

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 排水試料～

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⁽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

排水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-003 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水試料～)

表-1 排水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	98	99	96	100	101	99	96	-	101	2
1,2,3,7,8-PeCDD	103	102	93	101	96	99	93	-	103	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	106	109	103	99	96	103	96	-	109	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	103	106	104	100	90	101	90	-	106	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	102	108	103	97	96	101	96	-	108	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	98	94	97	99	95	97	94	-	99	2
OCDD	96	95	92	93	91	93	91	-	96	2

2,3,7,8-TeCDF	101	98	100	101	104	101	98	-	104	2
1,2,3,7,8-PeCDF	106	108	103	105	103	105	103	-	108	2
2,3,4,7,8-PeCDF	106	110	106	107	106	107	106	-	110	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	95	95	94	92	92	93	92	-	95	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	99	98	98	97	94	97	94	-	99	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	106	105	103	104	101	104	101	-	106	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	114	113	108	106	100	108	100	-	114	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	104	101	103	103	98	102	98	-	104	2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	99	103	100	100	100	99	-	103	2
OCDF	97	93	93	93	91	93	91	-	97	2

3,4,4',5'-TeCB	#81	98	95	93	96	95	96	-	98	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	96	95	95	100	100	97	-	100	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	100	98	100	99	104	100	-	104	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	107	107	101	105	105	105	-	107	2

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	91	91	90	92	91	-	93	1
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	94	93	93	95	96	94	-	96	1
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	97	99	99	99	99	97	-	99	1
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	96	96	94	96	97	96	-	97	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	96	95	97	97	102	97	-	102	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	111	110	102	109	99	106	-	111	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	104	105	99	103	99	102	-	105	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	107	108	103	103	99	104	-	108	3

表-2 排水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-B		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		104	102	103	101	101	102	101	-	104	1
1,2,3,7,8-PeCDD		99	100	98	102	102	100	98	-	102	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD		103	100	99	95	93	98	93	-	103	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		102	94	96	95	94	96	94	-	102	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		103	100	99	103	97	100	97	-	103	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		97	100	104	96	102	100	96	-	104	3
OCDD		90	98	100	101	103	99	90	-	103	5

2,3,7,8-TeCDF		101	101	104	98	99	101	98	-	104	2
1,2,3,7,8-PeCDF		102	104	111	99	106	104	99	-	111	4
2,3,4,7,8-PeCDF		105	108	113	96	112	107	96	-	113	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		96	93	95	95	93	94	93	-	96	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF		101	98	98	92	96	97	92	-	101	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF		107	101	102	93	94	100	93	-	107	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		101	104	104	92	99	100	92	-	104	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		104	106	108	99	109	105	99	-	109	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		100	106	106	98	106	103	98	-	106	4
OCDF		91	98	100	104	102	99	91	-	104	5

3,4,4',5'-TeCB	#81	101	98	98	101	99	99	98	-	101	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	101	98	99	100	100	100	98	-	101	1
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	106	102	103	104	100	103	100	-	106	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	104	105	110	102	109	106	102	-	110	3

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	97	94	92	94	90	93	90	-	97	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	100	96	95	98	99	97	95	-	100	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	105	100	102	96	98	100	96	-	105	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	100	96	97	97	97	97	96	-	100	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	102	100	100	99	101	101	99	-	102	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	107	101	111	99	110	106	99	-	111	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	102	98	107	97	107	102	97	-	107	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	101	102	106	96	103	102	96	-	106	4

表-3 排水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	106	104	103	103	100	103	100	-	106	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	115	101	99	95	99	102	95	-	115	8	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	102	100	99	100	100	100	99	-	102	1	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	102	95	97	96	99	98	95	-	102	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	110	101	98	99	102	102	98	-	110	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	101	98	99	100	103	100	98	-	103	2	
OCDD	92	97	98	99	101	97	92	-	101	3	

2,3,7,8-TeCDF	106	106	105	104	105	105	104	-	106	1	
1,2,3,7,8-PeCDF	112	107	105	101	104	106	101	-	112	4	
2,3,4,7,8-PeCDF	117	110	107	104	107	109	104	-	117	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	102	94	93	92	93	95	92	-	102	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	107	95	96	96	99	99	95	-	107	5	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	112	102	100	99	102	103	99	-	112	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	109	104	105	103	104	105	103	-	109	2	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	106	106	108	110	112	108	106	-	112	2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	104	104	110	105	106	106	104	-	110	2	
OCDF	93	98	99	99	100	98	93	-	100	3	

3,4,4',5'-TeCB	#81	98	99	95	97	96	97	95	-	99	1
3,3',4,4'-TeCB	#77	103	101	97	100	96	99	96	-	103	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	108	105	102	102	101	103	101	-	108	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	111	104	105	101	102	105	101	-	111	4

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	97	91	93	91	94	93	91	-	97	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	94	94	92	92	95	94	92	-	95	1
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	102	102	100	100	96	100	96	-	102	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	98	97	95	96	93	96	93	-	98	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	104	102	98	99	99	100	98	-	104	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	112	105	108	101	103	106	101	-	112	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	110	101	101	95	100	101	95	-	110	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	112	101	102	97	102	103	97	-	112	5

表-4 排水 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		106	103	101	99	98	101	98	-	106	3
1,2,3,7,8-PeCDD		109	100	94	93	101	100	93	-	109	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		105	99	104	108	96	102	96	-	108	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		96	102	104	96	100	99	96	-	104	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		99	100	106	100	103	101	99	-	106	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		101	97	95	92	97	96	92	-	101	3
OCDD		101	91	92	93	99	95	91	-	101	5

2,3,7,8-TeCDF		108	106	104	99	101	104	99	-	108	4
1,2,3,7,8-PeCDF		105	108	100	96	103	102	96	-	108	4
2,3,4,7,8-PeCDF		115	109	102	99	112	107	99	-	115	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		97	94	96	92	97	95	92	-	97	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF		101	101	104	102	102	102	101	-	104	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF		107	103	108	103	107	106	103	-	108	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF		105	108	109	108	108	108	105	-	109	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		108	104	103	100	104	104	100	-	108	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		101	102	92	96	104	99	92	-	104	5
OCDF		100	101	102	100	100	101	100	-	102	1

3,4,4',5'-TeCB	#81	96	98	95	96	94	96	94	-	98	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	99	101	95	97	96	98	95	-	101	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	108	102	99	100	99	101	99	-	108	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	107	102	99	93	102	101	93	-	107	5

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	95	94	91	92	90	92	90	-	95	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	97	95	93	93	91	94	91	-	97	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	106	102	99	99	97	101	97	-	106	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	97	96	95	96	94	95	94	-	97	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	103	98	98	97	96	99	96	-	103	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	102	103	96	98	99	100	96	-	103	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	104	101	93	96	96	98	93	-	104	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	107	106	97	93	99	100	93	-	107	6

表-5 排水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

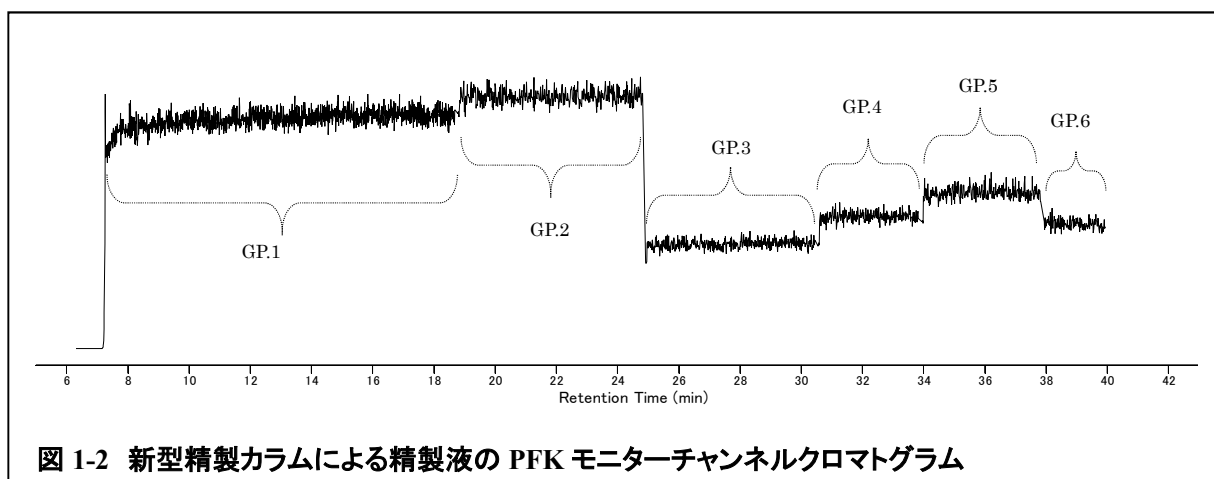
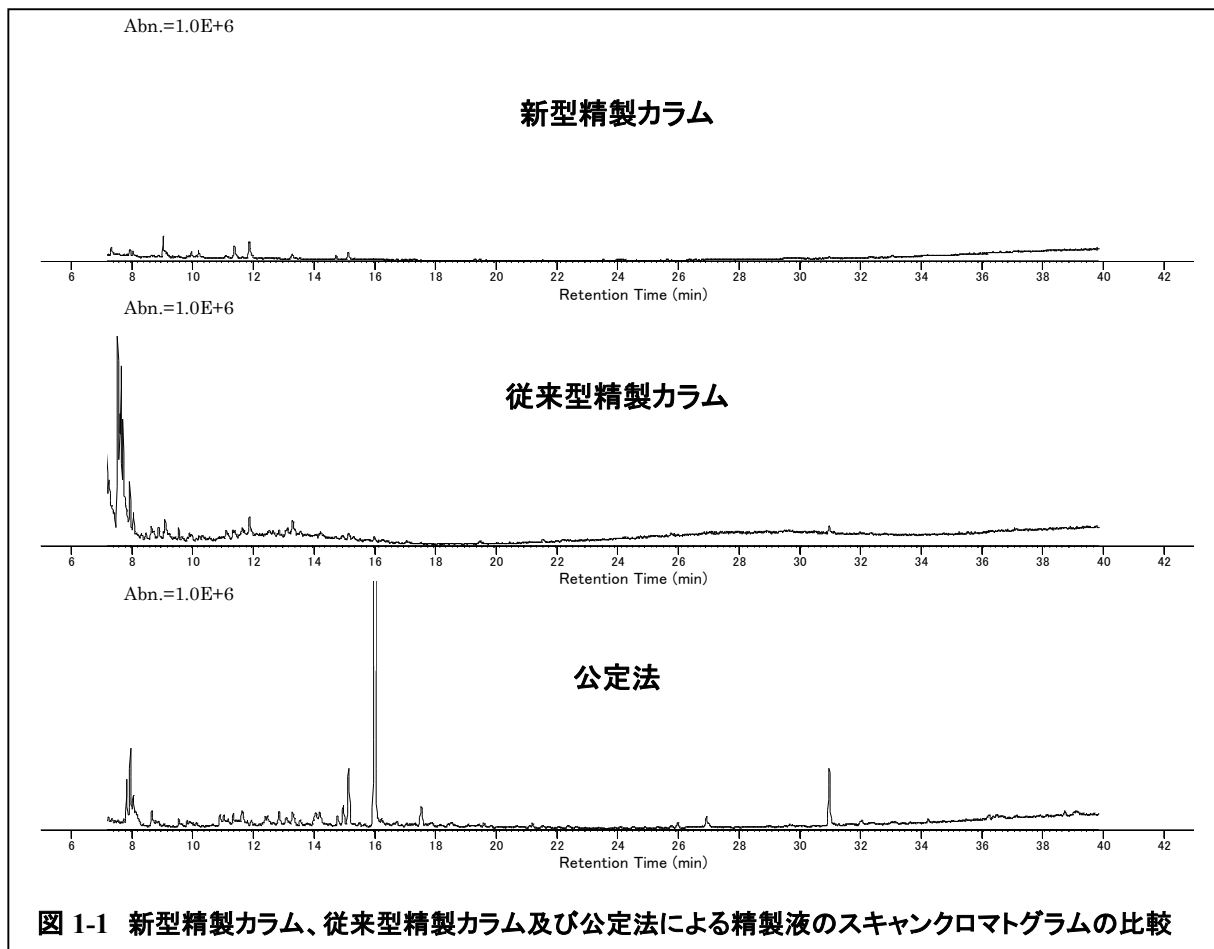
排水-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	96	104	106	108	101	103	96	-	108	5
1,2,3,7,8-PeCDD	104	97	101	94	99	99	94	-	104	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	99	97	104	99	99	100	97	-	104	2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	105	94	102	99	100	100	94	-	105	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	104	98	104	98	103	101	98	-	104	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	108	106	106	102	100	105	100	-	108	3
OCDD	110	105	109	103	102	106	102	-	110	3

2,3,7,8-TeCDF	100	103	108	107	102	104	100	-	108	3
1,2,3,7,8-PeCDF	107	100	104	99	103	102	99	-	107	3
2,3,4,7,8-PeCDF	108	102	106	104	108	106	102	-	108	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	98	92	91	93	98	94	91	-	98	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	99	101	103	99	100	100	99	-	103	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	102	99	103	103	101	102	99	-	103	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	108	103	110	107	107	107	103	-	110	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	118	111	112	111	108	112	108	-	118	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	108	103	109	108	103	106	103	-	109	3
OCDF	118	112	119	116	113	115	112	-	119	3

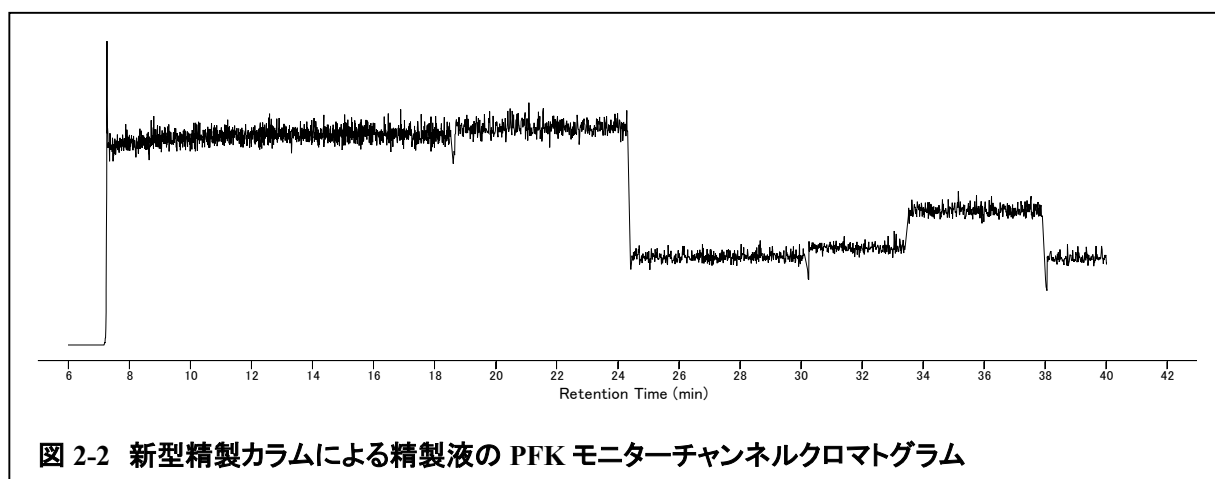
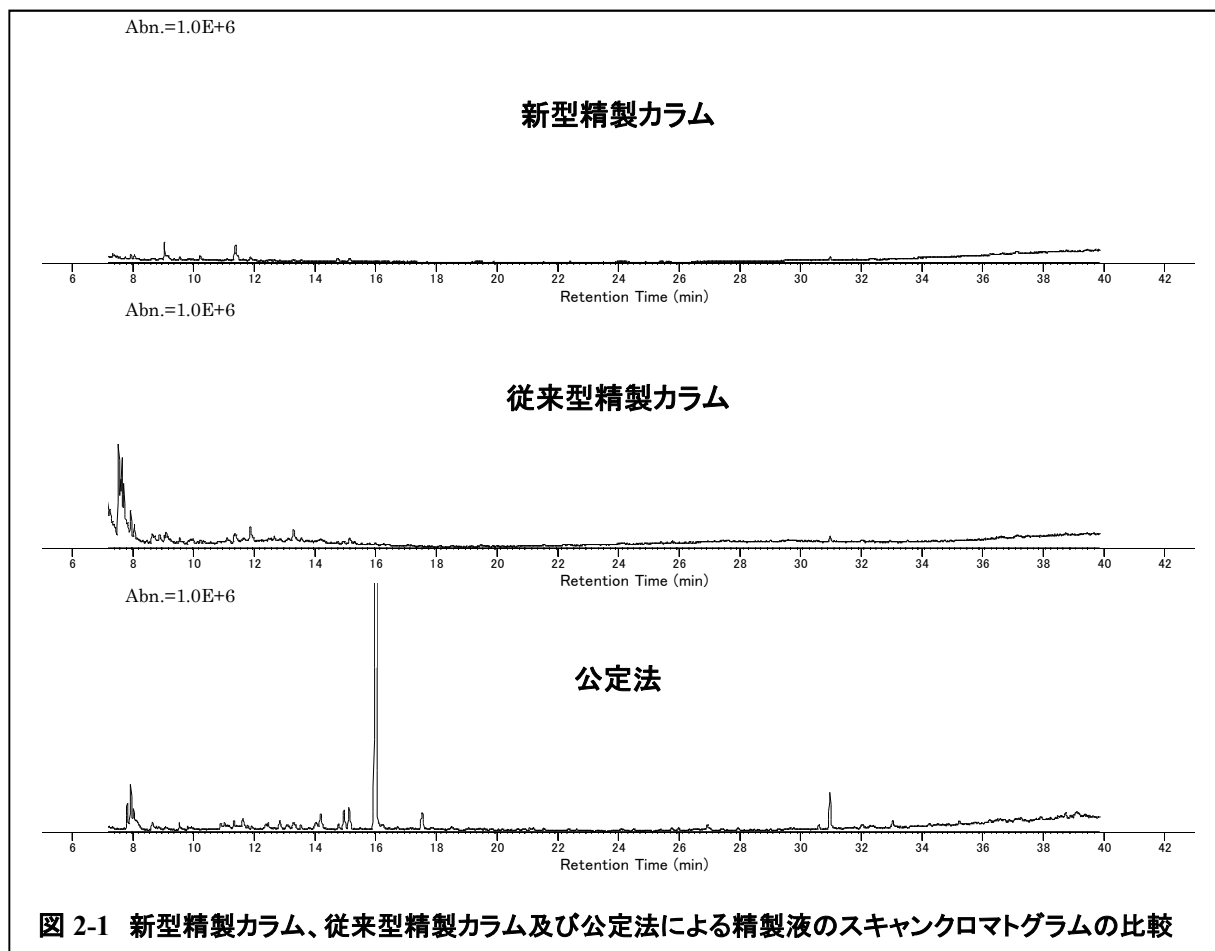
3,4,4',5'-TeCB	#81	100	101	101	103	102	100	-	103	1
3,3',4,4'-TeCB	#77	101	104	104	103	104	101	-	104	1
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	99	104	110	107	104	99	-	110	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	104	95	101	96	102	95	-	104	4

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	97	97	99	95	93	-	99	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	96	99	100	98	96	96	-	100	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	101	105	106	105	102	101	-	106	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	99	102	101	101	99	99	-	102	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	98	103	104	106	99	98	-	106	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	113	97	100	98	103	97	-	113	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	107	95	95	96	100	95	-	107	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	108	95	99	97	103	95	-	108	5

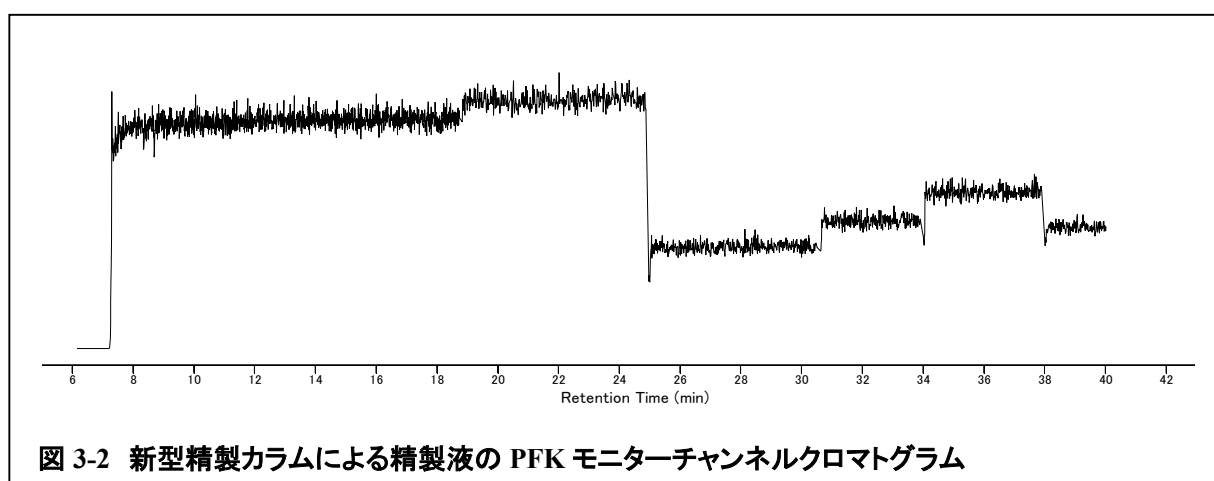
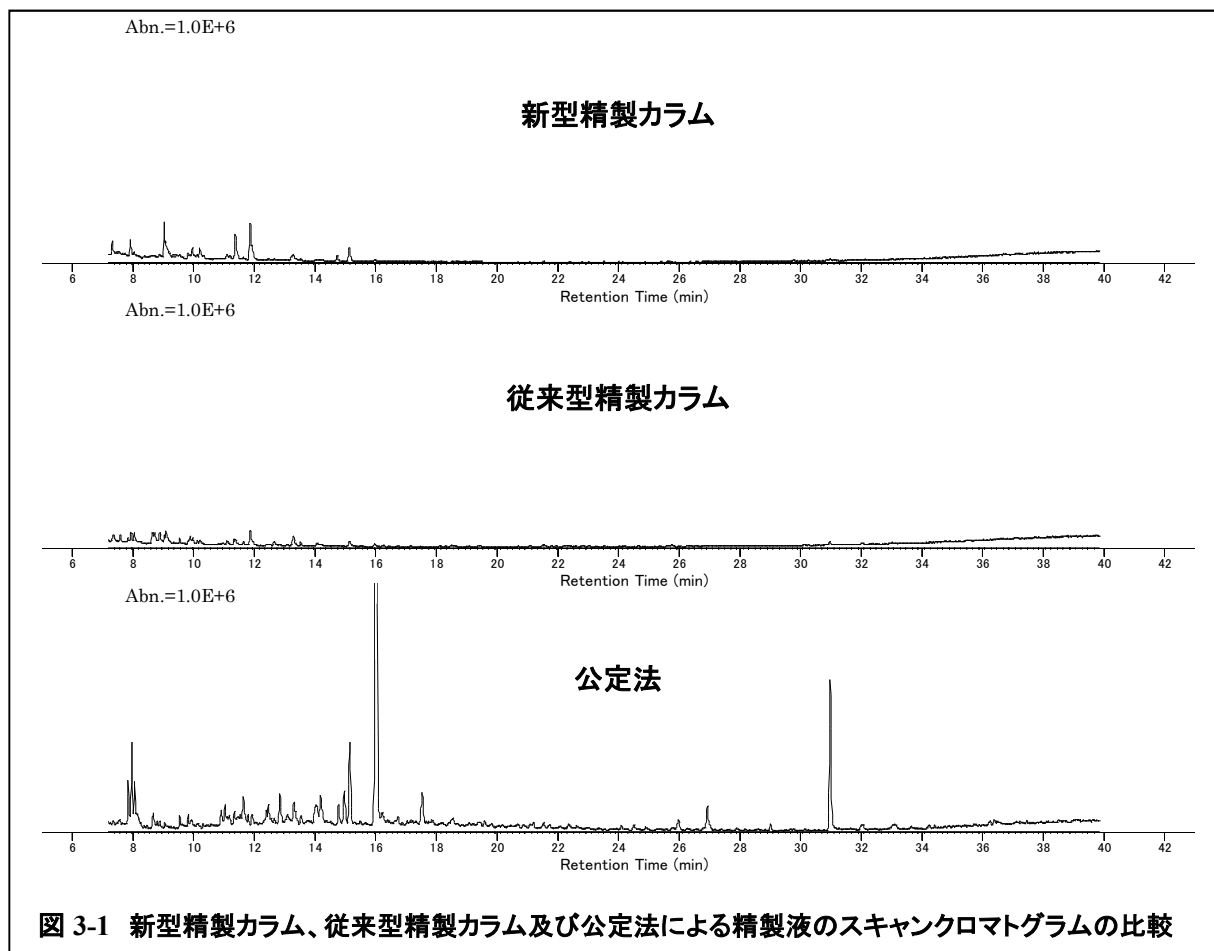
排水 A 採取地点の試料(精製効果)



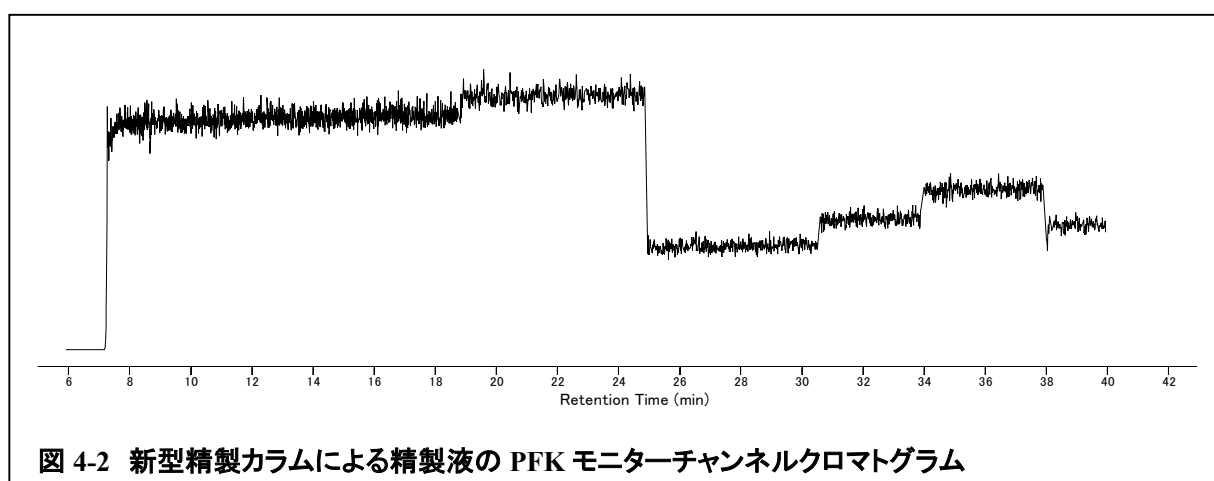
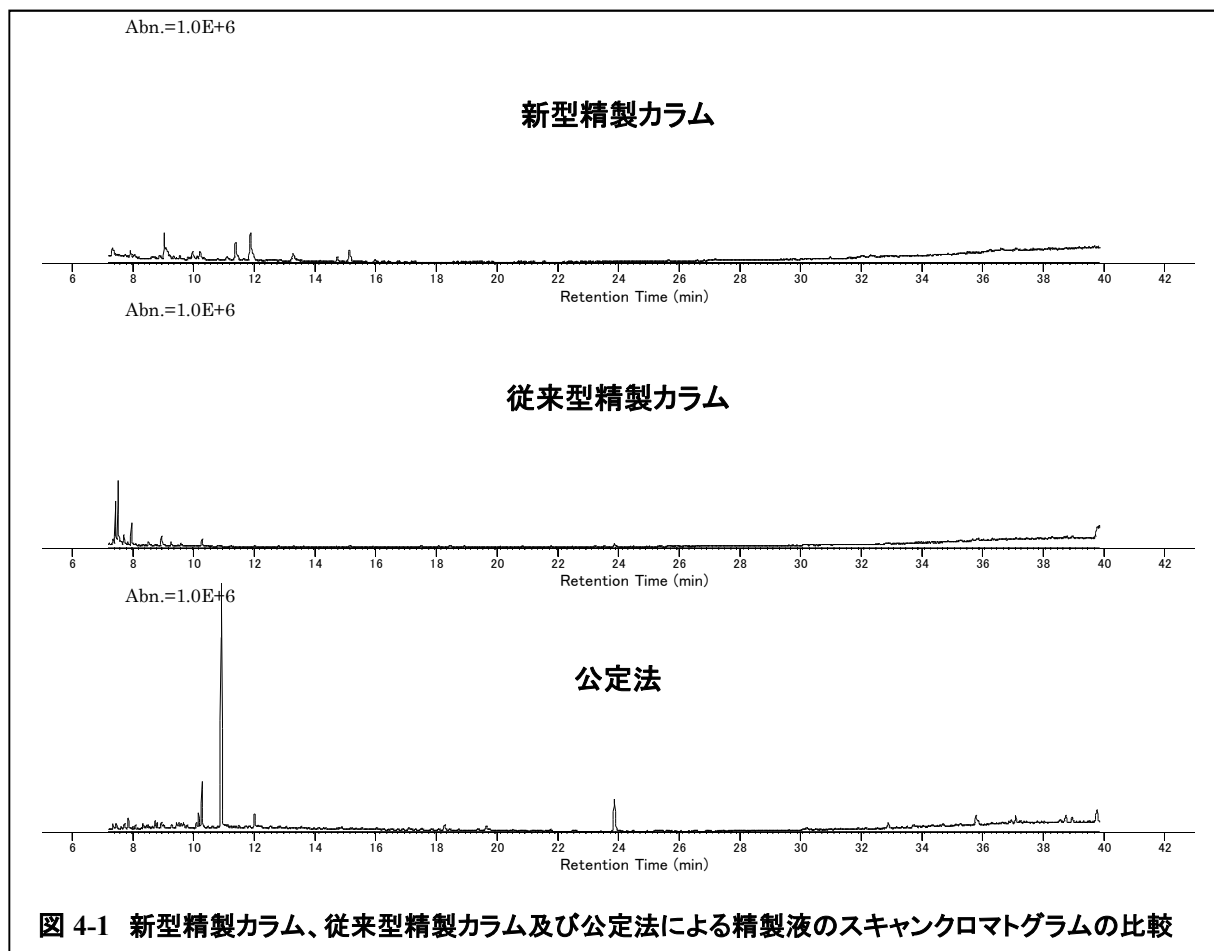
排水 B 採取地点の試料(精製効果)



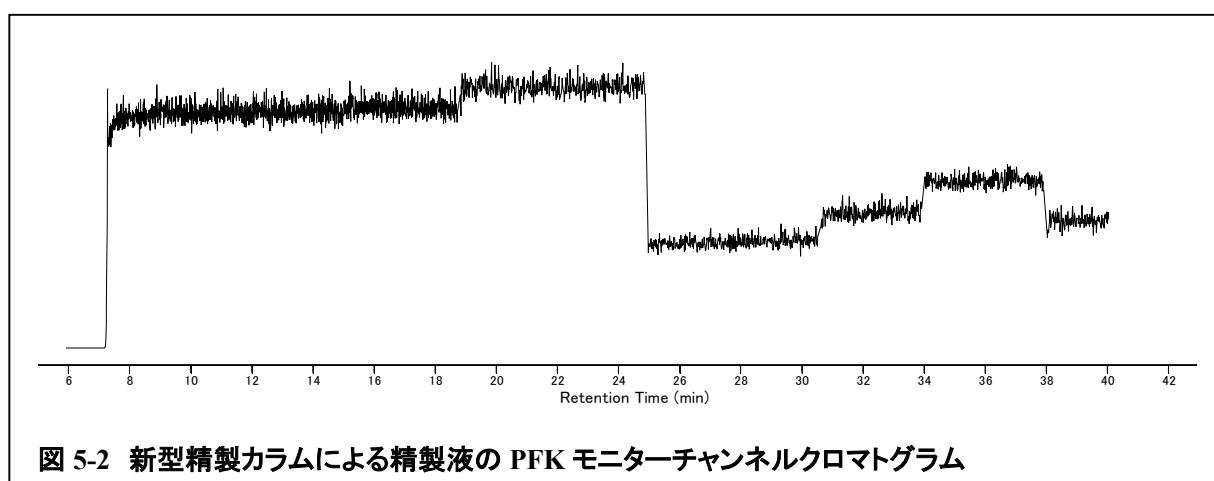
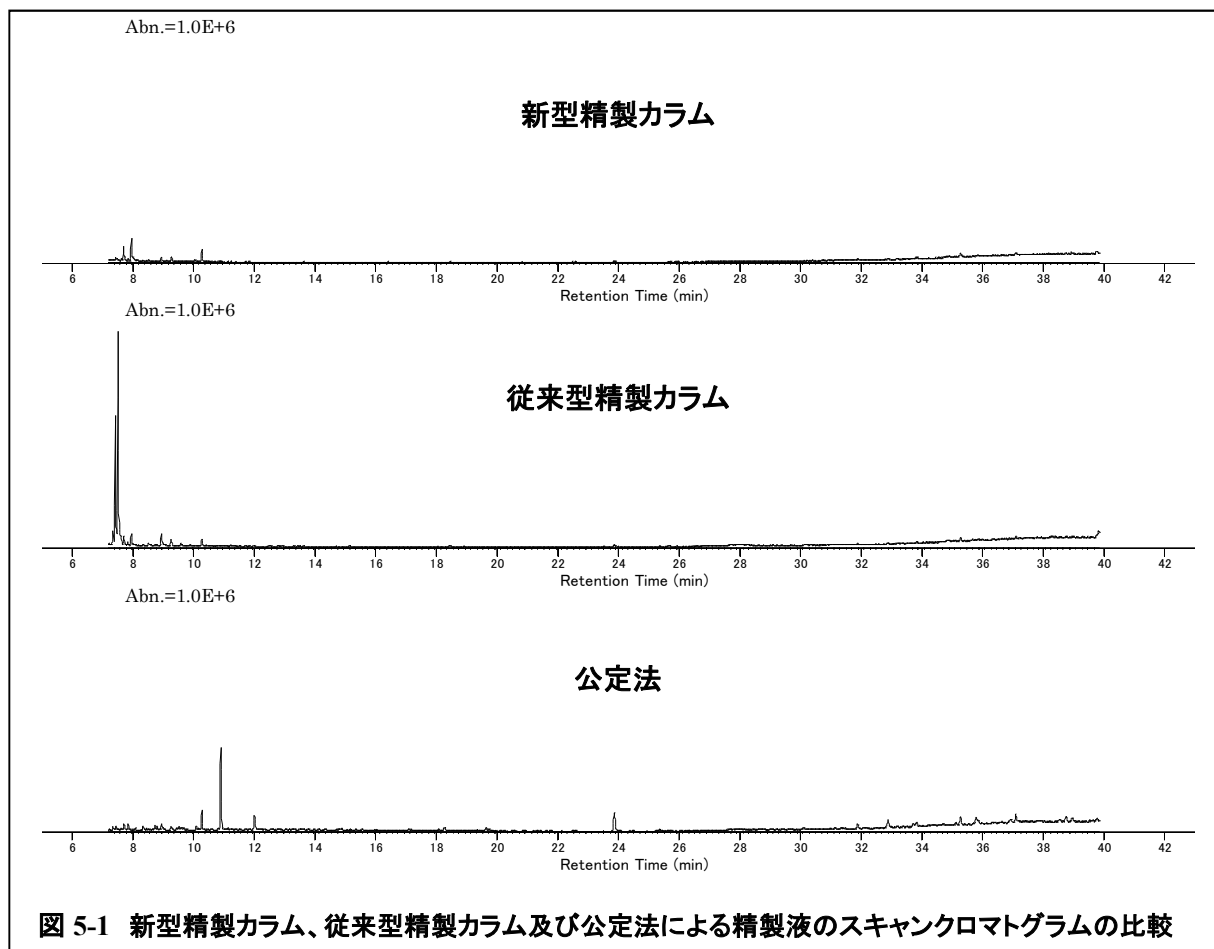
排水 C 採取地点の試料(精製効果)



排水 D 採取地点の試料(精製効果)



排水 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>