

ダイオキシン類の測定に係る現行公定法の概要

現在の公定法(高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた方法)によるダイオキシン類の測定は、参考図のフローチャートに示すとおり行われており、各操作の概略は以下のとおりである。

ダイオキシン類の測定は極微量の物質を測ることとなるため、大量の試料を採取するとともに、前処理として、採取した試料からダイオキシン類を抽出・濃縮し、測定を妨害する物質を除去するなどの操作が必要である。さらに、測定が正確に行われたことを確認するため、試料に内標準物質を添加するなど、測定の精度を十分確保しながら、測定を行う必要がある。

1 測定方法

1.1 試料の採取(排出ガスの場合)

ダイオキシン類は非常に低濃度であるため、排出ガス中のダイオキシン類を直接測定することはできない。このため、煙突から排出ガスを大量に真空ポンプにより吸引し、ろ紙によりすす(ばいじん)を除去した上で、液体や吸着剤に捕集する。

排出ガスの採取に当たっては、図1に示した試料採取装置を使用する。

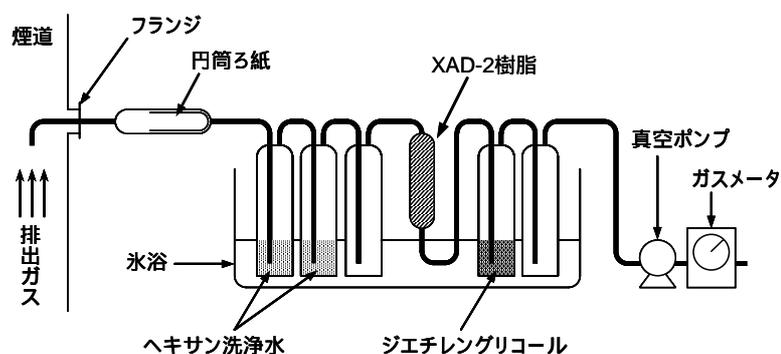


図1 排出ガス採取装置の模式図

ダイオキシン類は、排出ガスがヘキサン洗浄水(1段目の吸収瓶)を通過する際に、冷却され、水中に一部が捕集される。次に、ダイオキシン類吸着剤(XAD-2樹脂)を通過することにより、さらに捕集される。最後にジエチレングリコール(2段目の吸収瓶)を通過することにより、完全にダイオキシン類が捕集される。

(試料採取の全体の流れ)

試料の採取にあたっては、必要に応じて、事前に煙突の位置や、施設の状況の下見を行う。当日は、採取装置の組み立て、排出ガスの速度の測定等を行い、試料を採取する(通常4時間以上(法施行規則で規定))。採取終了後、装置の解体、試料の回収等を行う。これに加え、事前準備、試料の運搬等が必要である。

(機材等の準備)

試料の採取にあたり、事前に下記の機材等の準備が必要である。

円筒ろ紙: 600 に加熱された電気炉で2時間程度焼き、不必要な有機物などを除く。

ヘキサン洗浄水: ヘキサンと蒸留水を振とう攪拌し、有機物を除去した水(洗浄水)を作る。

XAD-2樹脂: アセトンで16時間、トルエンで16時間以上、ソックスレー抽出法(後述)によって抽出と洗浄を行い、真空乾燥する。

ガラス器具類: 十分に洗浄し、場合によっては200以上の乾燥機の中で2時間以上加熱し、密栓して保管する。

(内標準物質の添加)

試料採取の前に内標準物質を吸着捕集部又は液体捕集部に添加する(サンプリングスパイク)。

これは、以降の操作において、ダイオキシン類が失われたりしていないかを確認するものであり、あらかじめ質量数の異なる炭素等で印を付けたダイオキシン類の異性体(内標準物質)を試料に添加し、その量を測定することにより行う。測定した内標準物質の量が異常に少ない場合や多い場合には、再度操作をやり直す。

同様に、クリーンアップ操作や GC/MS(後述)への試料注入が的確に行われているかを確認するため、採取した試料の抽出を行う前及び GC/MS に試料を注入する前に内標準物質(それぞれ、クリーンアップスパイク、シリジンスパイク)を添加する。

1.2 前処理

採取したダイオキシン類を含む試料を測定に供するためには、以下の前処理が必要である。

(1) 抽出

採取したダイオキシン類を、ばいじん(円筒ろ紙に吸着しているばいじん)、液体(ヘキサン洗浄水、ジエチレングリコール)、吸着剤(XAD 樹脂)から溶かし出す(抽出する)。ダイオキシン類の抽出には、以下のような操作が必要である。

(塩酸処理)

ばいじんの粒子を崩して、塩酸に溶ける成分を溶かし出すことによって、ダイオキシン類を容易に抽出できるようにする前処理。塩酸による溶解、ろ過、乾燥等を行う。

(ソックスレー抽出)

ばいじん及び吸着剤に捕集されたダイオキシン類は、以下のソックスレー抽出法により抽出する。

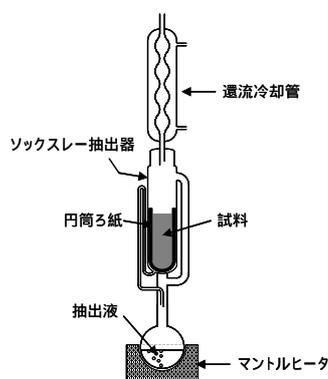


図2 ソックスレー抽出法の模式図

フラスコに入れたトルエンをヒータにより加熱する。加熱されたトルエンは沸騰して気化するが、ソックスレー抽出器の冷却器によって液化し、抽出管の中にあらかじめ入れられている円筒ろ紙に入れた試料の上に滴下され、試料からダイオキシン類が溶け出る。これが長時間繰り返されることにより、試料に含まれている全てのダイオキシン類をトルエンに溶かし出す。ソックスレー抽出は16時間程度が必要。

(液 - 液抽出)

液体に捕集されたダイオキシン類は、有機溶媒(トルエンまたはジクロロメタン)を加えて、振とう攪拌することによって有機溶媒に溶かし出す。この操作は3回繰り返す。

(2) クリーンアップ

クリーンアップ操作では、ダイオキシン類を測定する上で妨害となる物質(硫黄分、有機物等)を除く。通常、多層シリカゲルカラム処理(図3参照) アルミナカラム処理(必要に応じて) 活性炭カラ

ム処理の順に操作を行う。

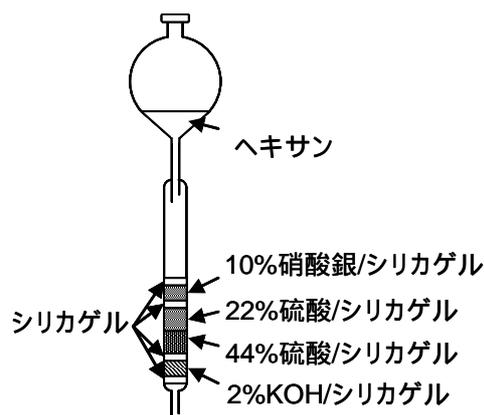


図3 多層シリカゲルカラムの模式図

多層シリカゲルカラム処理

10%硝酸銀シリカ層で、硫黄を化学構造に含んでいる成分を除去する。

22% / 44%硫酸シリカゲル層で、易分解性の有機物(ベンゼン環を持つ成分など)を除去する。

2%KOH シリカ層で、試料中に含まれている上記の除去方法によって生成される酸性物質や硫酸を除去する。

アルミナカラム処理

脂肪族炭化水素の多くとPCBを除去する。アルミナカラムの代わりに活性炭 / シリカゲルカラムが用いられることが多い。

活性炭カラム処理

活性炭は、ダイオキシン類のような平面構造を持つ化合物を強く吸着することが知られており、必要に応じ、ダイオキシン類を選択的に分離するために使用される。

1.3 GC/MS による測定

クリーンアップ操作を行った試料液を、キャピラリーカラムガスクロマトグラフ / 高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS)によりダイオキシン/ジベンゾフラン、コプラナーPCBについて、それぞれ測定する。

1.4 データ解析・確認・定量結果の確定

ダイオキシン類は極微量であるため、測定結果を精査し、結果を確定するために以下の作業を行う。

HRGC/HRMS から得られたクロマトグラムと呼ばれるデータを解析し、多数の物質の中でどれがダイオキシン類のデータなのかを個々に判定する。

測定結果から、異性体別のダイオキシン類の量を算出する。さらに、この結果からダイオキシン類の毒性等量値を算出する。

内標準物質が適切に測定されているか確認する。

必要に応じ、精度が保たれているかどうかを確認するための追加測定を実施する。

結果を複数の担当者でチェック・確認し、定量値を確定する。

適切に分析が行われていたことを示す報告書を作成する。

2 ダイオキシン類測定の現状

(1) 測定機関

我が国においては、現在、公定法によるダイオキシン類の測定は100を超える機関において実施されている。

(2) 測定に要する費用

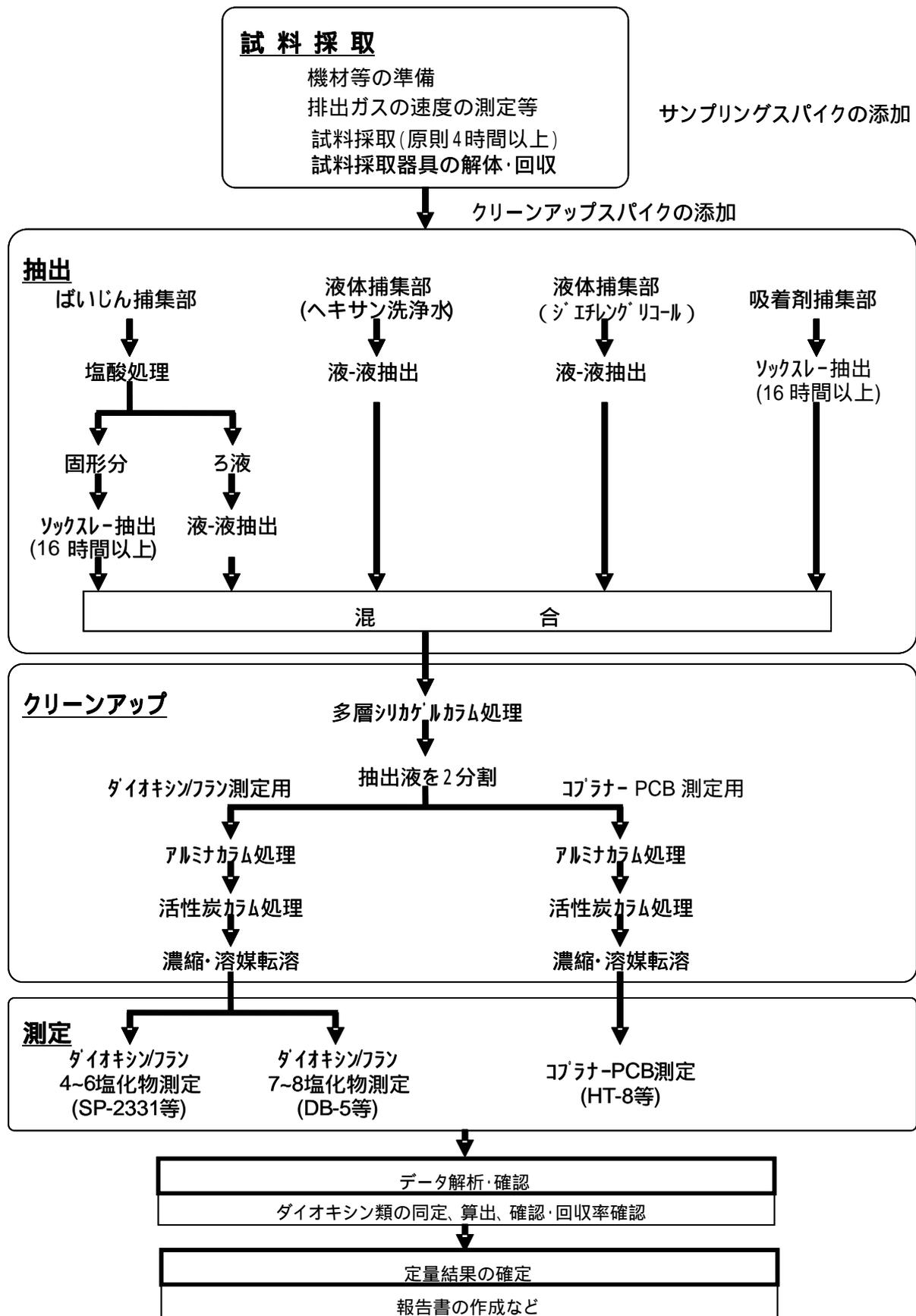
測定装置: 5000万 ~ 8000万円/台

測定を行うための実験室の整備: 数千万 ~ 2億円程度

その他、薬品類、人件費等

1試料あたり20万円程度

(3) 測定に要する時間(排出ガスの場合):計10~20日程度



参考図 現行公定法によるダイオキシン類測定のプロフローチャート(排出ガス)