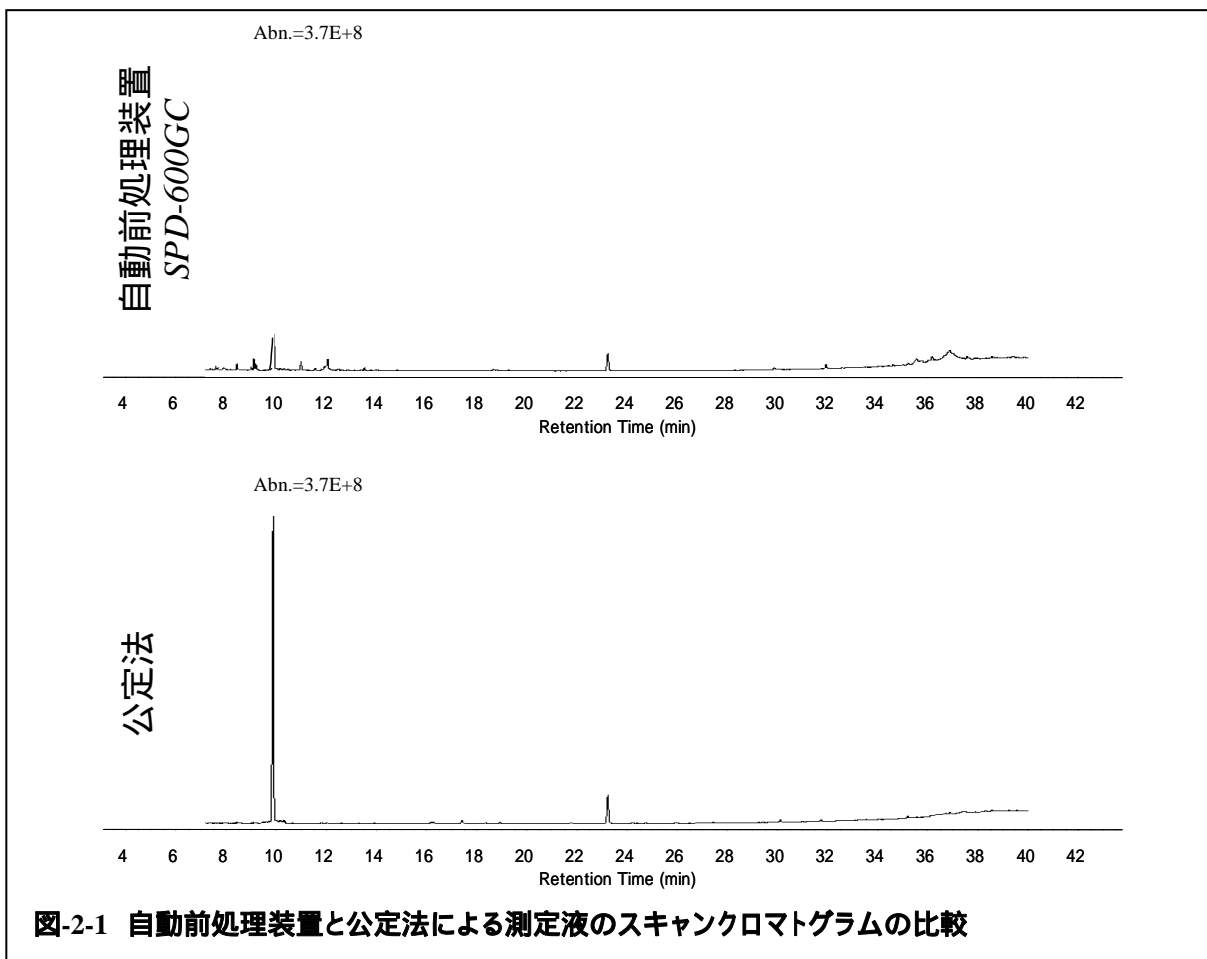
表-5 底質 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

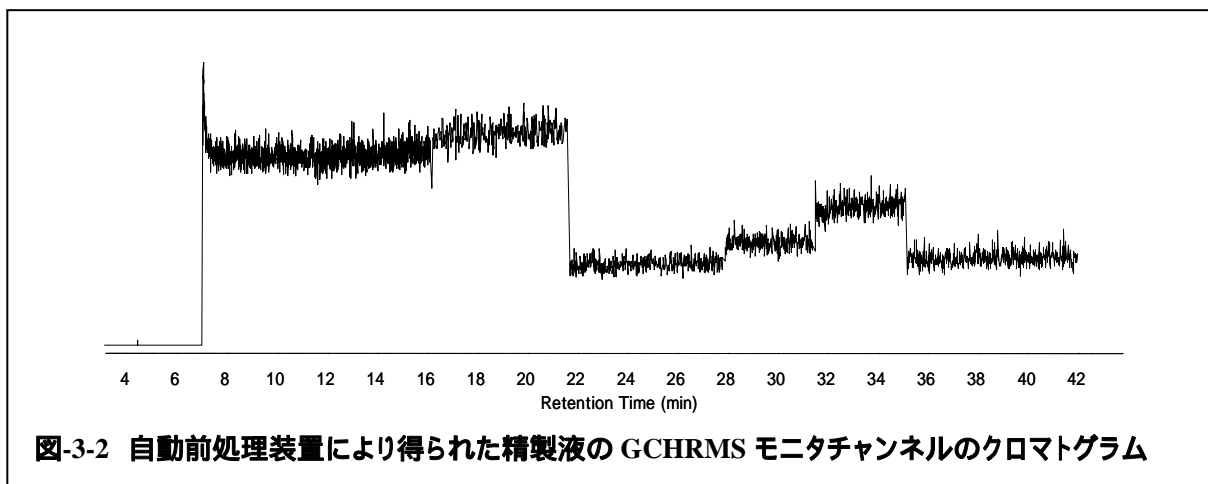
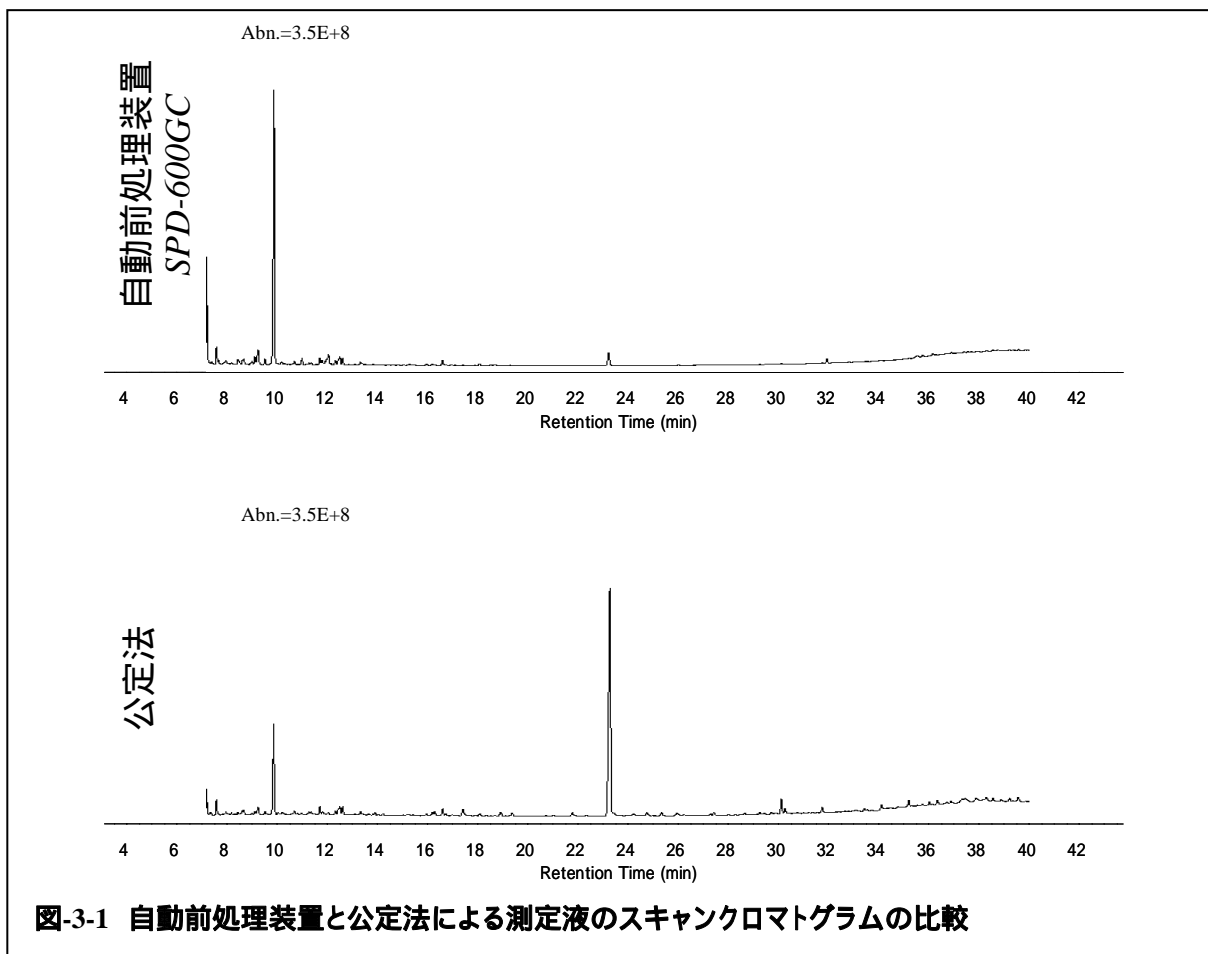
底質 A 採取地点の試料(精製効果)



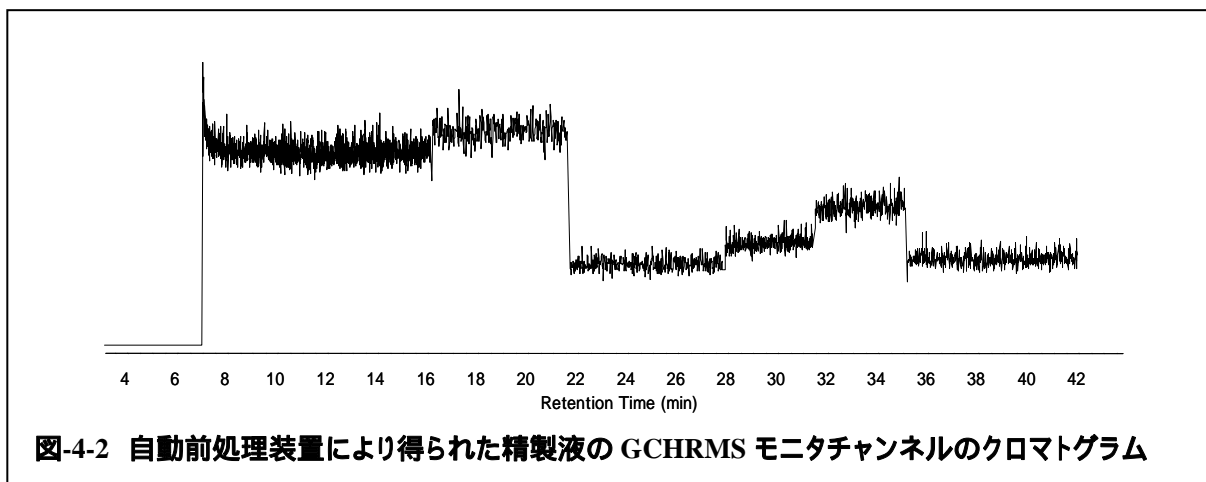
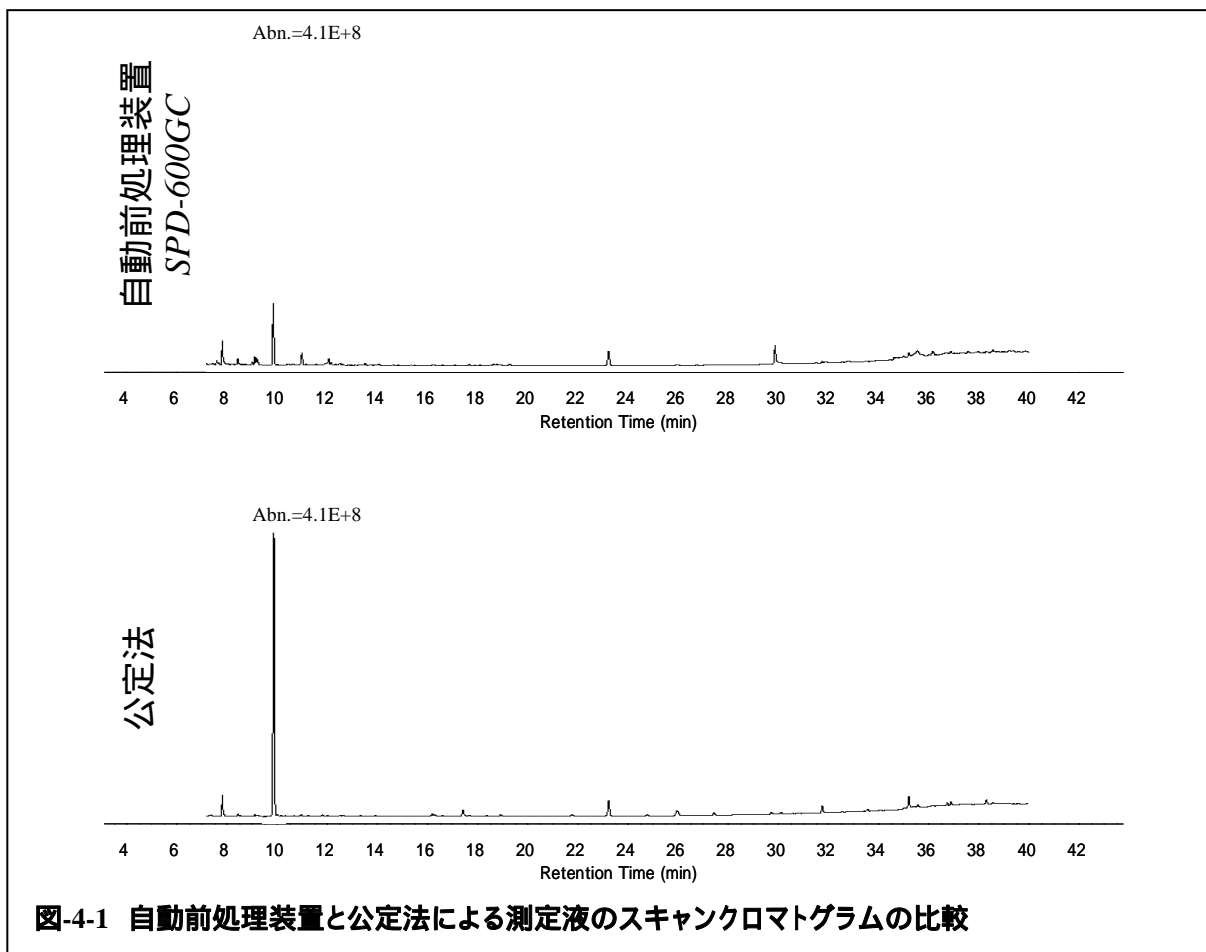
底質 B 採取地点の試料 (精製効果)



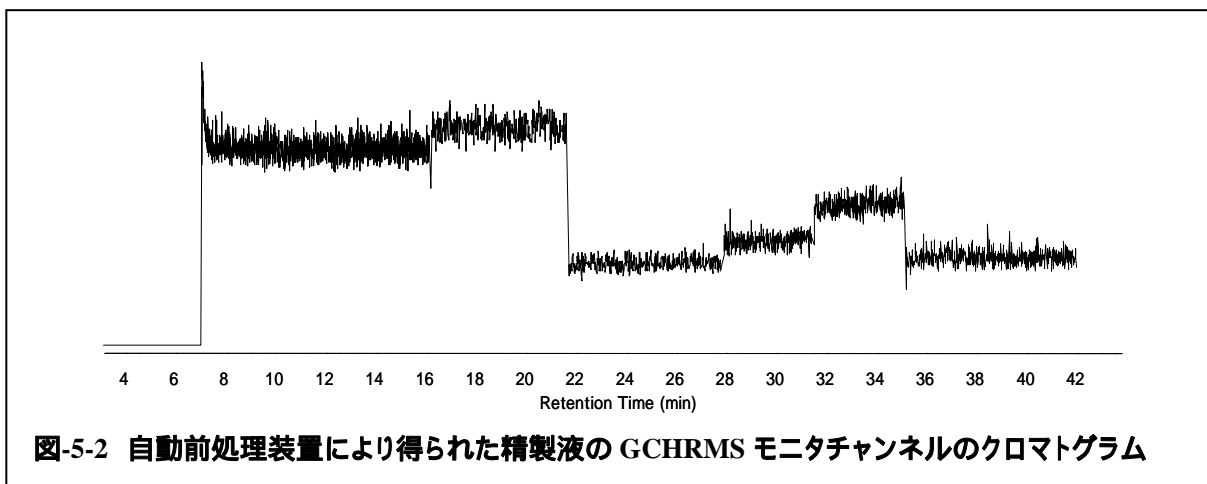
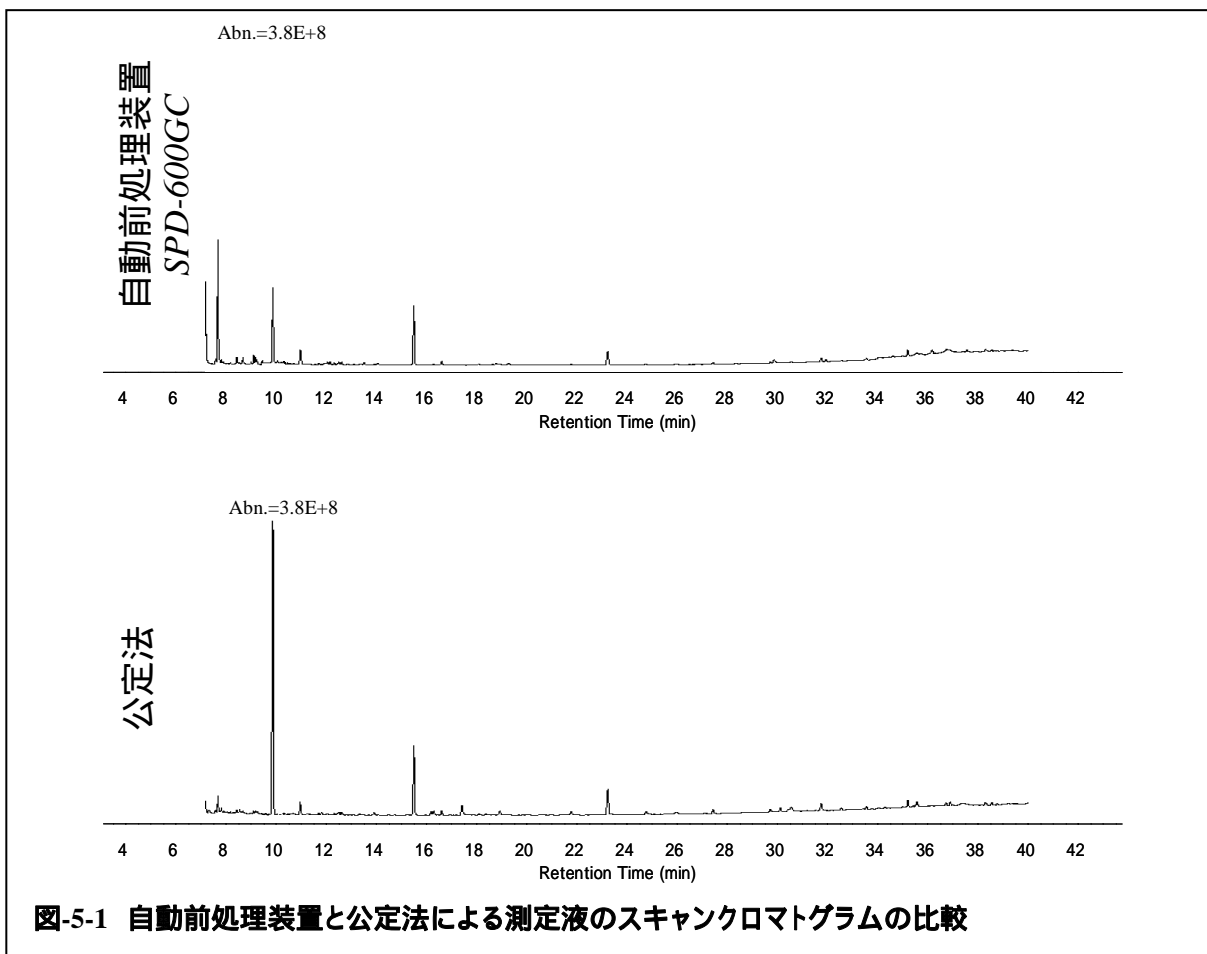
底質 C 採取地点の試料(精製効果)



底質 D 採取地点の試料(精製効果)



底質 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>

MiURA