

窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類がダイオキシン類の回収率に及ぼす影響の検討

木口 倫・小林貴司・和田佳久・斉藤勝美

要旨

窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類がダイオキシン類(PCDDs/PCDFs および Co-PCBs)の回収率に及ぼす影響を検討した。検討には、*n*-ヘキサン又はトルエンを入れた 10 mL ナシ形フラスコにダイオキシン類を添加した試料を用いた。その結果、PCDDs/PCDFs および $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/PCDFs の各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは 84~118%、トルエンでは 83~119%であった。Co-PCBs および $^{13}\text{C}_{12}$ -Co-PCBs の各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは 82~116%、トルエンでは 90~115%であった。ダイオキシン類の各異性体における *n*-ヘキサンとトルエンとの平均回収率の差は、ほとんどの異性体において 10%以内であった。これらの結果から、窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類は、ダイオキシン類の回収率に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

1. はじめに

ダイオキシン類(ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン: PCDDs, ポリ塩素化ジベンゾフラン: PCDFs およびコプラナーポリ塩素化ビフェニル: Co-PCBs)分析の前処理操作には、試料の抽出-クリーンアップ-GC/MS 測定試料液の調製に至るまでの多段階の過程がある。そのため、前処理操作に伴うダイオキシン類の損失レベルの明確な把握が、極めて重要な意味をもっている。特に、試料液を数百 μL 以下まで窒素ガスで吹きつけ濃縮する操作でのダイオキシン類の損失の影響は、他の過程に比べて大きいと考えられるため、この過程でのダイオキシン類の損失を低減することが定量値の信頼性を確保するうえでの重要な要素となる。

窒素ガス吹きつけ濃縮操作での PCDDs/PCDFs の損失に関しては、幾つかの研究例がある。村山ら¹⁾は、窒素ガス吹きつけ濃縮操作による PCDDs/PCDFs の揮発性について検討し、低塩素化 PCDDs/PCDFs ほど揮発しやすいことを指摘している。種岡ら²⁾は、窒素ガス吹きつけ濃縮操作での PCDDs/PCDFs の回収率に及ぼす溶媒の影響を *n*-ヘキサンとジクロロメタンを用いて検討し、*n*-ヘキサンを用いた場合に低塩素化 PCDDs/PCDFs が損失しやすいことを報告している。安川ら³⁾はダイオキシン類の窒素ガス吹きつけ濃縮操作での PCDDs/PCDFs の回収率に及ぼす

吹きつけ流量および試料の温度の影響を検討し、低塩素化 PCDDs/PCDFs は、*n*-ヘキサンおよびトルエンを用いた場合に吹きつけ流量が多いほど損失しやすいことと、トルエンを用いた場合に試料の温度が高いほど損失しやすいことを報告している。これらの報告は、窒素ガス吹きつけ濃縮操作での低塩素化 PCDDs/PCDFs の損失やその損失低減のためのいくつかの基本的条件を明らかにした点で極めて重要なものである。しかしながら、検討対象物質は PCDDs/PCDFs に限られており、窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類が Co-PCBs の回収率に及ぼす影響については検討されていない。そこで、Co-PCBs も含めてダイオキシン類の回収率に及ぼす溶媒の種類の影響について検討した。

2. 方法

2.1 装置および器具

検討に用いた窒素ガス吹きつけ濃縮装置は当センターの自作で、流量調節部、ガス精製部および試料濃縮部からなっている(図1)。流量調節部での流量調節には、GLサイエンス製のフロート式流量計(C-S2-N2-12-00-P)を用いた。ガス精製部での窒素ガス精製には、GLサイエンス製の大型 hidroカーボントラップとアドバンテック製のカートリッジフィルター(MCF-010-D10V)を用いた。試料濃縮部で

の窒素ガス吹きつけには、GLサイエンス製のルーアロック型ニードル（ステンレス製、内径1mm、長さ60mm）を用いた。濃縮容器の固定には、東京硝子器

械製のスプリングクランプを用いた。濃縮容器には、木村理化学製作所製の10mLナシ形フラスコを用いた。

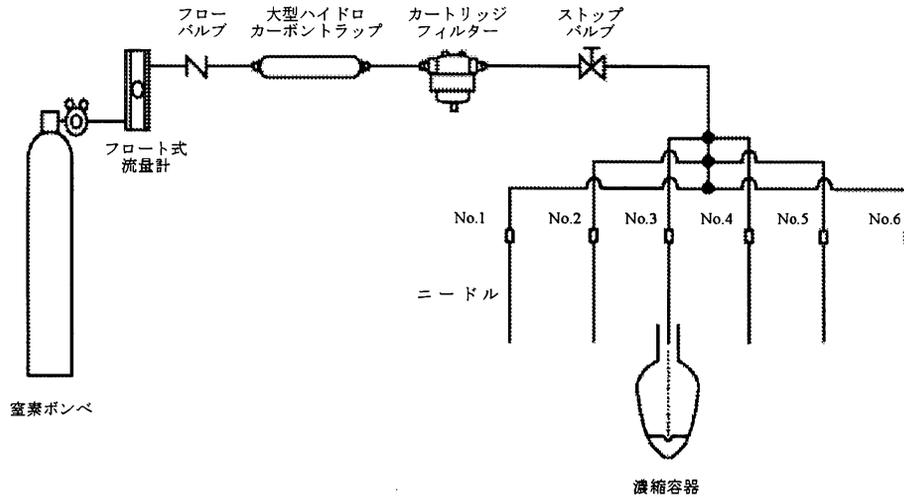


図1 窒素ガス吹きつけ濃縮装置の概略図

2.2 試薬

ダイオキシン類の標準物質は、WELLINGTON LABORATORIES製のDF-ST-AおよびPCB-ST-A、¹³C₁₂-ラベル化内標準物質は、WELLINGTON LABORATORIES製のDF-LCS-A、DF-IS-B、PCB-LCS-AおよびPCB-SS-A、GC/MS注入内標準物質は、WELLINGTON LABORATORIES製のDF-IS-IおよびPCB-IS-Bを用いた。*n*-ヘキサン、トルエンおよびノナンは和光純薬製のダイオキシン類分析用、窒素ガスは純度 $\geq 99.9998\%$ のものを用いた。

2.3 分析方法

測定に用いたGC/高分解能MSはJMS-700D（JEOL製）で、その測定条件を表1に示した。ダイオキシン類のピーク解析には、ダイオキシン定量ソフトウェアDiok（JEOL製）を用いた。

2.4 検討手順

検討には、ダイオキシン類の標準物質および¹³C₁₂-ラベル化内標準物質（表2）をノナンで希釈したも

のを用いた。溶媒は、ダイオキシン類のクリーンアップ処理で使用頻度が高い*n*-ヘキサンおよびトルエンとした。試料（検討試料）は、0.5mLの*n*-ヘキサン又はトルエンを入れたナシ形フラスコに表2に示す標準物質および¹³C₁₂-ラベル化内標準物質を添加したものとした。濃縮操作は、JIS K0312⁴⁾にしたがって溶液の表面が動いているのがようやくみえる程度（261 mL/min）に吹きつけ流量を調節後、室温（23℃）で、検討試料が乾固するまで行った。GC/高分解能MSの測定試料は、乾固された検討試料にGC/MS注入内標準物質を250 pg添加し、ノナンで25 μ Lに調製したものとした。ダイオキシン類の回収率を算出するため、検討試料と同量のダイオキシン類およびGC/MS注入内標準物質を濃縮容器に添加した試料（基準試料）を作成した。ダイオキシン類の回収率は、次式により算出した。検討の実験は、3回行った。

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{検討試料のダイオキシン類の面積値/GC/MS注入内標準物質の面積値}}{\text{基準試料のダイオキシン類の面積値/GC/MS注入内標準物質の面積値}} \times 100$$

表1 GC/高分解能MSの測定条件

GC条件	
• TetraCDDs/CDFs~HexaCDDs/CDFs	
キャピラリーカラム	SP2331 (60 m × 0.32 mm, 0.2 μm)
GC温度プログラム	100 °C (1 min)—20 °C/min—200 °C (0 min)—2 °C/min—265 °C (21.5 min)
ヘリウムガス流量	1.5 mL/min
注入法(パージオンタイム)	スプリットレス (1.0 min)
注入口温度	280 °C
インターフェース温度	280 °C
パイプ温度	280 °C
• HeptaCDDs/CDFs~OctaCDD/CDF	
キャピラリーカラム	DB17 (30 m × 0.25 mm, 0.15 μm)
GC温度プログラム	120 °C (1 min)—20 °C/min—280 °C (15 min)
ヘリウムガス流量	1.0 mL/min
注入法(パージオンタイム)	スプリットレス (1.0 min)
注入口温度	280 °C
インターフェース温度	300 °C
パイプ温度	300 °C
• Co-PCBs	
キャピラリーカラム	HT8 (50 m × 0.22 mm, 0.25 μm)
GC温度プログラム	100 °C (1 min)—20 °C/min—180 °C (0 min)—3 °C/min—280 °C (7 min)
ヘリウムガス流量	1.0 mL/min
注入法(パージオンタイム)	スプリットレス (1.0 min)
注入口温度	280 °C
インターフェース温度	280 °C
パイプ温度	280 °C
MS条件	
分解能	>10,000 (10%谷)
イオン化電流	38 eV
フィラメント電流	600 μA
加速電圧	10 kV
イオン源温度	280 °C (TetraCDDs/CDFs~HexaCDDs/CDFs, Co-PCBs), 300 °C (HeptaCDDs/CDFs~OctaCDD/CDF)
検出法	ロックマス —選択イオンモニタリング
モニターイオン (m/z)	定量イオン: (M+2) ⁺ (OctaCDDのみ(M+4) ⁺) 参照イオン: M ⁺ 又は(M+4) ⁺ (OctaCDDのみ (M+2) ⁺)

3. 結果と考察

n-ヘキサンおよびトルエンを用いて行った検討結果を表2に示す。PCDDs/PCDFsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは84~118%、トルエンでは83~119%であった。¹³C₁₂-PCDDs/PCDFsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは93~114%、トルエンでは92~116%であった。Co-PCBsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは106~116%、トルエンでは104~115%であった。¹³C₁₂-Co-PCBsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは82~98%、トルエンでは90~103%であった。ダイオキシン類の各異性体における*n*-ヘキサンとトルエンとの平均

回収率の差は、表中にアンダーラインで示した2種類の異性体を除いて10%以内であり、ほぼ同様の値であった。これらのことから、溶媒の種類はダイオキシン類の回収率に影響を及ぼさないものと考えられる。

本検討では、既報^{2,3)}と同じ溶媒を用いたが、既報ほどのダイオキシン類の損失はみられなかった。濃縮条件の違いを比較してみると、吹きつけ流量については、既報では300~800 mL/minの流量³⁾であったが、本検討では261 mL/minの流量であり、既報よりも少なく緩やかであった。容器の種類については、既報では0.5 mLバイアルビン²⁾、10 mL遠心沈殿管

および500 μL-KD濃縮管³⁾で、細長い円筒形の容器が用いられていたが、本検討ではナシ形の容器を用いた。これらのことから、*n*-ヘキサンおよびトルエ

ンを用いた窒素ガス吹きつけ濃縮操作でのダイオキシン類の損失には、溶媒の種類よりも吹きつけ流量や容器形状が影響していると推察される。

表2 ダイオキシン類の添加量と回収率

物質名	標準物質				¹³ C ₁₂ -ラベル化内標準物質						
	添加量 (pg)	<i>n</i> -ヘキサンでの回収率(%)		トルエンでの回収率(%)		添加量 (pg)	<i>n</i> -ヘキサンでの回収率(%)		トルエンでの回収率(%)		
		平均 ^a	最大 ~ 最小	平均	最大 ~ 最小		平均	最大 ~ 最小	平均	最大 ~ 最小	
PCDDs / PCDFs											
1,2,3,4-TetraCDD	— ^b					250	97	101 ~ 93	102	104 ~ 101	
1,3,6,8-TetraCDD	50	93	103 ~ 85	100	112 ~ 92	250	96	101 ~ 93	98	100 ~ 96	
1,3,7,9-TetraCDD	50	93	98 ~ 86	103	115 ~ 96	—					
1,2,8,9-TetraCDD	50	103	107 ~ 98	109	122 ~ 97	—					
2,3,7,8-TetraCDD	50	101	106 ~ 97	108	119 ~ 101	250	97	98 ~ 95	95	95 ~ 94	
1,2,3,7,8-PentaCDD	50	103	110 ~ 96	106	109 ~ 105	250	95	98 ~ 91	92	96 ~ 87	
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	50	98	105 ~ 93	98	101 ~ 92	250	98	101 ~ 95	95	102 ~ 86	
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	50	112	120 ~ 107	119	123 ~ 114	250	101	102 ~ 100	99	103 ~ 94	
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	50	108	112 ~ 103	101	106 ~ 98	250	103	105 ~ 102	97	100 ~ 92	
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	50	93	100 ~ 86	102	108 ~ 96	250	112	116 ~ 109	109	117 ~ 105	
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDD	100	111	123 ~ 100	105	113 ~ 95	500	97	100 ~ 93	96	102 ~ 92	
1,2,3,4-TetraCDF	—					250	93	97 ~ 88	101	104 ~ 98	
1,3,6,8-TetraCDF	50	84	92 ~ 75	90	92 ~ 89	250	97	103 ~ 93	116	123 ~ 111	
1,2,7,8-TetraCDF	50	99	103 ~ 91	100	102 ~ 98	—					
1,2,8,9-TetraCDF	50	106	110 ~ 100	105	109 ~ 103	—					
2,3,7,8-TetraCDF	50	98	102 ~ 92	103	107 ~ 101	250	99	101 ~ 97	99	104 ~ 96	
1,2,3,7,8-PentaCDF	50	103	105 ~ 100	102	103 ~ 100	250	95	101 ~ 89	95	98 ~ 94	
2,3,4,7,8-PentaCDF	50	112	116 ~ 108	112	114 ~ 111	250	103	107 ~ 98	98	99 ~ 98	
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	50	118	119 ~ 116	115	120 ~ 110	250	101	102 ~ 99	97	102 ~ 92	
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	50	113	117 ~ 107	109	112 ~ 104	250	102	105 ~ 99	100	104 ~ 96	
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	50	90	91 ~ 89	91	98 ~ 85	250	97	102 ~ 92	93	100 ~ 88	
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	50	103	106 ~ 101	109	114 ~ 106	250	101	105 ~ 95	98	103 ~ 94	
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	50	95 ^c	98 ~ 94	107	111 ~ 103	250	98	106 ~ 93	99	111 ~ 89	
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	50	92	96 ~ 88	96	106 ~ 87	250	106	109 ~ 103	97	110 ~ 85	
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF	100	91	93 ~ 87	83	92 ~ 73	500	114	118 ~ 110	104	117 ~ 97	
Co-PCBs											
3,3',4,4'-TetraCB (#77) ^d	50	111	114 ~ 107	111	111 ~ 110	250	98	99 ~ 96	103	107 ~ 100	
3,3',4,5'-TetraCB (#79)	—					250	82	97 ~ 69	90	98 ~ 81	
3,4,4',5-TetraCB (#81)	50	112	117 ~ 108	110	111 ~ 109	250	92	93 ~ 90	100	103 ~ 96	
2,3,3',4,4'-PentaCB (#105)	50	114	117 ~ 110	115	118 ~ 113	250	95	98 ~ 92	93	98 ~ 90	
2,3,4,4',5-PentaCB (#114)	50	111	113 ~ 109	109	114 ~ 105	250	92	94 ~ 90	94	97 ~ 90	
2,3',4,4',5-PentaCB (#118)	50	113	113 ~ 112	114	116 ~ 111	250	93	94 ~ 92	97	101 ~ 93	
2',3,4,4',5-PentaCB (#123)	50	109	110 ~ 109	108	111 ~ 107	250	95	95 ~ 94	98	103 ~ 95	
3,3',4,4',5-PentaCB (#126)	50	111	112 ~ 110	110	112 ~ 108	250	94	97 ~ 93	95	99 ~ 91	
2,3,3',4,4',5-HexaCB (#156)	50	116	116 ~ 114	110	112 ~ 109	250	92	94 ~ 89	93	97 ~ 89	
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#157)	50	106	109 ~ 101	105	107 ~ 102	250	94	97 ~ 90	98	103 ~ 95	
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (#167)	50	109	113 ~ 108	105	107 ~ 104	250	89	93 ~ 85	92	96 ~ 88	
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (#169)	50	113	117 ~ 110	109	112 ~ 106	250	94	98 ~ 90	97	102 ~ 93	
2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB (#170)	50	111	116 ~ 107	107	107 ~ 105	250	93	96 ~ 89	90	94 ~ 86	
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB (#180)	50	108	111 ~ 106	109	112 ~ 107	250	92	95 ~ 89	94	98 ~ 90	
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (#189)	50	112	116 ~ 107	104	107 ~ 101	250	96	101 ~ 93	97	100 ~ 92	

^a 回収率の平均は3回の実験の平均値。

^b 標準液中に含まれていない異性体。

^c アンダーラインは *n*-ヘキサンとトルエンでの平均回収率の差が10%を超えた化合物。

^d 国際純正および応用化学連合による登録番号。

4. まとめ

窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類がダイオキシン類の回収率に及ぼす影響について検討した。n-ヘキサンとトルエンを用いた検討の結果、溶媒の種類はダイオキシン類の回収率に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

参考文献

- 1) 村山 等, 鈴木 滋, 半野勝正, 宮崎雅弘, 大高 広明, 常藤透朗, 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田昌敏 : 大気中ダイオキシン類測定における標準物質の揮
- 2) 種岡 裕, 茨木 剛, 高井 透, 村山 等, 谷川 義夫: 水試料中ダイオキシン類分析のための前処理方法の検討, 第15回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集, pp.11-14, 平成12年2月.
- 3) 安川哲生, 加藤みか, 浦野耕平: ダイオキシン類測定における窒素パーズ濃縮の最適化, 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.679-681, 2000.
- 4) 日本工業標準調査会: 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法, 財団法人日本規格協会, 1999.