

MiURA Technical Report

GC/MS用 DXN自動前処理装置

ダイオキシン類自動前処理・測定システム

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

2017/09/25

GC/MS 用ダイオキシン類自動前処理装置

～新型精製カラムを用いた内標準物質回収率と精製効果 排ガス試料～

1. はじめに

JIS K 0311: 2008「排ガス中のダイオキシン類の測定法」及び JIS K 0312: 2008「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定法」の 6.1 試料の前処理の概要において、JIS に挙げた精製操作以外の操作であっても、次の条件を満たすことが確認されれば用いても良いと記載され、以下の 3 点が規定されている。

「適用する試料媒体について、5 以上の採取地点の異なる試料を用いて 5 回以上の繰返し、計 25 点以上のデータが必要である。

- a) 対象とするダイオキシン類の回収率が 90 %以上である。
- b) JIS 規格において規定されている精製操作で得られた試料液と適用しようとする新規の操作方法によって得られた試料液を、四重極形などの低分解能の GC/MS を用いてダイオキシン類を測定する場合のガスクロマトグラフの条件で測定質量数が 50～450 の範囲の全イオン検出法によって測定し、得られたそれぞれのクロマトグラムを比較して精製効果に差がないか、又はこの規格の精製操作以上の効果が得られることを確

認する。

- c) 適用しようとする新規の操作方法によって得られた試料液について、JIS 規格による SIM 測定操作を行い、分析対象成分によるピークの出現する付近において質量校正用標準物質のモニターチャンネルに変動がないことを確認する。」

GC/MS 用自動前処理装置を用いた精製操作は、JIS に記載された精製法に準拠しているが、精製効果と精製効率を高めるための機能が付加されている⁽¹⁾。そしてこの度、品質向上と取り扱い易さの向上を目的に精製カラムのケーシングを樹脂化した(以下、新型精製カラム)。本レポートでは、精製カラムを従来型精製カラムから新型精製カラムへ変更するに当たり、JIS 規定に従って行った妥当性確認試験の結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 回収率の試験方法

新型精製カラムによる精製

排ガス試料の粗抽出液をある一定量(定量下限値以上を満たす試料量相当)を分取してデカンへ溶媒置換し、試験溶液とした。

試験溶液にダイオキシン類内標準物質(クリーンアップスパイク:¹³C₁₂- PCDD/DFs 17種, ¹³C₁₂- DL-PCBs 12種)を添加し、その溶液を新型精製カラムの上部へ添加した。その後、カラムジョイント、濃縮カラム等を自動前処理装置に装着後、シーケンスをスタートさせた。約2時間後、約1.5mlに濃縮されたトルエン精製液を回収し、窒素気流下にて約20 μ lに濃縮した。そこに、シリンジスパイクを添加し、さらに窒素気流下にて約20 μ lに濃縮した。十分に攪拌後、GC/HRMS(二重収束質量分析計)にて測定した。

以上の操作を、5つの採取地点の異なる試料について5回繰り返した。

2.2 精製効果の試験方法

新型精製カラム、従来型精製カラム及び公定法の精製効果を比較確認するため、各精製液についてGC/LRMS(四重極質量分析計)を用いて測定質量数50~550の範囲の全イオン検出法によって測定した。

新型精製カラムによる精製液は2.1で試験した5試料各5回繰り返しの各1回分を供した。

従来型精製カラムによる精製

従来型精製カラムを用いた自動前処理装置による精製を2.1で試験した5試料について各1回行った。なお、試験操作は2.1に記述した操作に準じた。

公定法による精製

多層シリカゲルカラムは、 ϕ 15 \times 300mmのガラスクロマト管を用い、活性炭分散シリカゲルによる分離は、 ϕ 6 \times 50mmのリバース操作が可能なクロマト管を用いた。多層シリカゲルカラムから溶出したヘキサン精製液を約1~2ml程度に濃縮した。それを活性炭分散シリカゲルカラムに添加し、1fr. Hex 80ml、2fr. 25%DCM/Hex 40mlを通液させた後、カラムを逆

にし、3fr. Tol 60mlを通液させ、最後に2frと3frを混合した。この溶液を約20 μ lに濃縮した。

以上の操作を、2.1で試験した5試料について各1回行った。

GC/MS 測定条件

ガスクロマトグラフのキャピラリーカラムは、BPX-DXN(60m \times 0.25mm ID, SGE社製)を用いて、スクランクロマトグラムとPFKモニターチャンネルクロマトグラムを得た。測定の昇温条件は、以下に示す。

150 $^{\circ}$ C(1分保持) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 220 $^{\circ}$ C \rightarrow 2 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 260 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 320 $^{\circ}$ C(3.5分保持)

注入口温度は、250 $^{\circ}$ Cにてスプリットレス方式、キャリアガスはヘリウムにてコンスタントフロー(1.7mL/min)設定で行なった。

二重収束質量分析計はJMS-700D(日本電子社製)を用いた。MS測定はイオン源温度250 $^{\circ}$ C、イオン化電流500 μ A、イオン化エネルギー38eV、最大イオン加速電圧10kV、分解能10,000以上で行なった。また、グルーピング方式により測定を行っており、グループごとのPFKのモニター質量数は、1グループ目330.9792、2グループ目330.9792、3グループ目392.9760、4グループ目392.9760、5グループ目430.9729、6グループ目454.9729である。

四重極質量分析計は5973A(Agilent社製)を用い、イオン源温度230 $^{\circ}$ C、エミッション電流34.6 μ A、イオン化エネルギー70eV、測定質量数50~550の範囲の全イオン検出法によって測定した。

3. 試験結果

3.1 回収率

結果は、採取地点5(A~E地点と表記)、各採取地点の繰り返し試験5検体、計25の回収率データを表1~5に示す。表中のCV%とは、変動係数のこ

とである。

全ての試料において、分画ずれ等を起こすことなく良好な内標準物質の回収率 90%以上が得られていた。よって、自動前処理装置と新型精製カラムの組み合わせにおいても、JIS が要求する精製工程における回収率の条件を満たしていることが確認された。

3.2 精製効果

結果は、図 1～5 に示した。上段には、新型精製カラム、従来型精製カラム及び公定法のそれぞれの精製液のスキャンクロマトグラムを示し、下段には、新型精製カラムから得られた精製液の測定グループごと

の PFK モニターチャンネルクロマトグラムを示した。

全ての試料において、従来型精製カラムと同等なスキャンクロマトグラム、公定法と同等以上のスキャンクロマトグラムが得られた。さらに PFK モニターチャンネルクロマトグラムにおけるロックマスの落ち込みもないことから、新型精製カラムによる精製は従来型精製カラム及び公定法に替わるものとして有効であることが確認できた。

引用文献

- (1) TR-APA-001 GC/MS 用ダイオキシン類自動類自動前処理～内標準物質回収率と精製効果排ガス試料～)

表-1 排ガス A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	97	103	98	99	96	98	96	-	103	3
1,2,3,7,8-PeCDD	104	107	99	103	93	101	93	-	107	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	101	99	96	98	102	99	96	-	102	2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	102	102	99	101	108	102	99	-	108	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	93	102	96	90	102	97	90	-	102	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	93	94	94	97	94	94	93	-	97	2
OCDD	93	98	98	101	98	98	93	-	101	3

2,3,7,8-TeCDF	98	104	97	104	97	100	97	-	104	4
1,2,3,7,8-PeCDF	107	103	96	103	96	101	96	-	107	5
2,3,4,7,8-PeCDF	107	113	103	109	95	106	95	-	113	7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	99	95	100	100	99	95	-	103	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	98	95	95	99	97	95	-	100	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	99	101	96	95	102	99	95	-	102	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	101	95	99	105	100	95	-	105	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	95	103	93	96	98	97	93	-	103	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	93	103	99	103	96	99	93	-	103	4
OCDF	93	102	100	101	98	99	93	-	102	4

3,4,4',5'-TeCB	#81	93	98	93	96	101	96	-	101	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	97	97	93	96	97	96	-	97	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	98	98	99	95	96	97	-	99	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	100	102	97	101	99	100	-	102	2

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	92	98	91	93	96	94	-	98	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	96	94	94	91	92	94	-	96	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	93	96	97	97	96	96	-	97	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	92	92	96	92	93	93	-	96	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	96	104	94	102	97	99	-	104	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	105	99	98	100	95	99	-	105	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	102	98	94	99	97	98	-	102	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	106	103	98	99	99	101	-	106	4

表-2 排ガス B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	95	101	101	99	94	98	94	-	101	3	
1,2,3,7,8-PeCDD	97	102	105	104	99	101	97	-	105	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	94	97	99	97	93	96	93	-	99	2	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	101	101	97	98	99	99	97	-	101	2	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	96	98	97	101	96	98	96	-	101	2	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	97	96	98	98	94	97	94	-	98	2	
OCDD	92	94	95	99	93	95	92	-	99	3	

2,3,7,8-TeCDF	97	101	96	98	96	97	96	-	101	2	
1,2,3,7,8-PeCDF	95	98	107	98	96	99	95	-	107	5	
2,3,4,7,8-PeCDF	104	106	114	111	102	107	102	-	114	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	97	97	94	97	94	-	100	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	95	99	97	94	92	95	92	-	99	3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	99	101	99	100	95	99	95	-	101	2	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	96	98	102	99	95	98	95	-	102	3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	94	93	94	93	91	93	91	-	94	1	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	95	97	96	102	98	98	95	-	102	3	
OCDF	93	91	97	103	99	97	91	-	103	5	

3,4,4',5'-TeCB	#81	98	97	99	93	92	96	92	-	99	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	96	100	96	92	95	96	92	-	100	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	93	102	99	100	96	98	93	-	102	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	96	98	104	102	97	99	96	-	104	3

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	98	95	95	93	96	95	93	-	98	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	94	93	99	94	93	95	93	-	99	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	94	98	101	96	96	97	94	-	101	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	92	99	98	92	94	95	92	-	99	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	98	103	106	103	99	102	98	-	106	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	97	97	104	93	96	98	93	-	104	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	98	100	104	98	97	99	97	-	104	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	96	103	109	103	103	103	96	-	109	4

表-3 排ガス C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	93	98	94	93	94	95	93	-	98	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	113	101	107	106	100	105	100	-	113	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	106	94	106	96	101	101	94	-	106	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	106	101	103	109	107	105	101	-	109	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	104	97	105	98	103	101	97	-	105	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	96	99	97	93	96	96	93	-	99	2	
OCDD	102	107	95	100	102	101	95	-	107	4	

2,3,7,8-TeCDF	95	100	94	100	96	97	94	-	100	3	
1,2,3,7,8-PeCDF	108	99	102	100	103	102	99	-	108	3	
2,3,4,7,8-PeCDF	113	106	113	109	110	110	106	-	113	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	105	95	98	95	99	98	95	-	105	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	102	98	97	97	104	100	97	-	104	3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	112	102	104	97	107	105	97	-	112	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	106	97	101	102	104	102	97	-	106	3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	95	96	91	95	94	94	91	-	96	2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	99	106	96	95	101	99	95	-	106	4	
OCDF	103	108	102	105	107	105	102	-	108	3	

3,4,4',5-TeCB	#81	95	95	94	97	99	96	94	-	99	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	96	96	94	99	101	97	94	-	101	3
3,3',4,4',5-PeCB	#126	98	100	101	105	96	100	96	-	105	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	107	103	106	108	107	106	103	-	108	2

2',3,4,4',5-PeCB	#123	96	93	94	100	102	97	93	-	102	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	95	95	93	96	98	96	93	-	98	2
2,3,4,4',5-PeCB	#114	94	97	95	101	98	97	94	-	101	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	91	93	90	96	99	94	90	-	99	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	100	102	99	106	102	102	99	-	106	3
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	108	100	106	108	105	105	100	-	108	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	109	100	102	105	107	105	100	-	109	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	107	101	108	109	106	106	101	-	109	3

表-4 排ガス D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		91	95	98	98	98	96	91	-	98	3
1,2,3,7,8-PeCDD		104	103	106	99	105	103	99	-	106	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD		106	107	110	104	102	106	102	-	110	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD		107	106	114	105	112	109	105	-	114	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		103	101	104	98	103	102	98	-	104	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		95	91	96	94	100	95	91	-	100	3
OCDD		102	98	99	102	102	101	98	-	102	2

2,3,7,8-TeCDF		92	94	99	96	101	96	92	-	101	4
1,2,3,7,8-PeCDF		105	100	104	94	107	102	94	-	107	5
2,3,4,7,8-PeCDF		108	105	108	101	118	108	101	-	118	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		103	96	100	95	101	99	95	-	103	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF		99	96	102	94	106	99	94	-	106	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF		104	102	103	101	109	104	101	-	109	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		104	103	106	98	109	104	98	-	109	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		97	94	93	98	98	96	93	-	98	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		98	97	102	97	99	99	97	-	102	2
OCDF		99	105	101	103	109	103	99	-	109	4

3,4,4',5'-TeCB	#81	92	93	98	96	90	94	90	-	98	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	93	95	97	94	96	95	93	-	97	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	101	96	104	101	108	102	96	-	108	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	105	102	103	98	111	104	98	-	111	5

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	96	102	93	101	97	93	-	102	4
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	93	95	101	93	101	96	93	-	101	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	96	91	102	96	105	98	91	-	105	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	93	94	100	91	98	95	91	-	100	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	102	102	108	102	113	105	102	-	113	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	107	99	110	100	109	105	99	-	110	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	105	104	104	99	107	104	99	-	107	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	110	106	110	105	109	108	105	-	110	2

表-5 排ガス E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

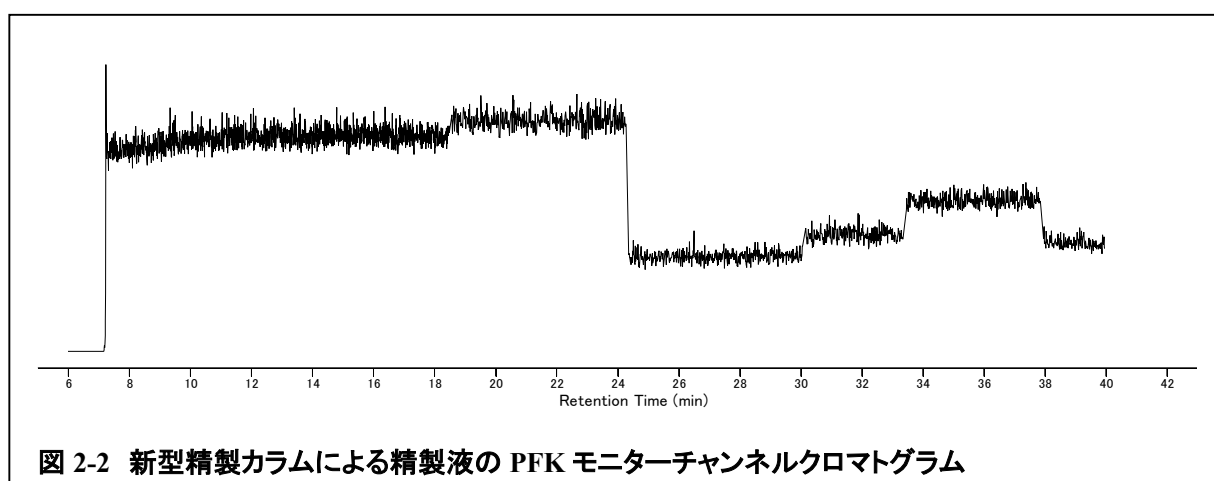
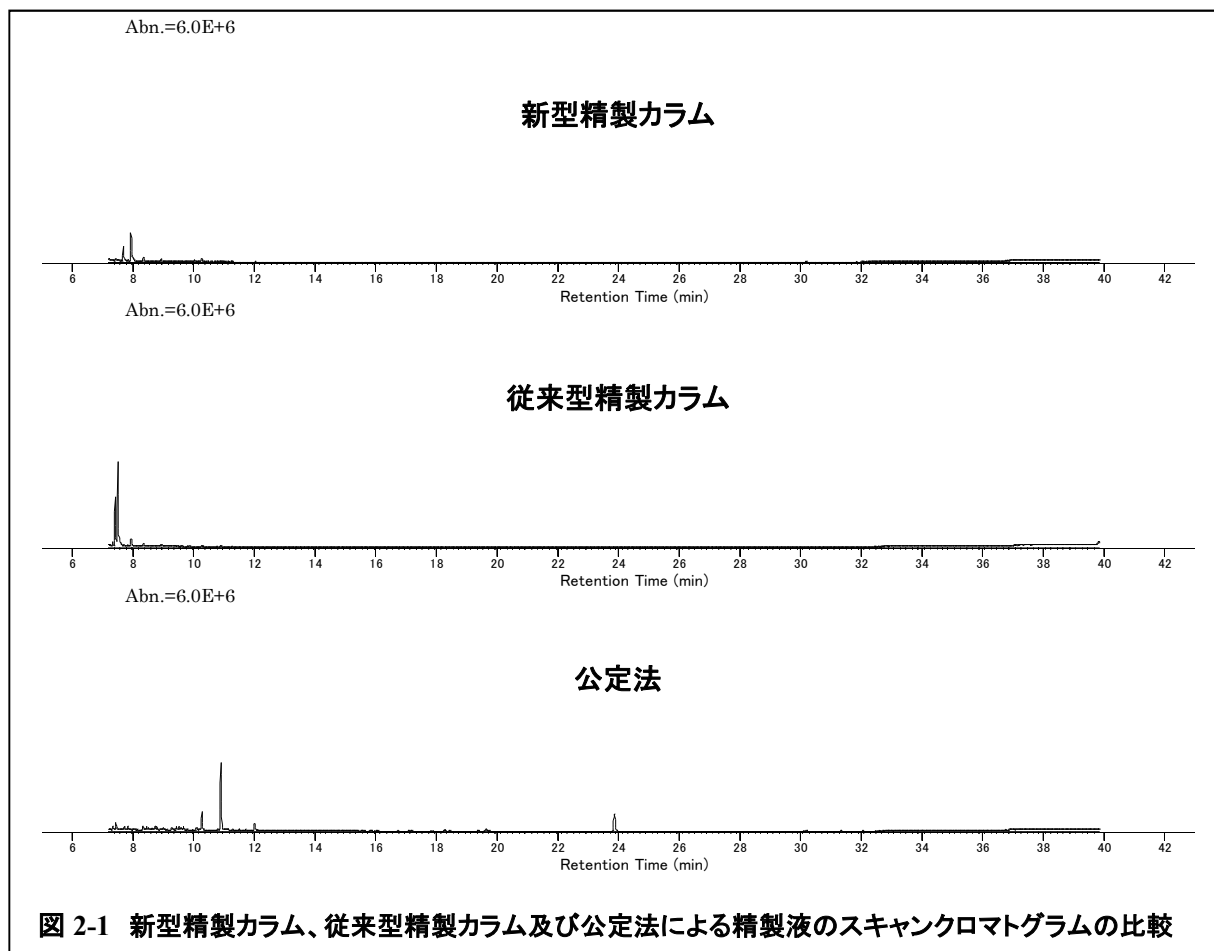
排ガス-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		92	101	99	103	103	100	92	-	103	5
1,2,3,7,8-PeCDD		102	107	102	108	111	106	102	-	111	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD		98	101	100	108	104	102	98	-	108	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		103	102	105	115	110	107	102	-	115	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		98	99	103	112	102	103	98	-	112	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		91	99	91	102	99	97	91	-	102	5
OCDD		99	95	94	106	102	99	94	-	106	5

2,3,7,8-TeCDF		95	101	97	103	102	100	95	-	103	4
1,2,3,7,8-PeCDF		99	104	102	105	107	103	99	-	107	3
2,3,4,7,8-PeCDF		107	116	110	112	113	112	107	-	116	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF		96	100	96	104	103	100	96	-	104	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		94	100	97	100	102	99	94	-	102	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF		104	105	109	114	105	107	104	-	114	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF		99	103	105	105	104	103	99	-	105	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		91	98	94	102	97	96	91	-	102	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		90	100	97	103	99	98	90	-	103	5
OCDF		97	102	100	106	104	102	97	-	106	3

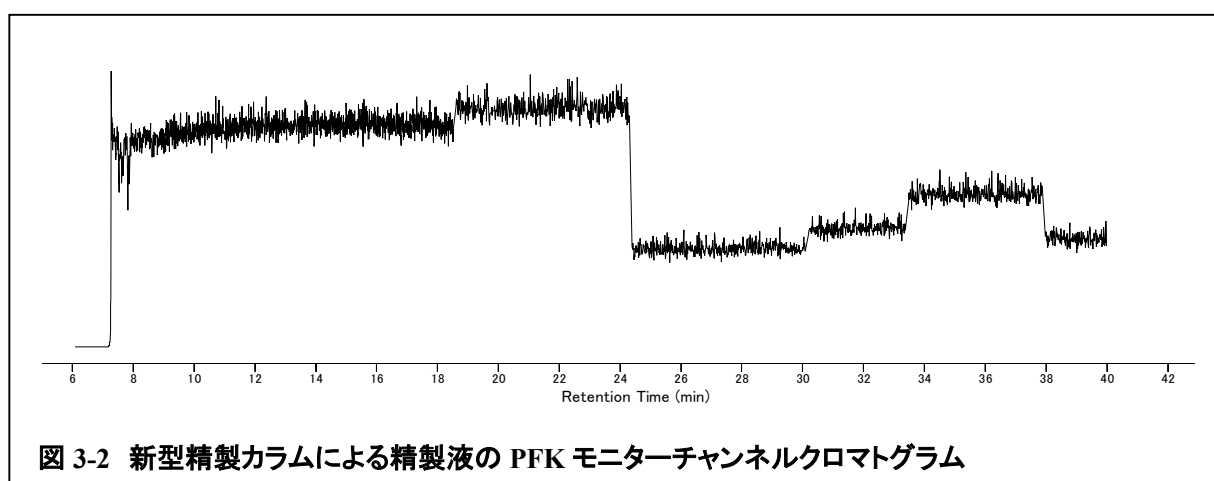
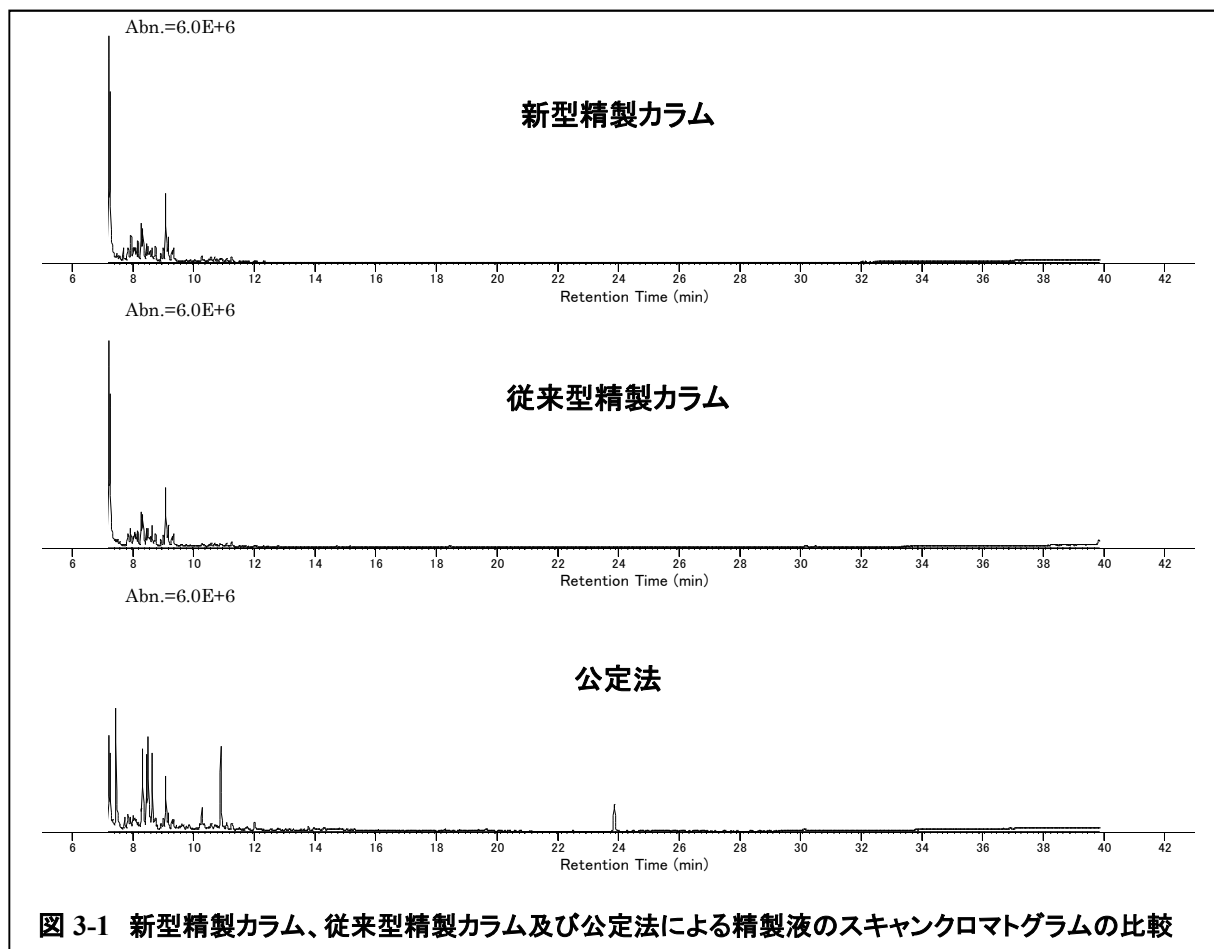
3,4,4',5'-TeCB	#81	97	106	97	102	107	102	97	-	107	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	98	108	100	104	106	103	98	-	108	4
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	97	104	101	106	104	102	97	-	106	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	106	115	108	109	111	110	106	-	115	3

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	100	107	100	102	110	104	100	-	110	4
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	101	108	96	104	104	103	96	-	108	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	98	106	98	103	107	102	98	-	107	4
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	96	99	92	99	106	98	92	-	106	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	104	108	101	111	112	107	101	-	112	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	104	112	110	106	115	109	104	-	115	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	109	119	107	109	117	112	107	-	119	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	104	112	110	109	115	110	104	-	115	4

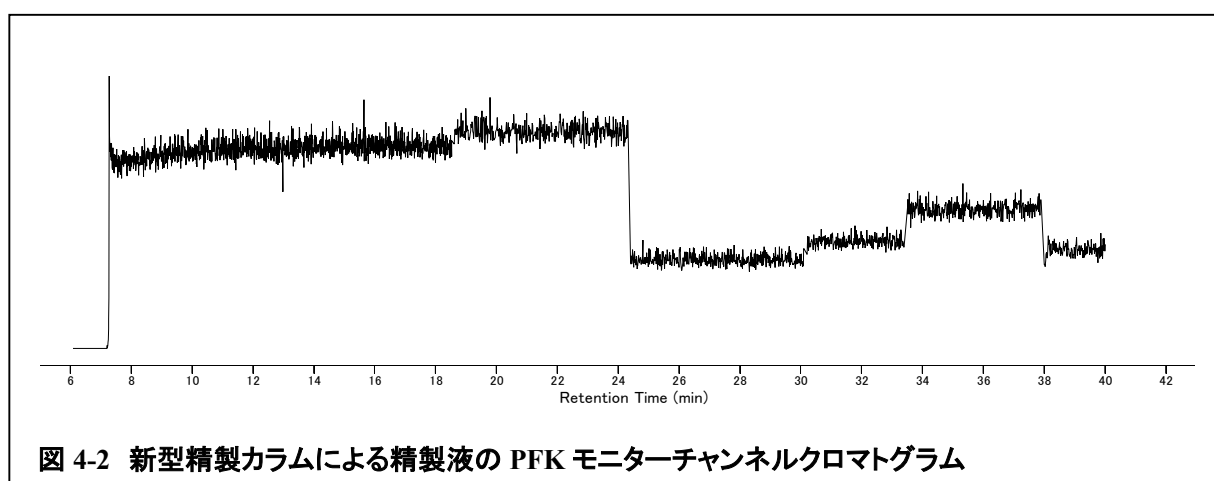
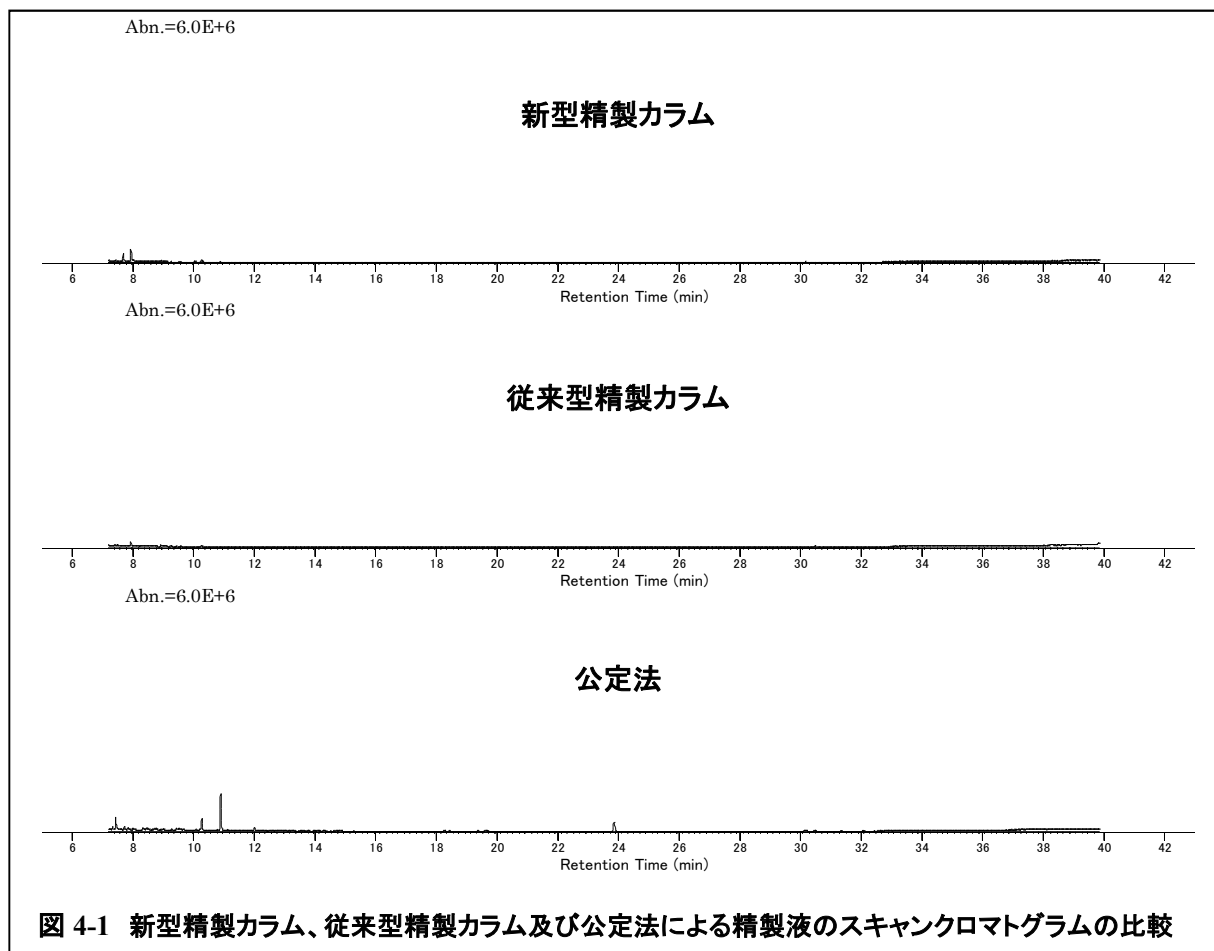
排ガス B 採取地点の試料(精製効果)



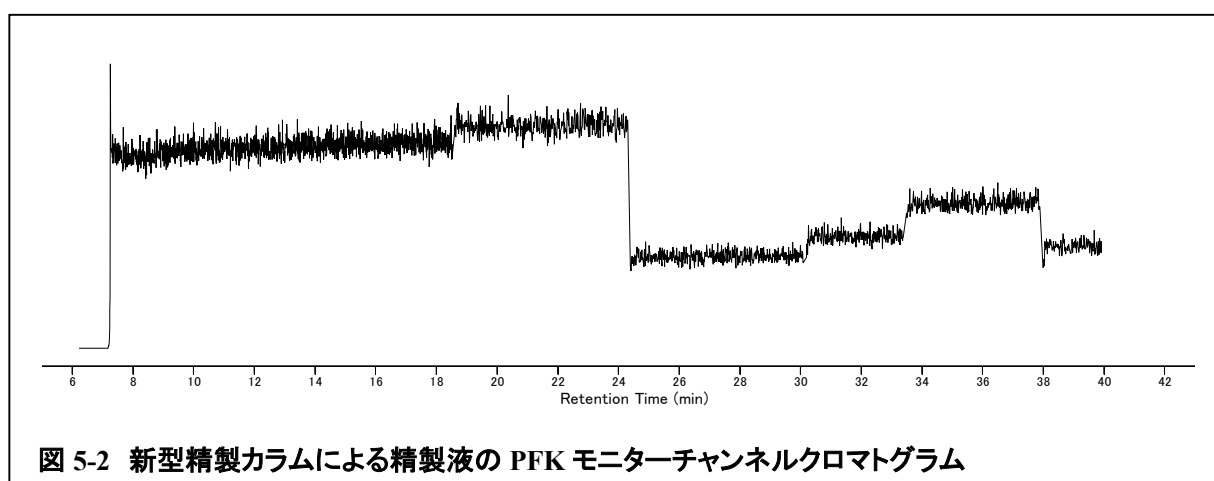
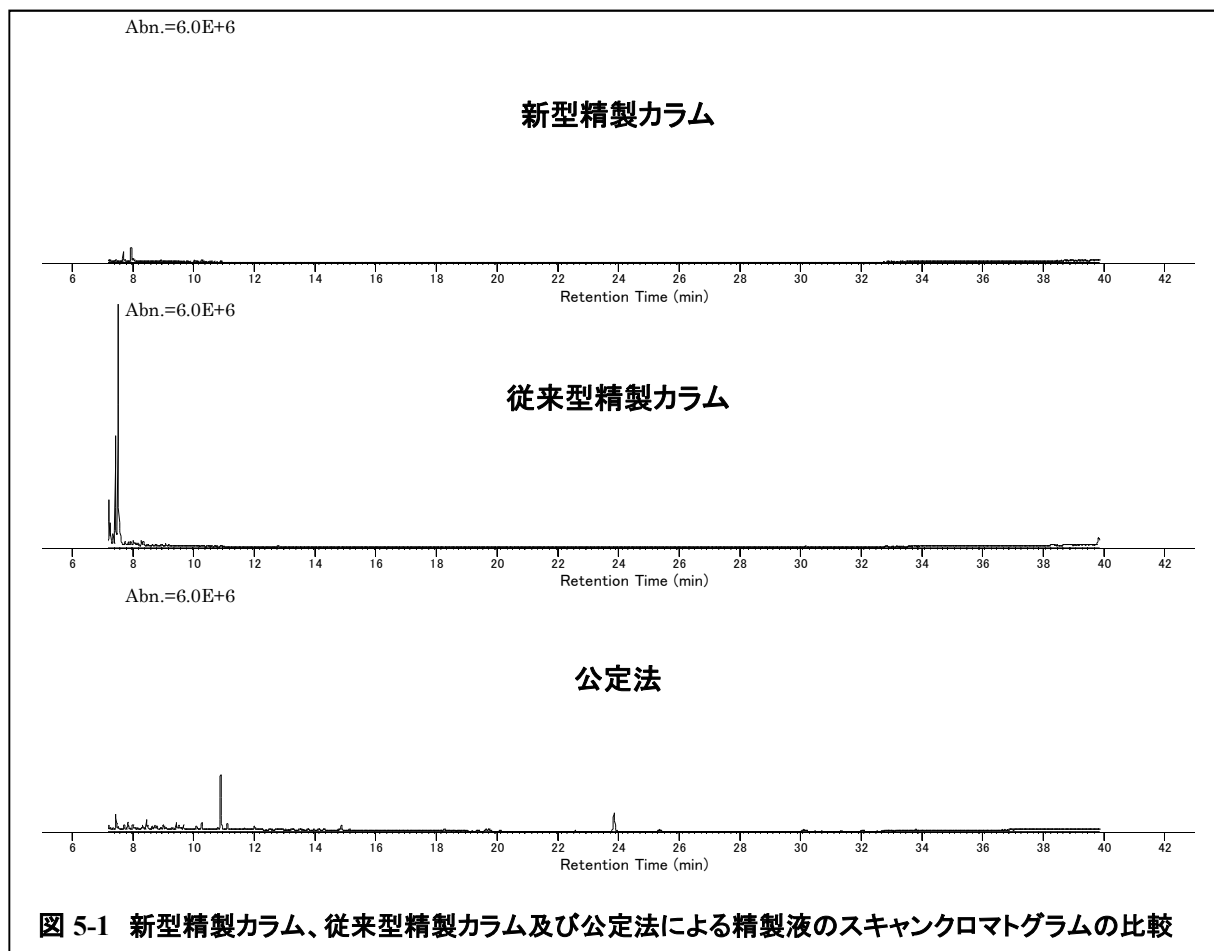
排ガス C 採取地点の試料(精製効果)



排ガス D 採取地点の試料(精製効果)



排ガス E 採取地点の試料(精製効果)





グリーンテクノロジーを創成する

三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
 TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社
<http://www.miuraz.co.jp>