

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土壤認証標準物質(JSAC 0421)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土壤認証標準物質(JSAC 0421)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土壤調査測定マニュアル(平成 21 年 3 月改定)に従い、土壤認証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/DFs 17 種、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DL-PCBs 12 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 1 g 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 $20\ \mu\text{L}$ 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 $20\ \mu\text{L}$ 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×0.25mm ID, SGE 社製)と RH-12ms (60m×0.25mm ID, INVENTX 社製)を用いた。BPX-DXN の昇温条件は、 150°C (1 分保持)→ $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ → 220°C → $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ → 260°C → $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ → 320°C で分析を行った。RH-12ms の昇温条件は、 150°C (1 分保持)→ $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ → 210°C → $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ → 280°C → $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ → 320°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 77～107%

であり、ダイオキシン類に係る土壌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. 土壌認証標準物質(JSAC 0421)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	1.63		1.46	0.40	0.43
1,2,3,7,8-PeCDD	8.55		9.0	2.5	-0.18
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.52		8.43	1.73	0.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	19.8		19.4	2.9	0.14
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19.8		22.2	4.1	-0.59
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	145		135	30	0.33
OCDD	664		682	108	-0.17
2,3,7,8-TeCDF	11.7		11.3	2.5	0.16
1,2,3,7,8-PeCDF	12.6		16.8	4.5	-0.93
2,3,4,7,8-PeCDF	19.8		18.8	3.8	0.26
1,2,3,4,7,8-HxCDF	20.5		22.5	4.1	-0.49
1,2,3,6,7,8-HxCDF	23.1		23.2	4.2	-0.02
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.26		2.12	1.16	-0.74
2,3,4,6,7,8-HxCDF	34.0		32.2	6.0	0.30
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	96.8		96	19	0.04
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	12.9		12.9	1.8	0.00
OCDF	76.5		75.0	17.1	0.09
TeCDDs	181		183	50	-0.04
PeCDDs	152		180	45	-0.62
HxCDDs	237		256	53	-0.36
HpCDDs	296		273	52	0.44
OCDD	664		682	108	-0.17
Total PCDDs	1530		1584	270	-0.20
TeCDFs	281		260	67	0.31
PeCDFs	290		268	65	0.34
HxCDFs	244		242	48	0.04
HpCDFs	161		158	28	0.11
OCDF	76.5		75.0	17.1	0.09
Total PCDFs	1050		1002	195	0.25
Total PCDDs + PCDFs	2580		2586	445	-0.01
#81 3,4,4',5'-TeCB	8.01		9.5	2.3	-0.65
#77 3,3',4,4'-TeCB	96.4		100	23	-0.16
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	38.8		38.1	9.5	0.07
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	11.0		12.00	1.52	-0.66
#123 2',3,4,4',5'-PeCB	22.1		20.0	5.6	0.38
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	522		543	88.4	-0.24
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	209		205	41	0.10
#114 2,3,4,4',5'-PeCB	11.0		9.4	3.0	0.53
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	61.5		56.7	8.2	0.59
#156 2,3,3',4,4',5'-HxCB	91.5		104.0	15.9	-0.79
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	36.0		39.3	5.5	-0.60
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	19.9		21.6	4.1	-0.41
TEQ(PCDDs+PCDFs)		33.0	33.3	5.8	-0.05
TEQ(DL-PCBs)		4.25	4.21	1.03	0.04
TEQ(PCDDs+PCDFs+DL-PCBs)		37.3	37.6	6.1	-0.05

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	88 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	89 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	90 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	85 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	95 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	84 %
¹³ C ₁₂ -OCDD	81 %
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	82 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	82 %
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	85 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	83 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	83 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	93 %
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	85 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	93 %
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	92 %
¹³ C ₁₂ -OCDF	77 %
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-TeCB(#81)	88 %
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77)	89 %
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB(#126)	82 %
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	85 %
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB(#123)	88 %
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PeCB(#118)	89 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	87 %
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB(#114)	87 %
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	88 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	82 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	83 %
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	107 %



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>