

【技術報告】

断熱膨張によるコールドトラップ法を用いたソルベントカット大量注入法 (SCLV) によるダイオキシン類分析方法の検討

A study on the analytical method for dioxins using solvent-cut large volume injection technique with insulation cold trap system

堀内 泰*、松本幸一郎*、江崎達哉**、藤井大将***、大橋 眞***、塙崎卓哉*
 Yutaka HORTUCHI*, Koichiro MATSUMOTO*, Tatsuya EZAKI**, Taisyo FUJII***,
 Makoto OHASHI***, Takuya SHIOZAKI*

【要 約】当センターでは、2003年よりソルベントカット大量注入法 (SCLV) を導入し、BPX-Dioxin-I 及びBPX-Dioxin-IIの2種類のカラムを用いて、高感度かつ良好な分離条件下でダイオキシン類の定量を行ってきた。これらのカラムを用いることにより、従来は分離が不十分であった一部の異性体についても、完全に分離・定量することが可能となった。しかし、SCLVではコールドトラップとして液化炭酸ガスを用いていることから、長期連続運転が不可能であり、またランニングコストも問題となっていた。そこで液化炭酸ガスを用いないコールドトラップ方法として、断熱膨張による冷却方法の検討を行い、ダイオキシン類の分析に適用した結果、従来と同等以上の冷却効果が認められ、実用化することができた。これにより長期連続運転が可能となるばかりでなく、大幅なコストダウンが図られた。

キーワード：ダイオキシン類、SCLV、大量注入

1. 目的

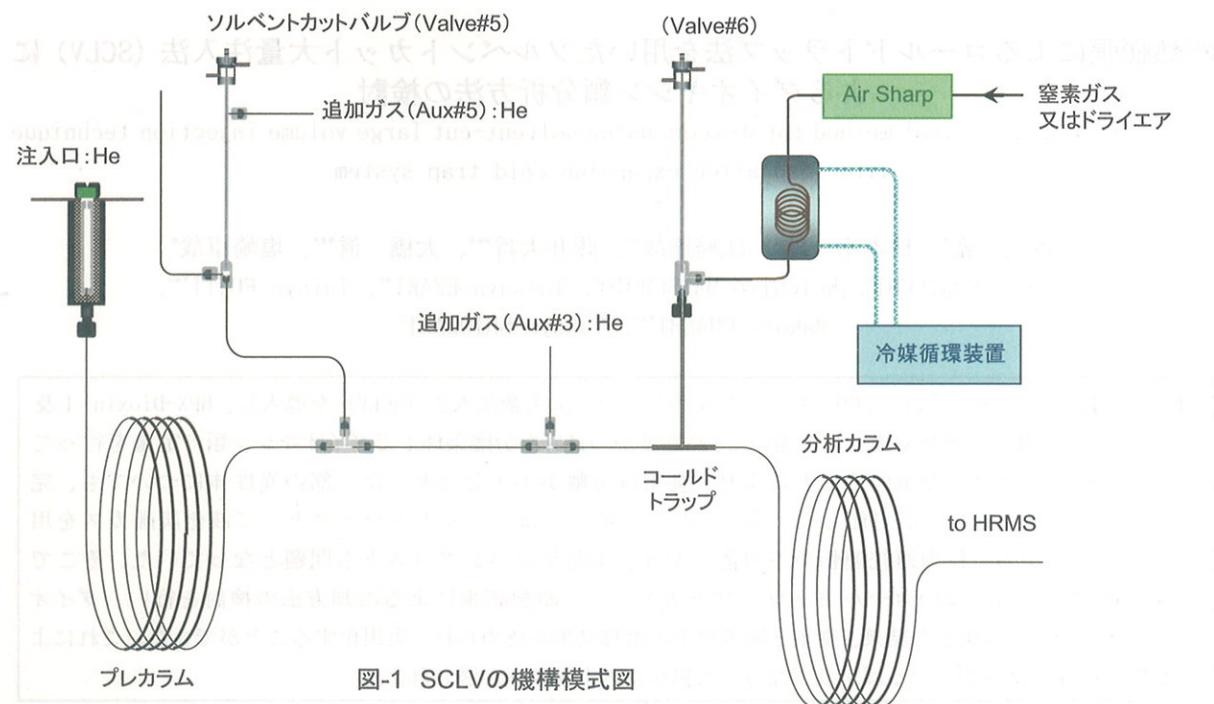
2003年よりソルベントカット大量注入法（以下、SCLV）をダイオキシン類分析に導入し、高感度かつ良好な分離条件下で測定を行ってきた^{1,2)}。しかし従来のSCLVではコールドトラップとして液化炭酸ガスを用いていることから、長期連続運転が困難であり、またランニングコストも問題となっていた。そこで、ピーク形状を改善することを目的として開発された装置を利用し、液化炭酸ガスを必要としない断熱膨脹によるキャピラリーカラムの冷却を行い、ソルベントカット後のダイオキシン類等の分析目的成分のコールドトラップとしての適用可能性について検討を行い、実用化することを目的とした。

2. 試験用試料と装置

2-1 試験用試料

- a) ダイオキシン類混合標準溶液 (Native compounds : TeCDDs/DFs~HpCDDs/DFs 及び DL-PCBs 20ng/mL、OCDD/DF 40ng/mL、¹³C-Labelled compounds : TeCDDs/DFs~HpCDDs/DFs 及び DL-PCBs 10ng/mL、OCDD/DF 20ng/mL) DF-A10-CS8 及び PCB-A10-CS-8 (Wellington 製) を等量混合した後、10倍希釈及び25倍希釈したもの
- b) ダイオキシン類検量線作成用標準溶液 (Native compounds : TeCDDs/DFs~HpCDDs/DFs 及び DL-PCBs 0.5~200ng/mL、OCDD/DF 1~400ng/mL、¹³C-Labelled compounds : TeCDDs/DFs~HpCDDs/DFs 及び DL-PCBs 10ng/mL、OCDD/DF 20ng/mL) DF-A10-CS3~8 及び PCB-A10-CS-3~8 (Wellington 製) を等量混合した後、10倍希釈及び25倍希釈したもの
- c) 飛灰抽出液 ごみ焼却場から採取した飛灰を平成16年環境省告示第80号に基づき前処理を行い、GC/MS 分析用試料としたもの

* 日本環境衛生センター、
 Dept. of Environmental Science, East
 Branch, JESC
 ** 日本ウォーターズ、
 Nihon Waters
 *** エス・ジー・イージャパン
 SGE Japan



2-2 装置

- 大量注入装置 : SCLV (SGE 製)
- 高分解能 GC-MS : HP6890N (Agilent 製)、AutoSpec UltimaNT (Micromass 製)
- コールドトラップ : Air Sharp (SGE 製) 壓縮ガスの断熱膨張を利用したコールドトラップコントロールモジュール
- 除湿装置 : Air Dryer (IAC 製) 露点-50°C、吐出圧力 0.42Mpa
- 液化炭酸ガスボンベ
- エアコンプレッサー : 0.2LP-7S (日立製) 最大圧力 0.69MPa
- 圧縮窒素ガスボンベ : 2 次圧 0.42MPa
- 予冷装置 : コールドトラップにおける冷却効果を向上させるため、コールドトラップへ導入する配管の一部をコイル状に加工し、その外側を冷媒で間接的に冷却したもの
- 冷媒循環装置 : VM-150 (東京製作所製) $-10^{\circ}\text{C} \sim +10^{\circ}\text{C}$
- プレカラム : BPX-5 (SGE 製) $0.25\text{mm} \times 2\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$
- 分析カラム : BPX Dioxin I 及び II (SGE 製) $0.15\text{mm} \times 30\text{m}$

3. 実験方法

3-1 Air Sharp の性能評価

装置の模式図を図-1 に示す。この装置を用いて、ダイオキシン類混合標準溶液を 5 回繰り返して測定し、保持時間の変動を調べた。さらに、既知濃度の飛灰抽出液を 3 回繰り返し測定して定量値を求め、液化炭酸ガスを使用して得た分析（以下、従来法）と比較し、コールドトラップとしての性能を評価した。

Air Sharp モジュールの入口側には圧縮窒素ガスボンベを接続し、2 次圧を 0.42Mpa に設定した。また、Air Sharp モジュールの出口側には予冷装置を、さらにガスクロマトグラフオーブン内にコールドトラップを接続した。このときの冷媒温度は-10°C に設定した。

3-2 Air Dryer の性能評価

Air Sharp への供給ガスとして、圧縮窒素の替わりにエアコンプレッサー及び Air Dryer により除湿した圧縮空気を用いた。このとき、Air Dryer の吐出圧力を 0.42Mpa に設定した。また、3-1 と同様に、Air Sharp の出口側には予冷装置及びコールドトラップを接続した。ただし、冷却効果を

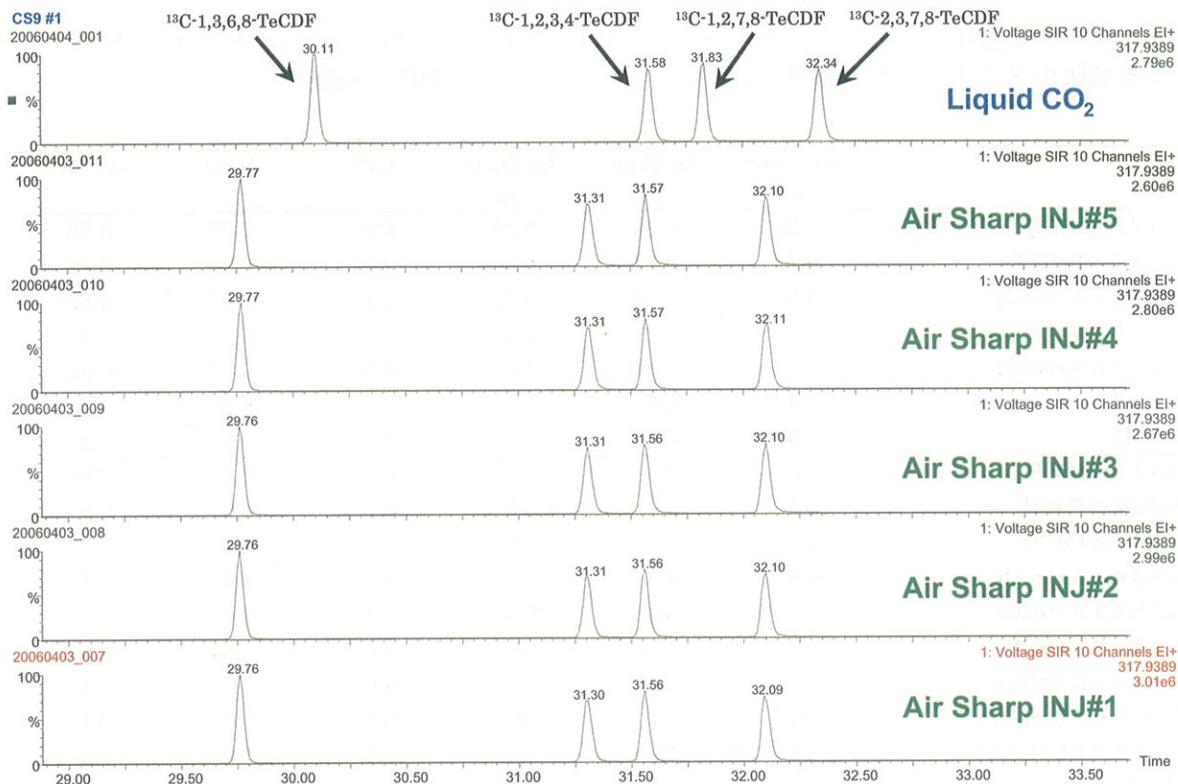


図-2 TetraCDFsのクロマトグラム(BPX-Dioxin-I)

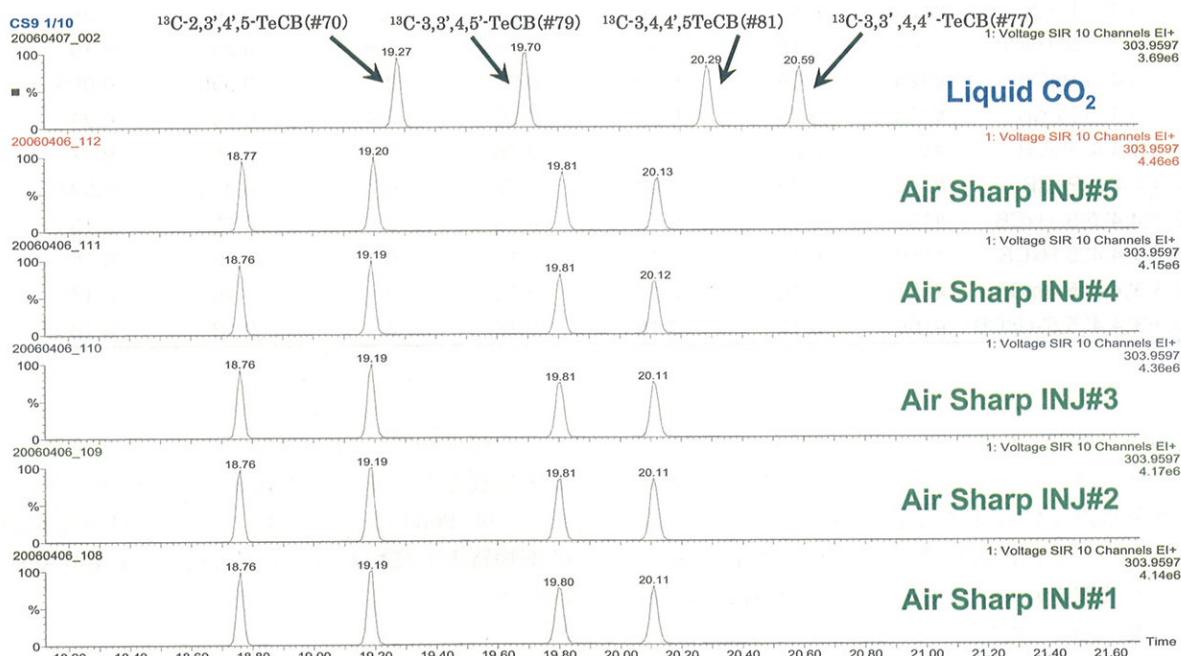


図-3 TetraCBsのクロマトグラム(BPX-Dioxin-II)

表-1 断熱膨張を利用したコールドトラップと液化炭酸ガスを用いたコールドトラップによる飛灰中ダイオキシン類濃度の比較
(単位: ng/g)

	Air Sharp #1	Air Sharp #2	Air Sharp #3	CV%	Mean	Liq. CO ₂
2,3,7,8-TeCDD	0.26	0.28	0.28	4.2	0.27	0.28
1,2,3,7,8-PeCDD	0.77	0.77	0.80	2.2	0.78	0.79
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.52	0.50	0.52	2.2	0.51	0.52
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.2	1.2	1.1	4.9	1.2	1.3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.84	0.87	0.89	2.9	0.87	0.88
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.4	5.9	5.8	4.6	5.7	5.7
OCDD	9.0	8.8	9.2	2.2	9.0	9.2
2,3,7,8-TeCDF	2.6	2.5	2.4	4.0	2.5	2.6
1,2,3,7,8-PeCDF	4.7	5.1	5.0	4.2	4.9	5.0
2,3,4,7,8-PeCDF	4.0	4.0	4.0	0	4.0	3.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.5	4.3	4.4	2.3	4.4	4.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5.4	5.3	5.4	1.1	5.4	5.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.55	0.56	0.53	2.8	0.55	0.59
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3.3	3.5	3.2	4.6	3.3	3.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10	11	10	5.6	10	11
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.8	1.9	1.8	3.1	1.8	1.9
OCDF	3.6	3.6	3.5	1.6	3.6	3.6
3,4,4',5-TeCB	#81	0.071	0.073	0.074	2.1	0.073
3,3',4,4'-TeCB	#77	0.36	0.38	0.34	5.6	0.36
3,3',4,4',5-PeCB	#126	0.40	0.38	0.41	3.9	0.40
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	0.19	0.19	0.21	5.9	0.20
2',3,4,4',5-PeCB	#123	0.090	0.090	0.090	0	0.090
2,3',4,4',5-PeCB	#118	0.24	0.25	0.24	2.4	0.24
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.28	0.28	0.28	0	0.28
2,3,4,4',5-PeCB	#114	0.032	0.030	0.028	6.7	0.030
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	0.16	0.15	0.15	3.8	0.15
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	0.19	0.19	0.19	0	0.19
2,3,3',4,4',5-HxCB	#157	0.16	0.16	0.16	0	0.16
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	0.18	0.18	0.18	0	0.18

高める目的で、予冷装置とコールドトラップの間にオリフィス絞りを設置することにより、冷媒の温度を冰点下に設定する必要がなくなった。そのため、ここでは冷媒温度を+10°Cに設定した。

この装置を用いて、ダイオキシン類検量線作成用標準溶液を測定し、¹³C-Labelled compounds の相対感度係数 (RRFs : クリーンアップスパイク内標準物質のシリジンスパイク内標準物質に対する相対感度係数) を求め、従来の液化炭酸ガスを用いた分析結果と比較した。

なお、TeCDDs/DFs～HxCDDs/DFs のクリーンアップスパイク内標準物質に対応するシリジンスパイク内標準物質として 1, 2, 3, 4, 6-PeCDF を、 HpCDDs/DFs～OCDDs/DFs のクリーンアップスパイク内標準物質に対応するシリジンスパイク内標準物質として 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF を用いた。

イク内標準物質に対応するシリジンスパイク内標準物質として 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF を用いた。また、DL-PCBs については、シリジンスパイク内標準物質として #111 (2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-PeCB) を用いた。

4. 結果および考察

ダイオキシン類混合標準溶液を 5 回繰り返し測定したときのクロマトグラムを図-2 及び図-3 に示す。測定対象としたすべての化合物において従来法ではバラツキのあった保持時間の変動は認められず、再現性のあるコールドトラップ方法であることが確認された。また、従来法のクロマ

表-2 断熱膨張を利用したコールドトラップと液化炭酸ガスを用いた
コールドトラップによる相対感度係数 (RRFr_s) の比較

	RRFr _s		差
	Air Sharp	Liq. CO ₂	
2,3,7,8-TeCDD	0.8025	0.7987	0.5%
2,3,7,8-TeCDF	1.3832	1.3326	3.7%
1,2,3,7,8-PeCDD	0.6468	0.6515	-0.7%
1,2,3,7,8-PeCDF	1.1812	1.1771	0.3%
2,3,4,7,8-PeCDF	1.1289	1.1274	0.1%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.5505	0.5408	1.8%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.5701	0.5709	-0.1%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.5578	0.5477	1.8%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.8986	0.8810	2.0%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.9533	0.9574	-0.4%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.9109	0.9090	0.2%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.8152	0.7941	2.6%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.7078	0.7029	0.7%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.2504	1.2565	-0.5%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.0985	1.0516	4.3%
OCDD	0.6450	0.6044	6.3%
OCDF	0.8547	0.8266	3.3%
#81	1.0649	1.0647	0.0%
#123	1.0155	1.0236	-0.8%
#118	1.0320	1.0057	2.6%
#114	0.9809	0.9683	1.3%
#105	0.9957	0.9721	2.4%
#126	1.0635	0.9860	7.3%
#167	0.8544	0.8476	0.8%
#156	0.8687	0.8688	0.0%
#157	0.8389	0.8611	-2.7%
#169	0.8120	0.8337	-2.7%
#189	0.6765	0.7129	-5.4%

トグラムと比較すると保持時間が早くなっているが、これは冷媒の温度を氷点下に設定する必要がなくなったためコールドトラップ解除後のリリースが速やかに行われたためであると考えられる。

次に、飛灰抽出液を3回繰り返し測定して定量を行い、従来法と比較した結果を表-1に示す。測定対象としたすべての化合物について、従来法と良く一致しており、また測定間の変動も小さく良好な結果が得られた。

ダイオキシン類検量線作成用標準溶液を測定し、従来法と比較した結果を表-2に示す。相対感度係数 (RRFr_s) は、測定対象としたすべての化合物について、従来法と良く一致していた。

5. まとめ

圧縮ガスの断熱膨張を利用した冷却方式は、従来法と比較して、同等の性能を有することが確認された。分析の安定性が増したこと、圧縮ガスとしてコンプレッサーで作成した空気を除湿して用いることにより、ガスボンベの交換が不要となり連続運転も可能となること、液化炭酸ガスを使用せずに済み大幅なコストダウンが期待されること、さらに、温室効果ガスである炭酸ガスを用いないことは、環境への負荷を低減することになるなど、新しい冷却方式を導入することにより得られるメリットは大きい。

参考文献

- 1) 亀田洋、松本幸一郎、江崎達哉、藤井大将、大橋眞、塙崎卓哉(2005) : BPX Dioxin I 及びBPX Dioxin II キャピラリーカラムによるダイオキシン類測定の効率化に関する検討 平成15年度 日本環境衛生センター所報 第31号、p58-65
- 2) 亀田洋、松本幸一郎、江崎達哉、藤井大将、大橋眞、塙崎卓哉(2005) : ソルベントカット大量注入法(SCLV)におけるOCDD及びOCDFの分解の抑制に関する検討 第14回環境化学討論会講演要旨集、p374-375

Summary

Solvent-cut large volume injection (SCLV) has been used for highly sensitive quantitative analysis of dioxins with two kinds of capillary columns (BPX-Dioxin-I and

BPX-Dioxin-II) since 2003. This method provided complete separation and enabled quantification of isomers that could not be separated efficiently under the conventional method. SCLV, however, has not been able to run continuously for an extended period and has a high operating cost because liquefied carbon dioxide gas was used as a cold trap. The cold trap method using the insulation expansion principle was developed to replace the liquefied carbon dioxide cold trap, and the condition obtained was applied to the analysis of PCDDs/PCDFs and Coplanar PCBs. Using this developed method, the analytical results obtained have been equal to those obtained under the conventional method. Consequently this method enabled continuous analysis for an extended period and was useful for reducing costs.