

2021/06/01

銀コート銅粉混合シリカゲルと GC/MS 用ダイオキシン類分析カラムセットを用いた積層法による河川底質認証標準物質(JSAC 0431)の分析

1. はじめに

銀コート銅粉混合シリカゲルを GC/MS 用ダイオキシン類分析カラムセットと組み合わせて使用する積層法を用いて、日本分析化学会から頒布されている河川底質認証標準物質(JSAC 0431)の分析を行った。その方法や結果を報告する。

2. 分析方法の概要

ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成21年3月改定)に従い、河川底質標準物質に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/DFs17種、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DL-PCBs12種)を添加し、トルエンを用いて16時間ソックスレー抽出を行い粗抽出液を調製した。トルエン粗抽出液をヘキサンへ溶媒置換を行い精製カラムへの添加試料とした。GC/MS 用ダイオキシン類分析カラムセットの精製カラム上の上部に銀コート銅粉混合シリカゲルを1g積層し、フリッツとストッパで銀コート銅粉混合シリカゲルを固定した。精製カラムの内壁に付着した銀コート銅粉混合シリカゲルを取り除き銀コート銅粉混合シリカゲル積層カラムを作成した。その後、銀コート銅粉混合シリカゲル積層カラムと精製カラム下を連結した。

試料を銀コート銅粉混合シリカゲル積層カラムの上部に添加し、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1.5 mL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 μL 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 μL に濃縮した。十分に攪拌後、GC/MSにて測定を行った。

3. 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)と RH-12ms (60m $\times$ 0.25mm ID, INVENTX 社製)を用いた。BPX-DXNの昇温条件は、150 $^{\circ}\text{C}$ (1分保持) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 220 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 260 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 320 $^{\circ}\text{C}$ で分析を行った。RH-12msの昇温条件は、150 $^{\circ}\text{C}$ (1分保持) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 210 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 3 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 280 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ $\rightarrow$ 320 $^{\circ}\text{C}$ で分析を行った。

4. 分析結果と認証値との比較結果

認証値がある異性体および同族体濃度、TEQにおいて、すべて所間標準偏差の ± 2 倍以内となった。また、クリーンアップスパイクの回収率も78~107%

であり、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成 21 年 3 月改定)に定められた基準を満たしていた。

表 1. 河川底質認証標準物質(JSAC 0431)の分析結果

	実測 pg/g-dry	毒性等量 pg-TEQ/g-dry	認証値	所管標準偏差	標準偏差倍数
2,3,7,8-TeCDD	1.43		1.36	0.19	0.37
1,2,3,7,8-PeCDD	7.69		7.71	0.81	-0.02
1,2,3,4,7,8-HxCDD	12.3		12.31	0.83	-0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	29.1		28.9	2.2	0.09
1,2,3,7,8,9-HxCDD	22.8		23.9	2.4	-0.46
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	765		702	73	0.86
OCDD	12300		12010	835	0.35
2,3,7,8-TeCDF	13.2		12.01	1.60	0.74
1,2,3,7,8-PeCDF	10.8		15.6	2.8	-1.71
2,3,4,7,8-PeCDF	18.3		17.2	2.5	0.44
1,2,3,4,7,8-HxCDF	24.9		27.4	2.5	-1.00
1,2,3,6,7,8-HxCDF	25.0		24.4	1.9	0.32
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.32		2.27	0.50	0.10
2,3,4,6,7,8-HxCDF	45.4		36.7	6.3	1.38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	155		142	21	0.62
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	26.7		22.0	3.7	1.27
OCDF	282		254	23	1.22
TeCDDs	476		470	44	0.14
PeCDDs	156		154.8	12	0.10
HxCDDs	293		312	27	-0.70
HpCDDs	1370		1307	182	0.35
OCDD	12300		12010	835	0.35
Total PCDDs	14600		14440	1090	0.15
TeCDFs	280		275	45	0.11
PeCDFs	294		268	33	0.79
HxCDFs	316		309	29	0.24
HpCDFs	352		316	53	0.68
OCDF	282		254	23	1.22
Total PCDFs	1520		1440	136	0.59
Total PCDDs + PCDFs	16100		15750	1200	0.29
#81 3,4,4',5'-TeCB	132		149	19	-0.89
#77 3,3',4,4'-TeCB	5950		6020	780	-0.09
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	68.8		64.4	11.3	0.39
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	5.53		6.52	1.58	-0.63
#123 2',3,4,4',5'-PeCB	226		220	65	0.09
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	9110		9600	1700	-0.29
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	4100		3850	530	0.47
#114 2,3,4,4',5'-PeCB	273		311	81	-0.47
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	302		328	60	-0.43
#156 2,3,3',4,4',5'-HxCB	771		812	127	-0.32
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	193		212	39	-0.49
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	68.4		61.3	10.8	0.66
TEQ(PCDDs+PCDFs)		45.7	43.8	3.9	0.49
TEQ(DL-PCBs)		8.13	7.74	1.49	0.26
TEQ(PCDDs+PCDFs+DL-PCBs)		53.8	51.6	5.0	0.44

表 2. クリーンアップスパイク回収率

異性体	回収率
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD	93 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	87 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	94 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	92 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	101 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	98 %
¹³ C ₁₂ -OCDD	82 %
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	94 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	88 %
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	90 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	87 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	87 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	94 %
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	89 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	94 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	107 %
¹³ C ₁₂ -OCDF	78 %
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-TeCB(#81)	81 %
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77)	84 %
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB(#126)	91 %
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	88 %
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB(#123)	90 %
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PeCB(#118)	89 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	90 %
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB(#114)	87 %
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	92 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	85 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	83 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	81 %



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>