

## 大量注入装置を用いた GC-MS分析法によるダイオキシン類分析

飛石和太, 堀就英, 黒川陽一, 石黒靖尚, 飯田隆雄

大量注入装置 (SCLV injection system) を用いたGC-MS分析法によるダイオキシン類分析において, 極性の異なる分析カラムの分離特性の検討を行った. その結果, シアノプロピル系の液相を用いた強極性カラムによる測定において, 2,3,7,8-TeCDD付近の分離が良好で, 従来法 (JIS法) とほぼ同等の分離特性を持つことがわかった.

[ キーワード : SCLV injection system, ダイオキシン類, GC-MS分析 ]

### 1 はじめに

GC-MS分析の測定感度を上げる方法として, 機器への試料注入量を増やす目的で大量注入装置が知られている. この中でSolvent Cut Large Volume (SCLV) injection systemは, 注入部を変更することなく大量注入を実現できる点が他の装置と比べ特徴的である<sup>1)2)</sup>. 具体的には, プレカラムにおいて目的成分だけを次のコールドトラップ部へ送り, 他を系外へ排出する. コールドトラップ部で分析カラムの先端に濃縮された目的成分だけがMS部へ送られる. この手法の利点は, 溶媒などの不要な成分をMS部へ導入しないこと, コールドトラップによって目的成分のバンドが狭まりシャープなクロマトグラムが得られること, 分析カラムに通常よりも径が細く短いカラムを使用できる点である. これによりキャリアガス量を減らしMS部の真空度を上げることでSN比を向上させ, ダイオキシン類分析の高感度化に有効な手法と考えられる. しかしこの手法の応用例は限られており, 無極性カラムでの血液中ダイオキシン類測定への適用例<sup>3)</sup>と筆者らの応用例<sup>4)</sup>が報告されているのみである. そこで本研究では, 大量注入装置を用いたGC-MS分析法によるダイオキシン類分析において, 種々のキャピラリーカラムを用いた場合の分離特性について検討を行なった.

### 2 実験方法

測定に用いた装置と分析カラムについて表1にまとめた. すべての測定においてプレカラムは固定とし, 分析カラムを交換して測定を行い, 3種のクロマトグラムを

得た. 測定には, 排ガスから得たダイオキシン類抽出液 4  $\mu$  L を用い, 測定条件は表2にまとめた.

### 3 結果と考察

分析カラム1~3を用いた測定より得られた, TeCDDsのクロマトグラムをそれぞれ図1~3に示す. 矢印は, 異性体2,3,7,8-TeCDDの溶出位置を示している. 分析カラム1は, シアノプロピル系の液相を用いた強極性カラムであり, JIS法<sup>5)</sup>で採用された液相と同種のものである. 図1より分離特性はJIS法に示されたものにほぼ等しかった. 特にHxCDFsの測定においてはJIS法以上の分離が得られた. 分析カラム2もシアノプロピル系の強極性カラムであるが, 2,3,7,8-TeCDD付近の分離は十分ではなく, 2,3,7,8-TeCDDと他の異性体との混合ピークであったため定量分析には使用できない. 同じ液相を持つカラムであっても製品によって分離特性は異なっていた. 分析カラム3は5%フェニル基相当の無極性カラムであり, 2,3,7,8-TeCDD付近の分離は, 分析カラム1よりやや劣る程度であった. しかし, 他のTeCDFs, PeCDFsの測定において十分な分離が得られなかったため, 総合的には定量分析には使用できない.

クロマトグラム上の各ピークは, SCLV injection systemを用いない場合と比較してシャープになった. 標準物質 (2,3,7,8-TeCDD) でピークの始点から終点を同じ測定条件で比較したところ, 用いない場合の約14秒に対して約7秒であった. SCLV injection systemを用いた測定では, コールドトラップにより目的成分がフォーカスされ, バンド幅が狭くなるため各ピークがシャープに

表1 使用した装置と分析カラム

GC	SCLV injection system (SGE, Australia) HP-6890 (Agilent Technology, USA)
MS	AutoSpec-Ultima (Micromass, UK)
プレカラム	BPX-5 : 5m×0.25mm×0.25µm (SGE, Australia)
分析カラム1	Rtx-2330:40m×0.18mm×0.10µm (Restek, USA) シアノプロピル系
分析カラム2	BPX-70 :30m×0.15mm×0.15µm (SGE, Australia) シアノプロピル系
分析カラム3	BPX-5 :30m×0.15mm×0.15µm (SGE, Australia) 5%フェニル基相当

表2 測定条件

Inj. temp.	300
Oven temp.	80 20 /min 260 (8min) 40 /min 180 (1min) 5 /min 260 (14min)
Purge on time	5 min
Cold trap	3-10min cooling
Solvent cut	5-17min solvent cut valve: off

なったものと考えられる。

以上より、大量注入装置を用いたGC-MS分析法によるダイオキシン類分析において、3種の異なる分析カラムの分離特性について検討を行った結果、分析カラム1を用いた測定において、2,3,7,8-TeCDD付近の分離が良好で、従来法(JIS法)とほぼ同等の分離特性を持つことがわかった。

#### 4 謝辞

本研究を行うにあたって、技術情報を提供いただいたSGE Japanの江崎達哉氏に感謝いたします。

#### 文献

1. 松村徹ら:第8回環境化学討論会, 104, 1999.
2. 松村徹ら:第9回環境化学討論会, 174, 2000.

3. 増崎優子ら:第9回環境化学討論会, 402, 2000.
4. 飛石和大ら:第11回環境化学討論会, 550, 2002.
5. 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法, JIS K 0311, 1999.

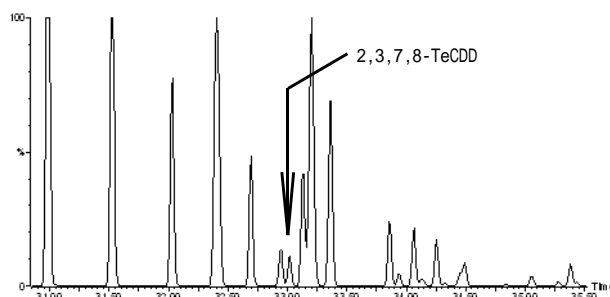


図1 TeCDDsクロマトグラム(Rtx-2330)

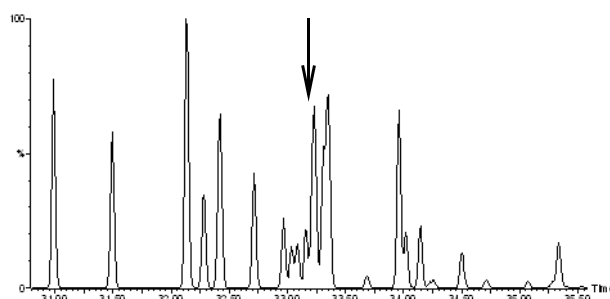


図2 TeCDDsクロマトグラム(BPX-70)

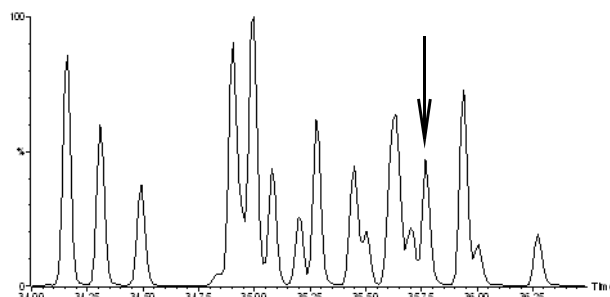


図3 TeCDDsクロマトグラム(BPX-5)

## Dioxin analysis by GC-MS using SCLV injectin system

Kazuhiro TOBIISHI, Tsuguhide HORI, Yoichi KUROKAWA, Yasuhisa ISHIGURO, Takao HIDA

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,  
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

The aim of this study is to investigate the separation characteristics of three analytical columns for analyzing dioxins using GC-MS equipped with a solvent cut large volume (SCLV) injection system. The cyanopropyl column demonstrated good separation near the peak of 2,3,7,8-TeCDD, and the separation characteristics were similar to those of the method of JIS.

[Key words : SCLV injection system, dioxin, GC-MS]