

臭素化ダイオキシン類の分析法検討—その1

—高分解能GCMS分析において—

昨今、塩素化ダイオキシン類の測定・分析に関しては、日本工業規格等に則って、精密な定量分析及び解析が行われている。一方、塩素化ダイオキシン類と同等の毒性を有している事が懸念される臭素化ダイオキシン類に関しては、2000年3月に「ポリブロモジベンゾ-p-ジオキシン(以後、PBDDsと略す)及びポリブロモジベンゾフラン(以後、PBDFsと略す)の暫定調査方法(案)」が作成され、一部ではまれに測定されてはいるものの、実際には具体的な測定・分析方法の詳細検討が十分ではないのが現状である。そこで今回、高分解能GC-MS装置を用いた臭素化ダイオキシン類の測定において、スプリットレス注入時の注入口温度に対する臭素化ダイオキシン化合物の熱分解による脱臭素化挙動を考察した。

[検討方法]

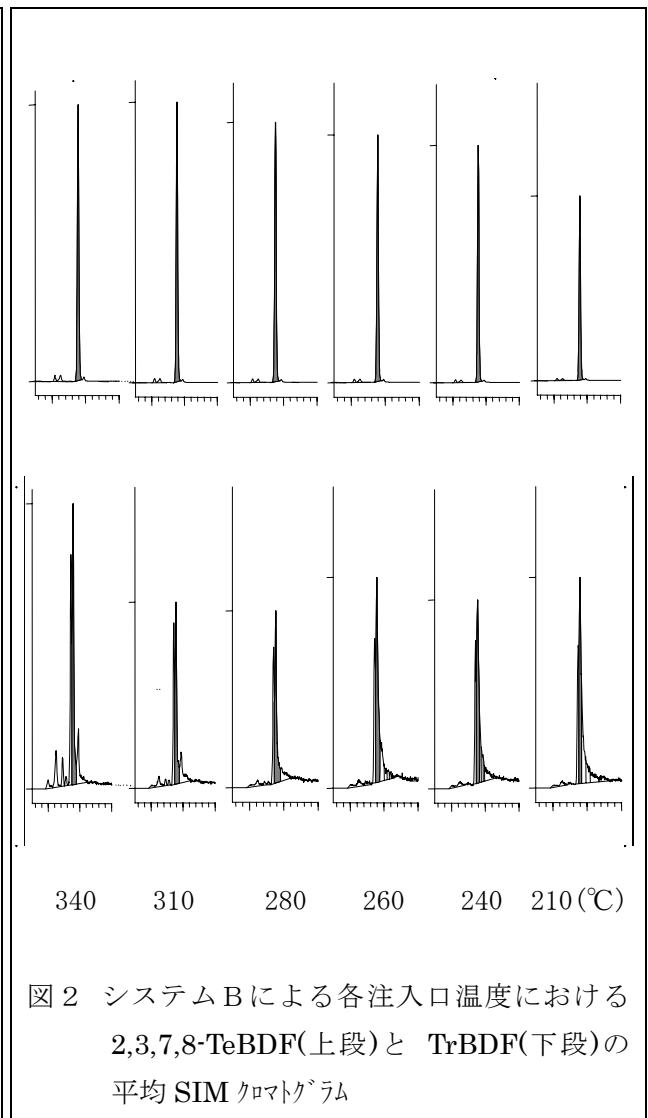
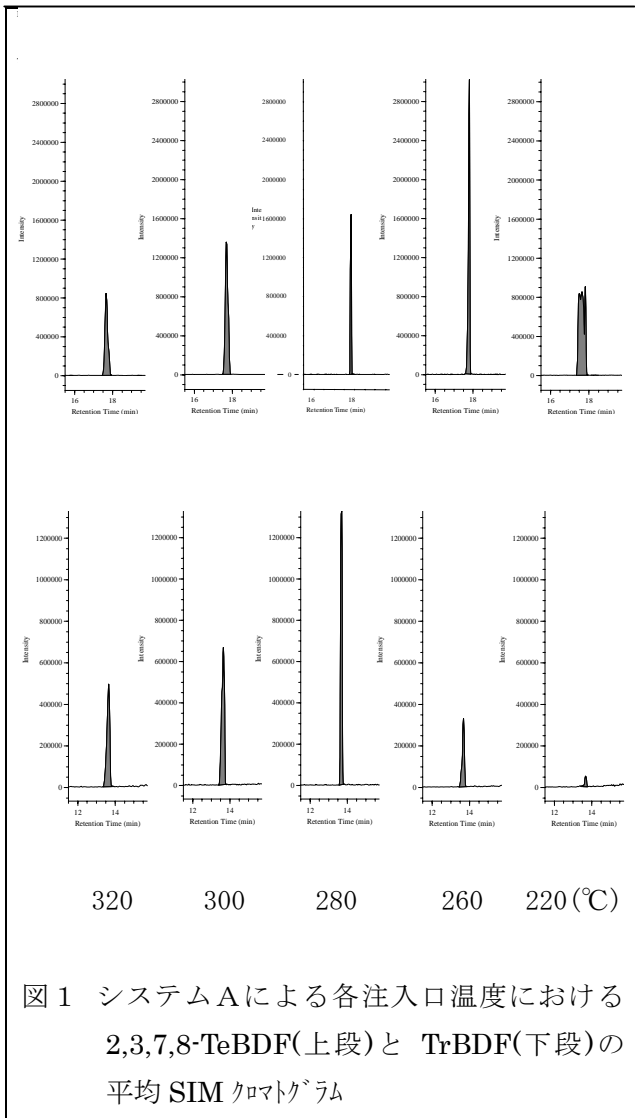
臭素化ダイオキシン類化合物は、光による分解性が高いことが報告されており⁽¹⁾、スプリットレス注入法における試料の瞬間加熱においても、熱分解を引き起こすことが懸念された。そこで210°Cから340°Cの間のいくつかの異なるGC注入口温度で測定を行い、温度に対する目的対象化合物の検出感度の比較、脱臭素化化合物ピークとの強度比等の結果から、GC注入口における熱分解挙動を確認し、GCの注入方法について検討した。

測定に使用した装置は、JMS-700D 高分解能二重収束型質量分析計で、分離カラムにはJ&W社製のDB-5HTを使用し、質量分解能12,000、加速電圧10kVにてSIM測定を行った。分析対象化合物は、2,3,7,8-TeBDF/TeBDDである。また、異なる2台のシステムA及びBを用いてまったく同様の測定条件で測定することによって、脱臭素化挙動の比較検討を行った。

[結果と考察]

A及びBそれぞれのシステムによるSIMクロマトグラム結果を図1及び2に示した。また各図の上段には、各注入口温度に対する2,3,7,8-TeBDF 2チャンネルの平均SIMクロマトグラムを、そして下段には、注入口における熱分解を想定し、その脱臭素化体であるTrBDFの平均SIMクロマトグラムを示した。両システム共に、2,3,7,8-TeBDFはおよそ18分、そしてTrBDFは13分の保持時間でそれぞれ溶出した。まずシステムAでは、図1上段の結果から、2,3,7,8-TeBDFのピーク強度は注入口温度が260°Cで最も感度が良く、高温及び低温になるにつれて感度の低下傾向が観測された。また下段の結果からは、TrBDFのピークが、全ての注入口温度範囲において高濃度で検出されており、280°Cで最もピークが高いことが確認された。本試料には、TrBDFが含まれていないことから、このTrBDFは、2,3,7,8-TeBDFの熱分解によって生成された脱臭素化体化合物と考えられる。また検出されたTrBDFは、非常にシャープなピーク波形をしていることから、その熱分解反応は注入口内で起きていると推測される。熱分解の傾向としては、注入口が260°C以上では熱分解反応が増大し、低温側

では気化効率の低下と僅かな熱分解反応が起きていることが推測される。



一方、システムBでは、図1の上段の結果から、2,3,7,8-TeBDFのピーク強度は注入口温度にかかわらずほぼ一定で、温度の上昇に応じてわずかにピークが高くなる傾向が見られた。また下段のTrBDFピークの結果でも、そのピーク強度は注入口温度に依存せず、ほぼ同レベルを示している。さらにシステムAの結果と大きく異なる点は、TrBDFピークのS/Nが極めて低いことであり、すなわちこれは、システムBの注入口では熱分解反応が非常に起き難いことを示唆している。

以上の結果、システムAとBの間で顕著に異なる熱分解傾向が観測された。仮にシステムAのような装置を使用した場合、スプリットレス注入法では熱分解による脱臭素化体が生成されるため、定量精度の低下を招く恐れがあり、オンカラム注入法等他の注入方法の検討が必要となるが、一方のシステムBの場合では、スプリットレス注入法は十分に使用に堪えるものと考えられる。残念ながら現状では、この両システム間の相違の原因は不明であるため、今後の課題としてさらに検討を行うことにする。従ってもし臭素化ダイオキシンの分析を行う場合は、まず初めに使用システムの熱分解傾向を確認することをお勧めする。

[参考文献]

(1) W. Chatkittikunwong, C. S. Creaser, Chemosphere Vol. 29, No. 3, 547-557 (1994)