

# 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 飛灰試料～

#### 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でき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<sup>(1)</sup>。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

飛灰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:<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- PCDD/DFs 17種, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>- 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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、 $\phi$ 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、 $\phi$ 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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-002 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飛灰試料～)

表-1 飛灰 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	100	98	98	103	102	100	98	-	103	2
1,2,3,7,8-PeCDD	105	109	107	114	114	110	105	-	114	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	114	105	101	113	104	107	101	-	114	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	111	108	108	115	101	109	101	-	115	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	105	97	97	107	96	101	96	-	107	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	104	95	100	104	106	102	95	-	106	4
OCDD	93	92	96	100	103	97	92	-	103	5
-----										
2,3,7,8-TeCDF	101	101	101	108	104	103	101	-	108	3
1,2,3,7,8-PeCDF	104	105	100	107	102	104	100	-	107	3
2,3,4,7,8-PeCDF	102	107	103	111	108	106	102	-	111	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	99	96	93	100	97	97	93	-	100	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	98	96	92	98	97	96	92	-	98	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	102	96	94	102	95	98	94	-	102	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	117	109	103	119	105	111	103	-	119	7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102	97	97	99	102	100	97	-	102	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	98	98	96	99	101	98	96	-	101	2
OCDF	99	96	99	103	104	100	96	-	104	3
-----										
3,4,4',5-TeCB	#81	95	92	91	98	101	95	-	101	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	96	93	92	98	102	96	-	102	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	99	100	101	101	105	101	-	105	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	104	105	106	102	102	-	106	1
-----										
2',3,4,4',5-PeCB	#123	94	90	92	97	100	95	-	100	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	98	96	95	99	99	97	-	99	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	99	96	99	101	106	100	-	106	4
2,3,4,4',5-PeCB	#114	97	92	93	100	103	97	-	103	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	104	102	105	103	106	104	-	106	1
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	96	101	99	106	107	102	-	107	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	104	106	106	111	112	108	-	112	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	108	111	118	115	114	113	-	118	3

表-2 飛灰 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	97	99	98	99	101	99	97	-	101	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	101	105	110	109	113	108	101	-	113	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	104	96	101	100	104	101	96	-	104	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	104	97	104	103	102	102	97	-	104	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	96	93	98	97	101	97	93	-	101	3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	103	99	101	104	105	102	99	-	105	2	
OCDD	97	92	93	93	95	94	92	-	97	2	
-----											
2,3,7,8-TeCDF	97	100	98	99	101	99	97	-	101	1	
1,2,3,7,8-PeCDF	99	98	100	97	102	99	97	-	102	2	
2,3,4,7,8-PeCDF	96	97	104	101	103	100	96	-	104	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	95	91	95	94	100	95	91	-	100	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	92	93	97	93	100	95	92	-	100	4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	97	91	96	94	98	95	91	-	98	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	108	97	104	100	106	103	97	-	108	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	98	100	99	98	99	99	98	-	100	1	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	98	98	97	97	99	98	97	-	99	1	
OCDF	100	95	95	96	99	97	95	-	100	2	
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	91	91	95	93	95	93	91	-	95	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	93	93	93	94	96	94	93	-	96	1
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	99	100	98	100	101	100	98	-	101	1
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	100	100	104	102	107	103	100	-	107	3
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	92	93	94	98	94	92	-	98	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	96	95	99	96	100	97	95	-	100	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	99	96	96	98	103	98	96	-	103	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	94	94	98	99	98	96	94	-	99	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	98	102	101	103	104	102	98	-	104	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	97	96	103	96	103	99	96	-	103	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	100	104	105	105	106	104	100	-	106	2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	108	106	109	114	116	111	106	-	116	4

表-3 飛灰 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	98	96	100	101	100	99	96	-	101	2
1,2,3,7,8-PeCDD	100	105	110	108	104	106	100	-	110	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	103	102	101	106	104	103	101	-	106	2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	104	100	102	103	102	102	100	-	104	2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	98	97	95	102	101	99	95	-	102	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	103	104	105	119	113	109	103	-	119	7
OCDD	92	96	98	112	104	100	92	-	112	8
-----										
2,3,7,8-TeCDF	97	98	97	102	103	99	97	-	103	3
1,2,3,7,8-PeCDF	91	95	99	100	94	96	91	-	100	4
2,3,4,7,8-PeCDF	101	108	109	110	98	105	98	-	110	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	97	97	95	101	95	97	95	-	101	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	96	95	95	100	97	96	95	-	100	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	95	98	94	101	100	97	94	-	101	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	106	105	102	110	108	106	102	-	110	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	99	97	101	110	103	102	97	-	110	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	99	99	101	112	109	104	99	-	112	6
OCDF	99	101	102	113	108	105	99	-	113	6
-----										
3,4,4',5'-TeCB	#81	90	92	92	94	95	93	-	95	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	93	92	92	96	94	93	-	96	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	101	98	100	104	99	100	-	104	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	97	105	105	102	97	101	-	105	4
-----										
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	92	93	93	96	92	93	-	96	1
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	98	94	98	100	100	98	-	100	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	100	97	97	102	99	99	-	102	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	96	96	96	98	98	97	-	98	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	103	100	101	107	103	103	-	107	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	94	98	104	99	100	99	-	104	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	100	103	105	106	102	103	-	106	2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	105	103	114	109	103	107	-	114	5

表-4 飛灰 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

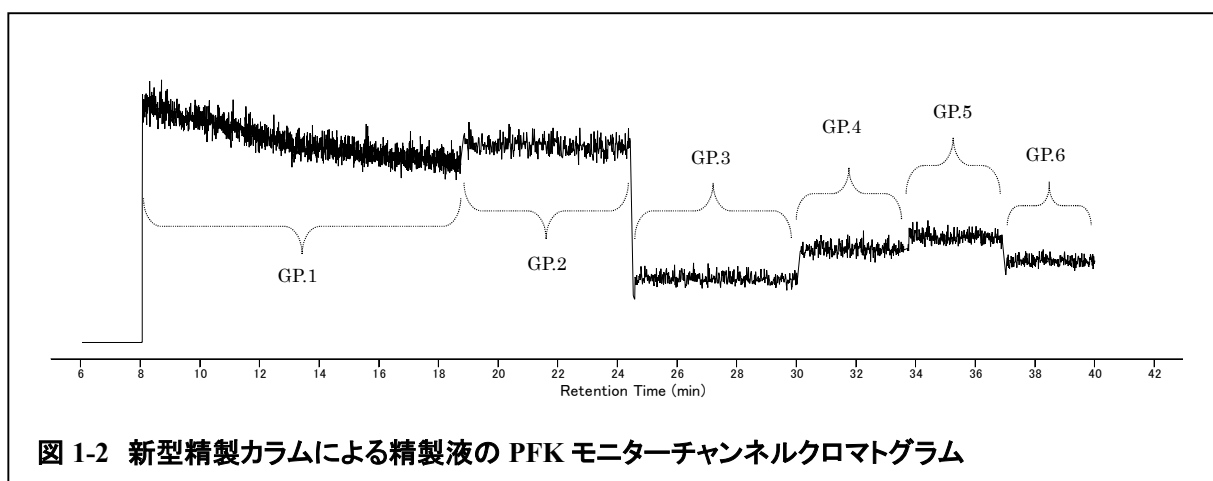
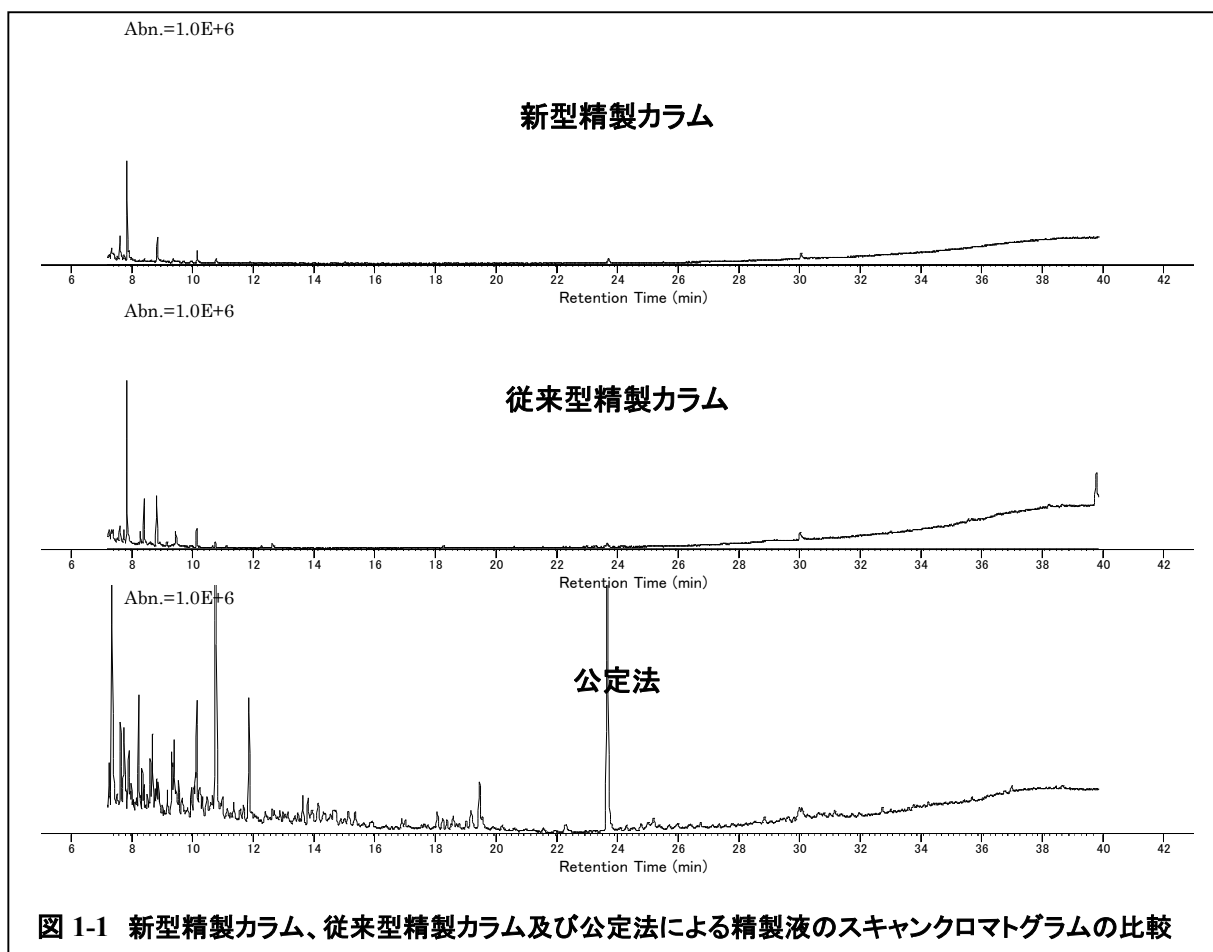
飛灰-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		96	101	96	101	100	99	96	-	101	2
1,2,3,7,8-PeCDD		100	99	99	100	108	101	99	-	108	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD		103	102	99	97	107	101	97	-	107	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		99	100	102	96	106	101	96	-	106	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		97	95	95	92	99	96	92	-	99	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		99	96	110	103	97	101	96	-	110	6
OCDD		94	98	99	91	94	95	91	-	99	4
-----											
2,3,7,8-TeCDF		99	98	101	101	102	100	98	-	102	2
1,2,3,7,8-PeCDF		93	97	94	103	96	97	93	-	103	4
2,3,4,7,8-PeCDF		95	96	94	106	96	98	94	-	106	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF		94	93	95	95	90	93	90	-	95	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF		95	91	96	95	94	94	91	-	96	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF		93	92	93	94	95	94	92	-	95	1
1,2,3,7,8,9-HxCDF		103	99	101	105	111	104	99	-	111	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		95	95	100	97	90	96	90	-	100	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		96	94	103	97	90	96	90	-	103	5
OCDF		96	91	102	100	95	97	91	-	102	4
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	92	96	95	95	94	94	92	-	96	1
3,3',4,4'-TeCB	#77	94	94	96	96	96	95	94	-	96	1
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	100	106	101	102	105	103	100	-	106	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	96	98	90	104	103	98	90	-	104	6
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	90	94	94	97	91	93	90	-	97	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	94	91	98	99	99	96	91	-	99	4
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	96	94	101	104	102	99	94	-	104	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	91	94	95	99	102	96	91	-	102	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	99	105	98	92	104	100	92	-	105	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	91	94	91	101	101	96	91	-	101	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	99	93	93	106	103	99	93	-	106	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	105	100	99	93	97	99	93	-	105	4

表-5 飛灰 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

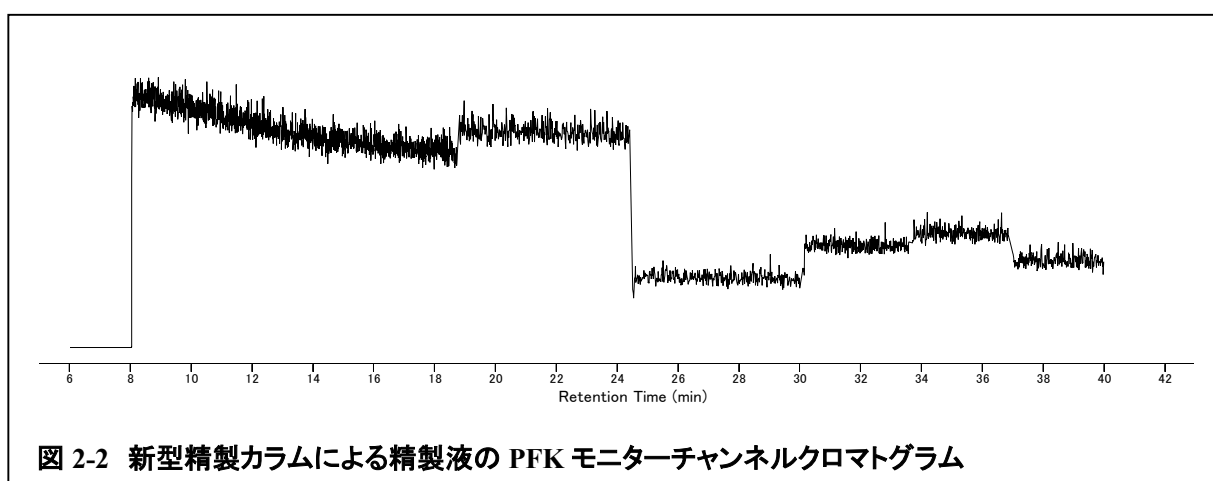
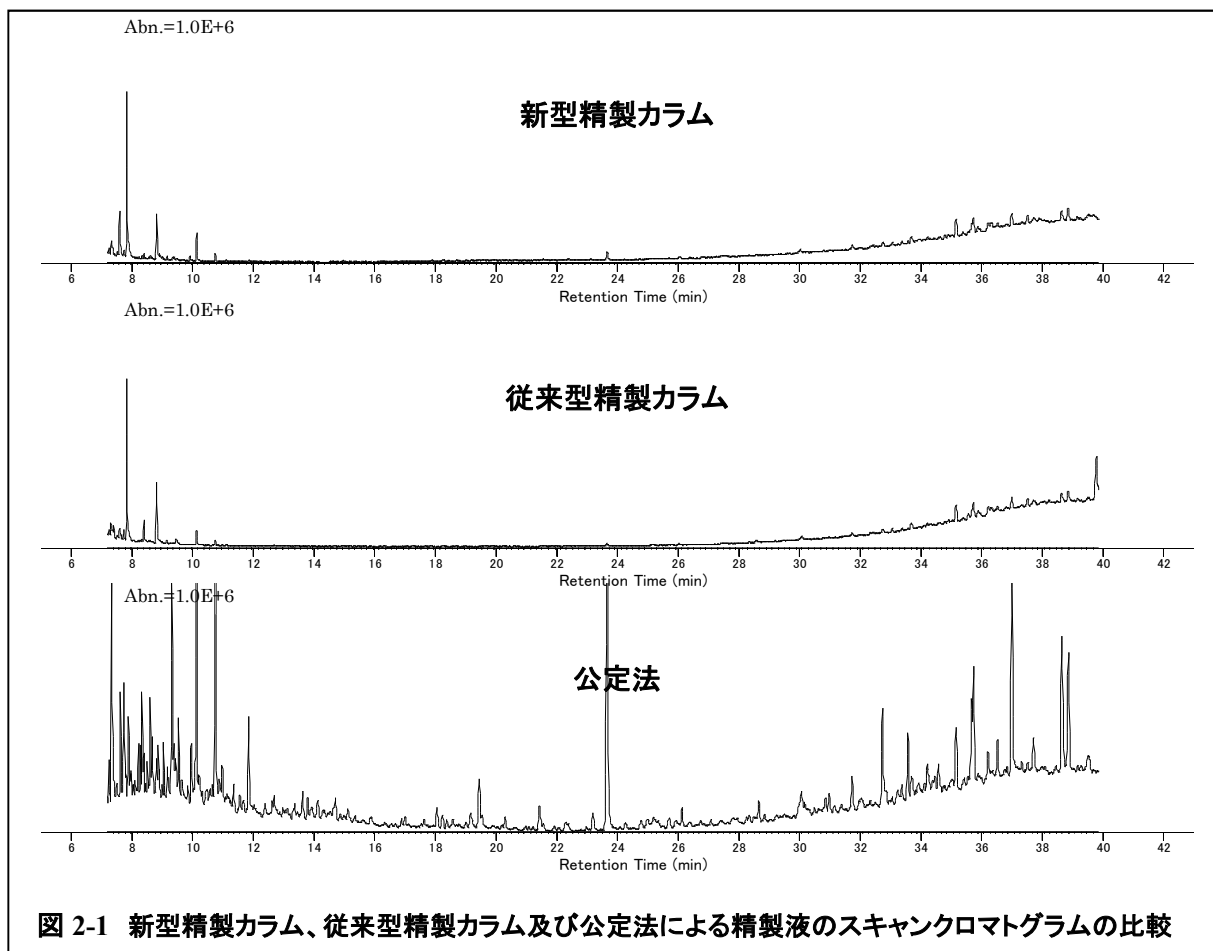
飛灰-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	98	97	100	101	98	99	97	-	101	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	93	99	101	105	113	102	93	-	113	8	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	102	98	106	101	100	101	98	-	106	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	103	106	107	104	99	104	99	-	107	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	99	98	100	95	97	98	95	-	100	2	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	96	103	104	100	104	101	96	-	104	3	
OCDD	96	95	102	97	100	98	95	-	102	3	
-----											
2,3,7,8-TeCDF	102	97	105	101	100	101	97	-	105	3	
1,2,3,7,8-PeCDF	90	92	99	94	100	95	90	-	100	5	
2,3,4,7,8-PeCDF	93	101	100	98	92	97	92	-	101	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	92	92	99	92	93	93	92	-	99	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	92	92	94	91	92	92	91	-	94	1	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	98	95	103	93	91	96	91	-	103	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	104	99	110	108	104	105	99	-	110	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	96	98	102	98	100	99	96	-	102	2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	98	99	102	98	95	98	95	-	102	3	
OCDF	97	99	103	100	100	100	97	-	103	2	
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	93	92	96	91	95	93	91	-	96	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	93	93	97	93	94	94	93	-	97	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	100	100	100	105	101	101	100	-	105	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	99	99	98	101	106	101	98	-	106	3
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	92	93	96	93	94	94	92	-	96	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	96	98	92	97	97	96	92	-	98	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	98	99	97	103	99	99	97	-	103	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	95	97	96	97	97	96	95	-	97	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	99	102	104	103	99	102	99	-	104	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	91	99	98	97	106	98	91	-	106	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	94	101	98	103	106	101	94	-	106	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	101	111	96	103	110	104	96	-	111	6



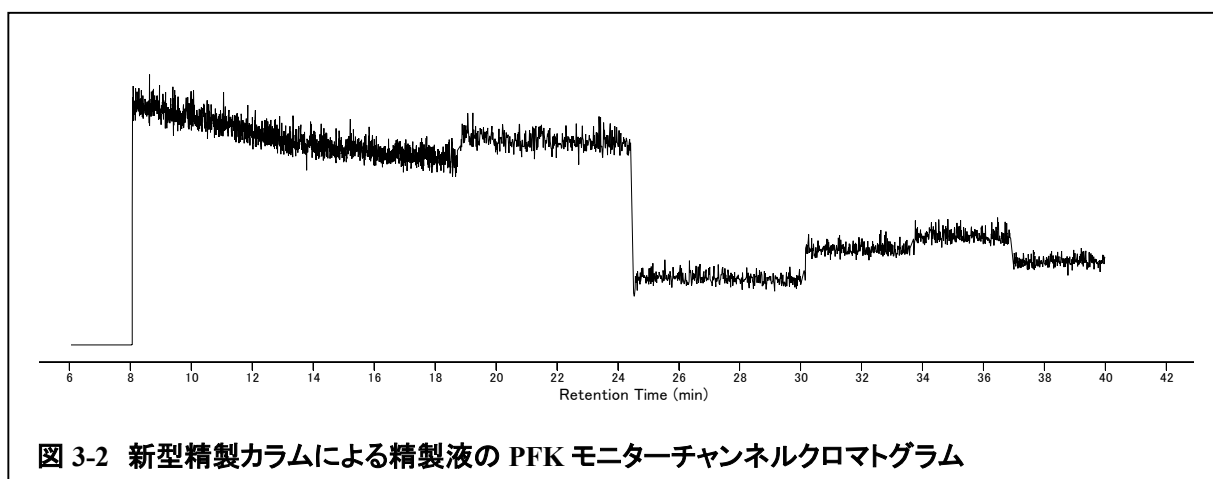
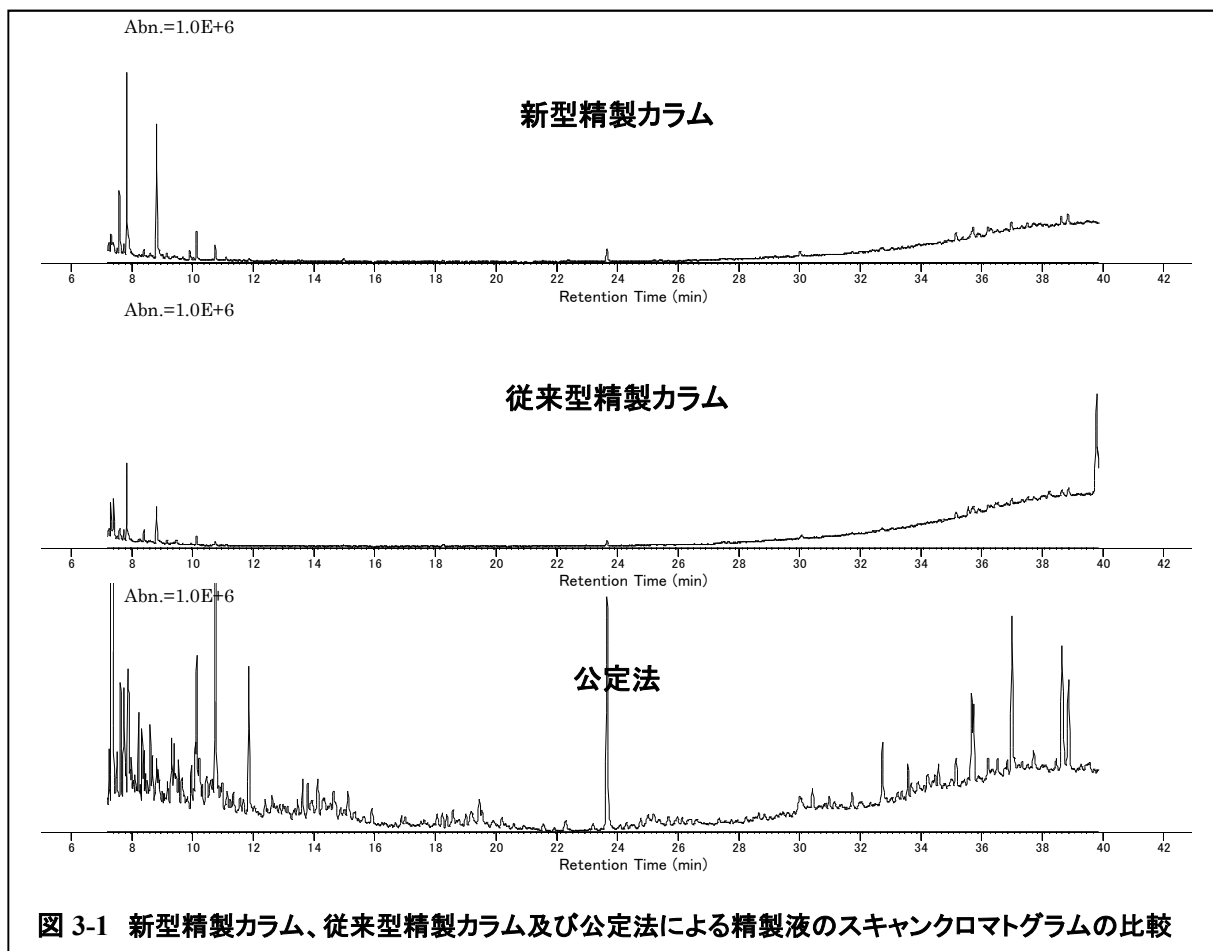
飛灰 A 採取地点の試料(精製効果)



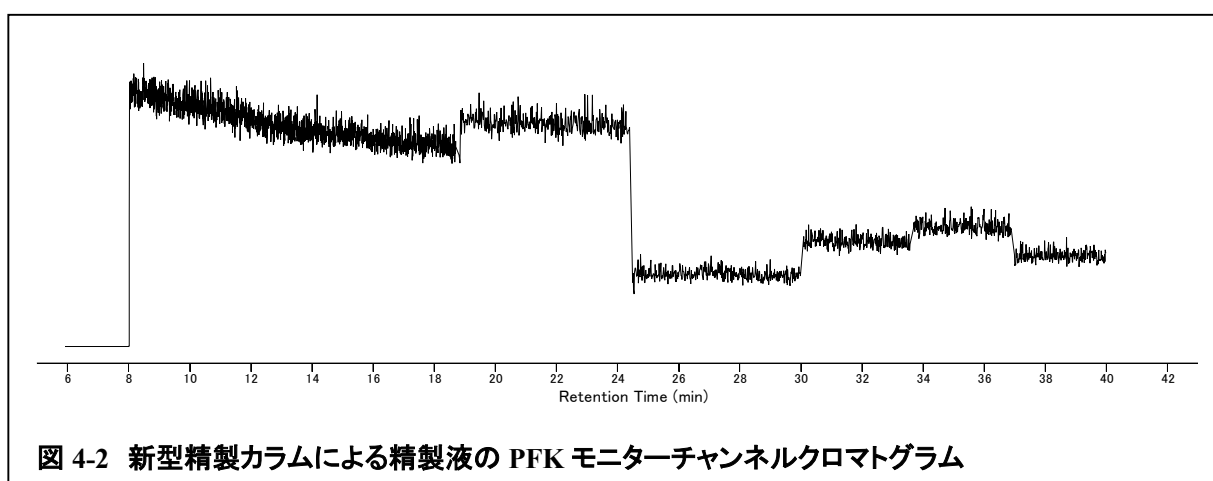
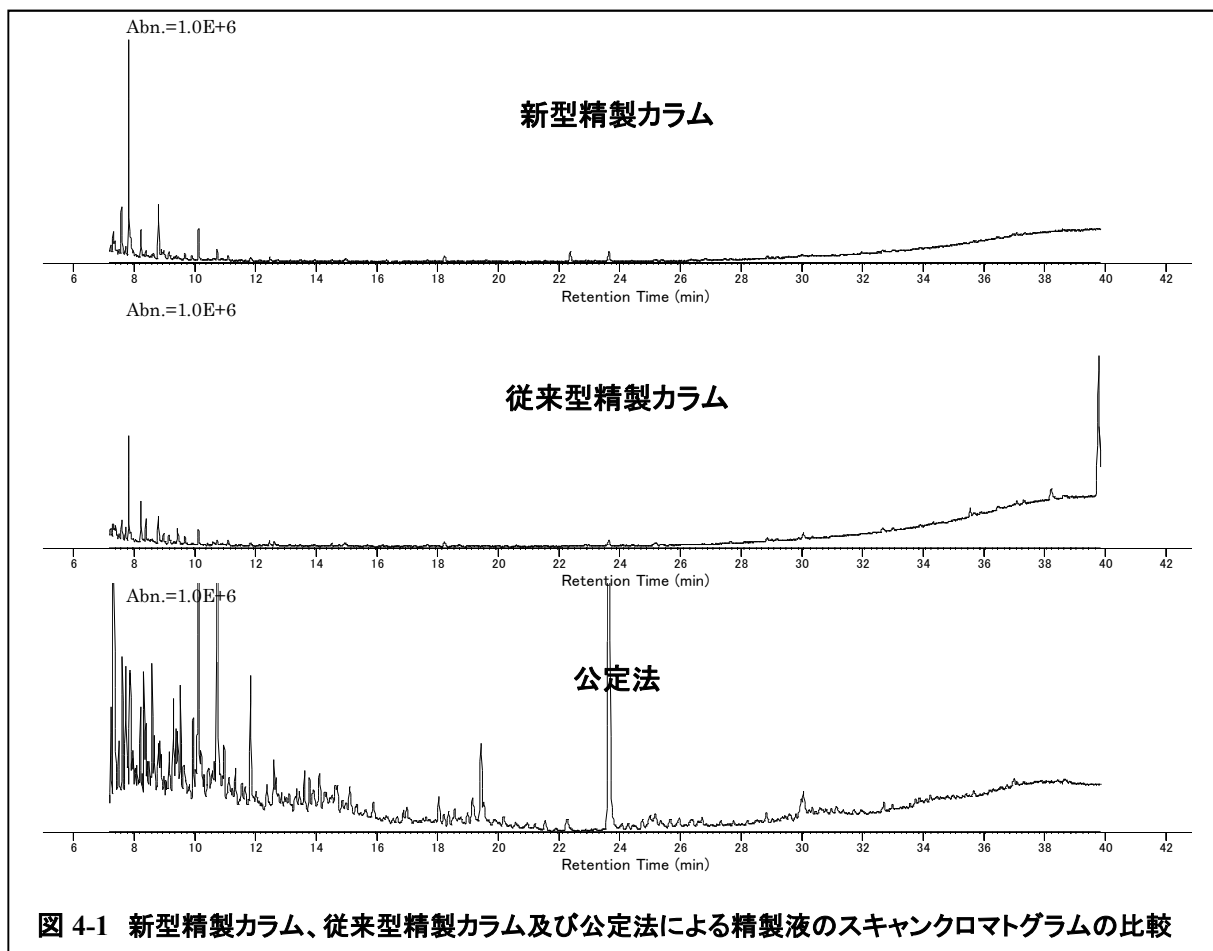
飛灰 B 採取地点の試料(精製効果)



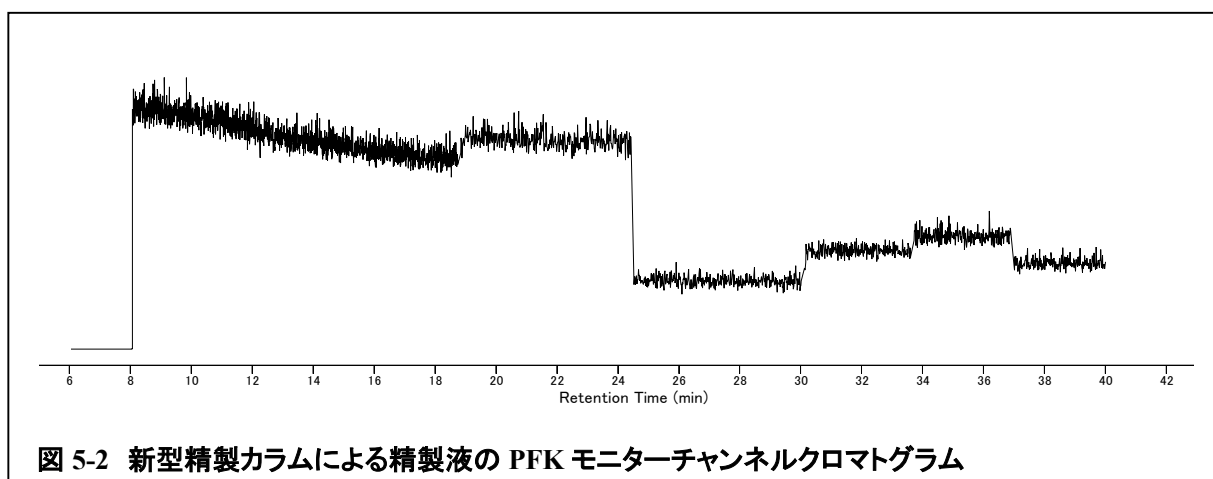
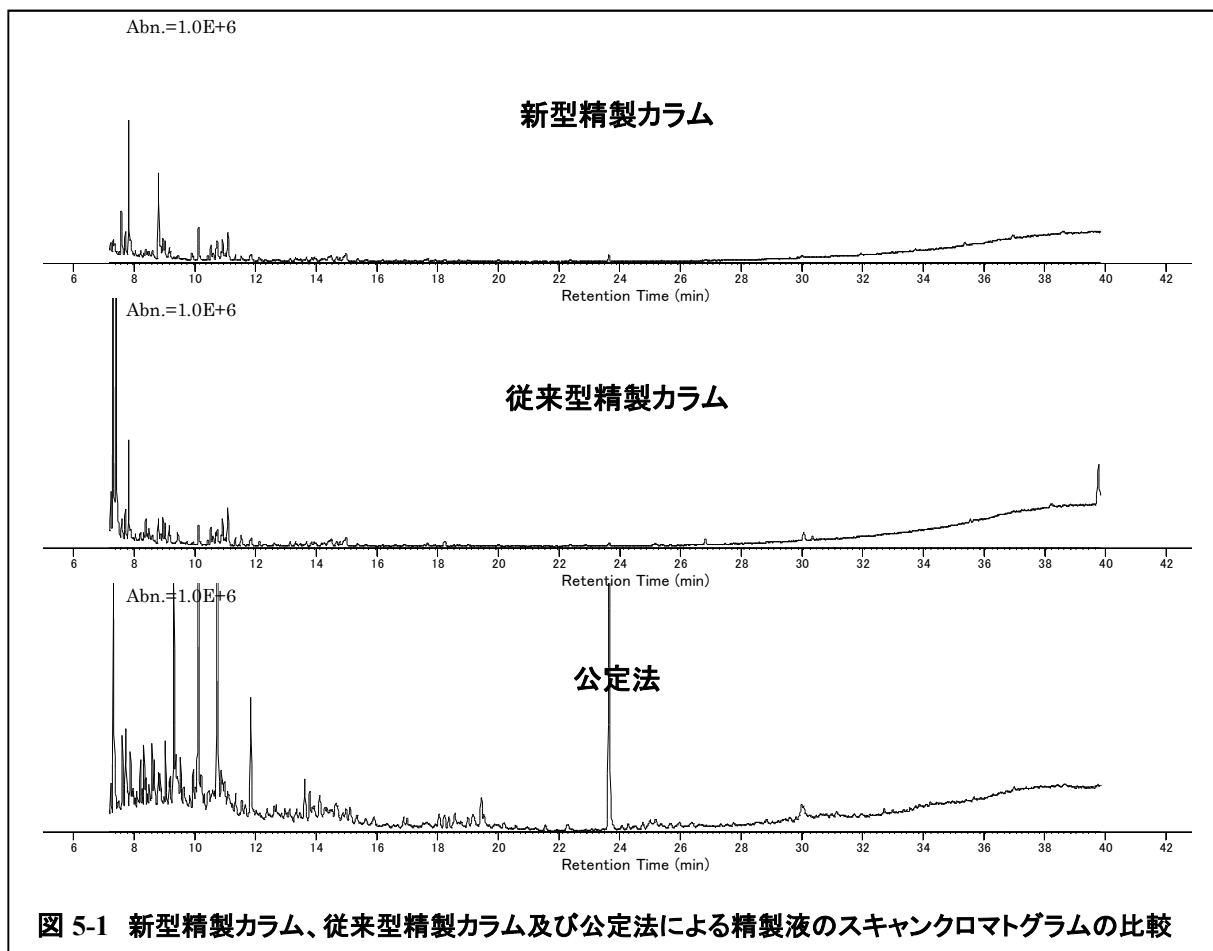
## 飛灰 C 採取地点の試料(精製効果)



## 飛灰 D 採取地点の試料(精製効果)



## 飛灰 E 採取地点の試料(精製効果)



**MiURA**

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>