

## Point

ダイオキシン類分析において、従来使用されてきた機器の製造終了やヘリウムガスの入手困難という状況に直面しています。これらの問題を解決するため、ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計(GC-MS/MS)と水素ガスを組み合わせる新たな分析方法を検討し、公定法と同等の性能で分析ができることを検証しましたのでご紹介いたします。

## ダイオキシン類分析 ～新たな分析方法の検討～

環境創造研究所 化学部門 環境化学部 松井 大宜、稲葉 康人、高橋 厚、水谷 太

### はじめに

ダイオキシン類は、環境中に極微量にしか存在していないものの、難分解性で生物への蓄積性が高く毒性も強いことから、排出基準や環境基準が設定されています。ダイオキシン類の定性・定量分析で使用される分析機器やキャリアーガス(移動相)については、公定法※で決められていますが、近年、新たな分析方法の検討が求められています。その背景と当社での検討内容について以下に示します。

※公定法： 国やそれに準ずる公定試験機関によって定められた物質の分析や試験方法。

### (1)分析機器

日本国内でダイオキシン類分析が始まった1990年代から今日まで、公定法では、その性能の高さから「ガスクロマトグラフ-二重収束形質量分析計(GC-HRMS)」が使用されてきました。しかし、近年、製造部品の調達が困難になってきており、装置メーカーによるGC-HRMSの製造終了が相次ぎ、公定法に基づくダイオキシン類の分析が継続困難な状況に陥りつつあります。

一方、GC-MS/MSを含むGC-MS全体の性能が向上し、ダイオキシン類分析に使用できるだけの能力を有する可能性が報告されています。



図1 ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計(GC-MS/MS)

そこで、当社が保有するGC-MS/MS(図1)を用いて、公定法で要求される精度でのダイオキシン類分析が可能であるか検証しました。

### (2)キャリアーガス

化学物質の分析に用いられるガスクロマトグラフ-質量分析(GC-MS)法では、常時、装置内部にキャリアーガスを流しながら測定を行います。キャリアーガスとして、主にヘリウム(He)、水素(H<sub>2</sub>)および窒素(N<sub>2</sub>)が使用されていますが、なかでもHeは分析対象の化学物質と反応しにくいこと、安全で使用しやすい等の利点により、多くの化学分析でキャリアーガスとして使用されています。

Heは天然ガスの副生成物として一部の地域でのみで生産されています。近年、経済成長の高い地域でのHe需要量の増加、生産地域における大規模な新規生産プロジェクトの停滞、世界的な流通の停滞等により、需要と供給が崩れています。そのため、Heの購入価格は2022年と比較して2倍以上に高騰し、GC-MSを保有する国内の分析機関ではHeを十分確保できない事例が報告されています。

このような状況を受けて、キャリアーガスをHeからH<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>に変更する検討が盛んに行われています。農薬分析ではH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>が、カビ臭物質分析ではH<sub>2</sub>の使用が分析マニュアルに追加されました。当社でも、これらの分析ではH<sub>2</sub>等への代替を進めています。今回、ダイオキシン類分析においても、分離能力や感度等の面でN<sub>2</sub>よりも有用なH<sub>2</sub>をHeの代替として適用できるか検証しました。

## GC-MS/MSとH<sub>2</sub>ガス代替の検証

### (1)測定条件

GC-HRMSの測定条件をGC-MS/MSに適用し、ダイオキシン類分析を実施しました。検量線、検出下限、実試料の分析値が公定法の要求精度を満たしているかという観点で2種類のキャリアーガス(He、H<sub>2</sub>)による分析結果を比較しました。水素ガス発生装置(図2)によりGC-MSへH<sub>2</sub>を供給し、流量はGC-HRMSの条件である1.0mL/minに統一しました(表1)。



図2 水素ガス発生装置

表1 測定条件

GC-MS/MS : Agilent 7010B
注入口 : 300°C 注入量 : 2 $\mu$ L
キャリアーガス : He or H <sub>2</sub> 流量 : 1mL/min
GC-MSインターフェイス : 290°C
イオン源温度 : 350°C エミッション : 100 $\mu$ A
イオン化エネルギー : 70 eV
測定方法 : 多重反応モニタリング(MRM)
測定対象化合物 : PCDDs/Fs GCカラム : BPX-DXN
測定対象化合物 : 一部のPCDFsとDL-PCBs GCカラム : RH-12ms

## (2)標準試料の分析値比較

ダイオキシン類の標準液を用いて、GC-HRMS(He)、GC-MS/MS(He)、GC-MS/MS(H<sub>2</sub>)による分析を行い、検量線を作成しました。全てのダイオキシン類について良好な直線性の検量線が得られ、使用機器やキャリアーガスに問題がないことを確認しました。

次に、GC-MS/MS(He)およびGC-MS/MS(H<sub>2</sub>)で検出下限を算出し、GC-HRMS(He)と比較したところ、同等の結果が得られました(図3)。全てのダイオキシン類について

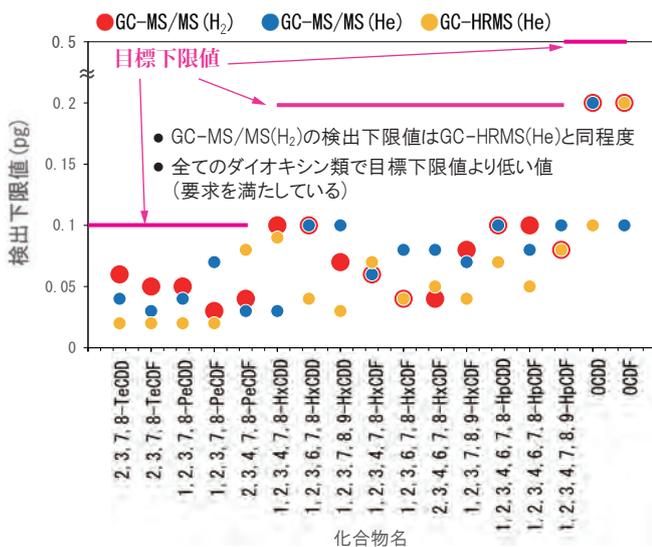


図3 検出下限値の比較

て、いずれも公定法で要求される目標下限値を満たす良好な結果が得られました。このことから、GC-MS/MS(He)やGC-MS/MS(H<sub>2</sub>)についても十分な精度があり、公定法に記載されている性能を満足していることが確認されました。

## (3)実試料の分析値比較

GC-MS/MS(He)、GC-MS/MS(H<sub>2</sub>)についてGC-HRMS法と比較するために、実試料を分析した結果を比較しました。図4では、横軸がGC-HRMSの分析値、縦軸がGC-MS/MS(He)またはGC-MS/MS(H<sub>2</sub>)の分析値を示しています。

GC-MS/MS(He)、GC-MS/MS(H<sub>2</sub>)の分析値は、いずれの濃度域でもGC-HRMSの分析値の $\pm 15\%$ 以内にあります。このように、GC-MS/MS(He)やGC-MS/MS(H<sub>2</sub>)の分析値が、GC-HRMSの分析値の測定誤差の範囲内にあることから、実試料分析に適用した場合でも、精度に問題ないことが確認できました。

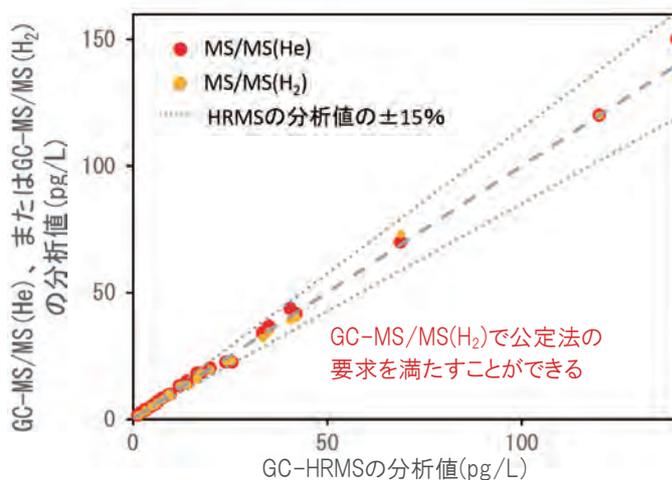


図4 実試料における分析値の比較

## おわりに

今回の検証により、GC-MS/MS(He)やGC-MS/MS(H<sub>2</sub>)が、GC-HRMSと同等の性能を有しており、ダイオキシン類分析に使用できることが確認できました。また、HeとH<sub>2</sub>それぞれの価格を比較すると、H<sub>2</sub>を使用することでキャリアーガスのコストを75%以上削減することができることから、公定法の分析方法として現実的な代替案となり得ます。現在、この結果をもとに、新たな分析方法を関連マニュアルへ追加することを働きかけています。今後はPOPs等の化合物にもHeからH<sub>2</sub>等の代替を進め、持続可能な化学分析法の開発と発展につなげていきたいと考えています。