

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 環境水試料～

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

環境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: $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/DFs 17種, $^{13}\text{C}_{12}$ -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 μl 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 μl 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、 $\phi 15 \times 300\text{mm}$ 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、 $\phi 6 \times 50\text{mm}$ 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 μl 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 $^{\circ}\text{C}$ (1分保持) \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ \rightarrow 220 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 2 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ \rightarrow 260 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ \rightarrow 320 $^{\circ}\text{C}$ (3.5分保持)

注入口温度は、250 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 、イオン化電流500 μA 、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 $^{\circ}\text{C}$ 、エミッション電流34.6 μA 、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-004 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環境水試料～)

表-1 環境水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	104	106	98	101	98	101	98	-	106	4	
1,2,3,7,8-PeCDD	107	109	103	102	100	104	100	-	109	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	98	101	102	106	101	102	98	-	106	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	101	104	101	104	100	102	100	-	104	2	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	98	101	100	100	98	100	98	-	101	1	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	108	102	105	100	101	103	100	-	108	3	
OCDD	98	95	97	96	97	96	95	-	98	1	

2,3,7,8-TeCDF	103	108	99	103	102	103	99	-	108	3	
1,2,3,7,8-PeCDF	105	108	103	102	103	104	102	-	108	2	
2,3,4,7,8-PeCDF	106	109	103	103	101	104	101	-	109	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	102	105	102	102	102	103	102	-	105	1	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	102	100	99	100	100	99	-	102	1	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	102	104	102	102	101	102	101	-	104	1	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	102	104	109	114	109	108	102	-	114	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	109	108	109	103	108	107	103	-	109	2	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	106	104	103	101	104	103	101	-	106	2	
OCDF	96	95	99	94	98	96	94	-	99	2	

3,4,4',5'-TeCB	#81	102	103	99	101	98	101	98	-	103	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	101	103	97	100	98	100	97	-	103	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	103	104	98	99	100	101	98	-	104	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	106	105	105	106	100	104	100	-	106	2

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

表-2 環境水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-B		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		100	98	94	104	98	99	94	-	104	3
1,2,3,7,8-PeCDD		104	103	101	105	103	103	101	-	105	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD		105	94	96	95	92	96	92	-	105	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		103	95	94	97	95	97	94	-	103	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		102	94	91	94	94	95	91	-	102	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		107	100	105	102	106	104	100	-	107	3
OCDD		97	92	92	91	93	93	91	-	97	3

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

3,4,4',5'-TeCB	#81	98	98	95	100	98	98	95	-	100	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	98	99	95	99	96	97	95	-	99	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	100	99	96	102	101	100	96	-	102	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	104	97	100	104	95	100	95	-	104	4

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

表-3 環境水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	103	102	99	99	97	100	97	-	103	3
1,2,3,7,8-PeCDD	105	113	116	112	112	111	105	-	116	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	91	96	102	103	95	97	91	-	103	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	95	98	102	102	98	99	95	-	102	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	94	98	102	104	97	99	94	-	104	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	93	101	105	102	108	102	93	-	108	6
OCDD	92	98	99	95	98	96	92	-	99	3

2,3,7,8-TeCDF	102	102	100	102	103	102	100	-	103	1
1,2,3,7,8-PeCDF	104	104	101	103	103	103	101	-	104	1
2,3,4,7,8-PeCDF	103	106	104	106	107	105	103	-	107	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	97	103	106	107	101	103	97	-	107	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	96	100	106	105	99	101	96	-	106	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	98	102	107	107	98	103	98	-	107	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	98	103	106	104	101	102	98	-	106	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102	105	109	105	110	106	102	-	110	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	98	101	105	103	106	103	98	-	106	3
OCDF	92	96	98	95	99	96	92	-	99	3

3,4,4',5'-TeCB	#81	101	102	101	101	98	101	-	102	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	100	98	100	103	98	100	-	103	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	103	98	95	99	97	98	-	103	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	98	105	109	103	111	105	-	111	5

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

表-4 環境水 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		101	97	103	95	102	100	95	-	103	3
1,2,3,7,8-PeCDD		111	101	101	99	98	102	98	-	111	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD		94	97	98	97	98	97	94	-	98	2
1,2,3,6,7,8-HxCDD		95	98	99	96	101	98	95	-	101	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD		93	96	98	98	98	96	93	-	98	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		97	99	97	105	101	100	97	-	105	3
OCDD		93	93	93	93	93	93	93	-	93	0

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

3,4,4',5'-TeCB	#81	102	98	107	96	100	100	96	-	107	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	98	98	106	97	100	100	97	-	106	4
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	99	97	100	96	106	100	96	-	106	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	104	104	103	107	101	104	101	-	107	2

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

表-5 環境水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

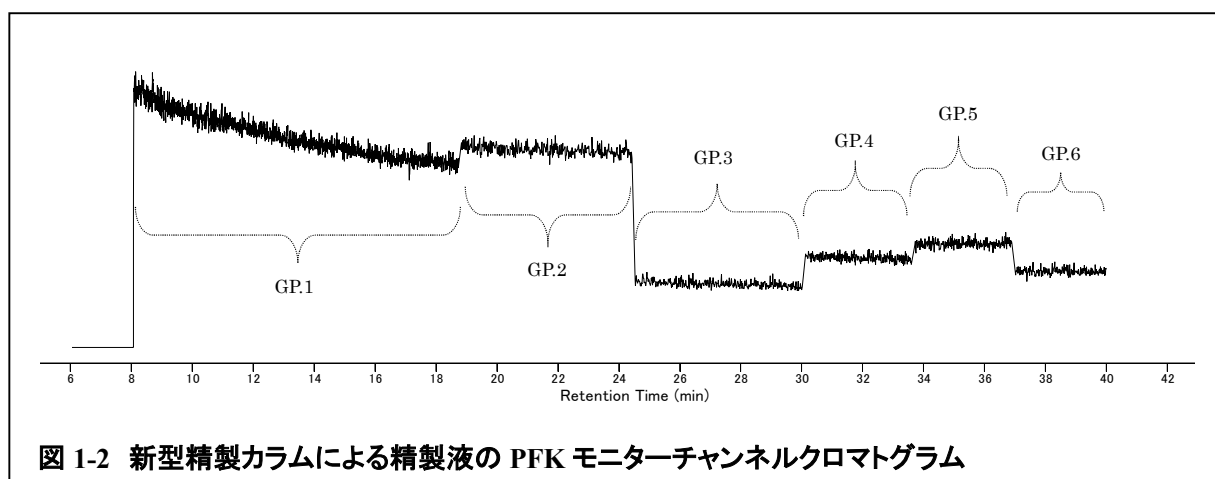
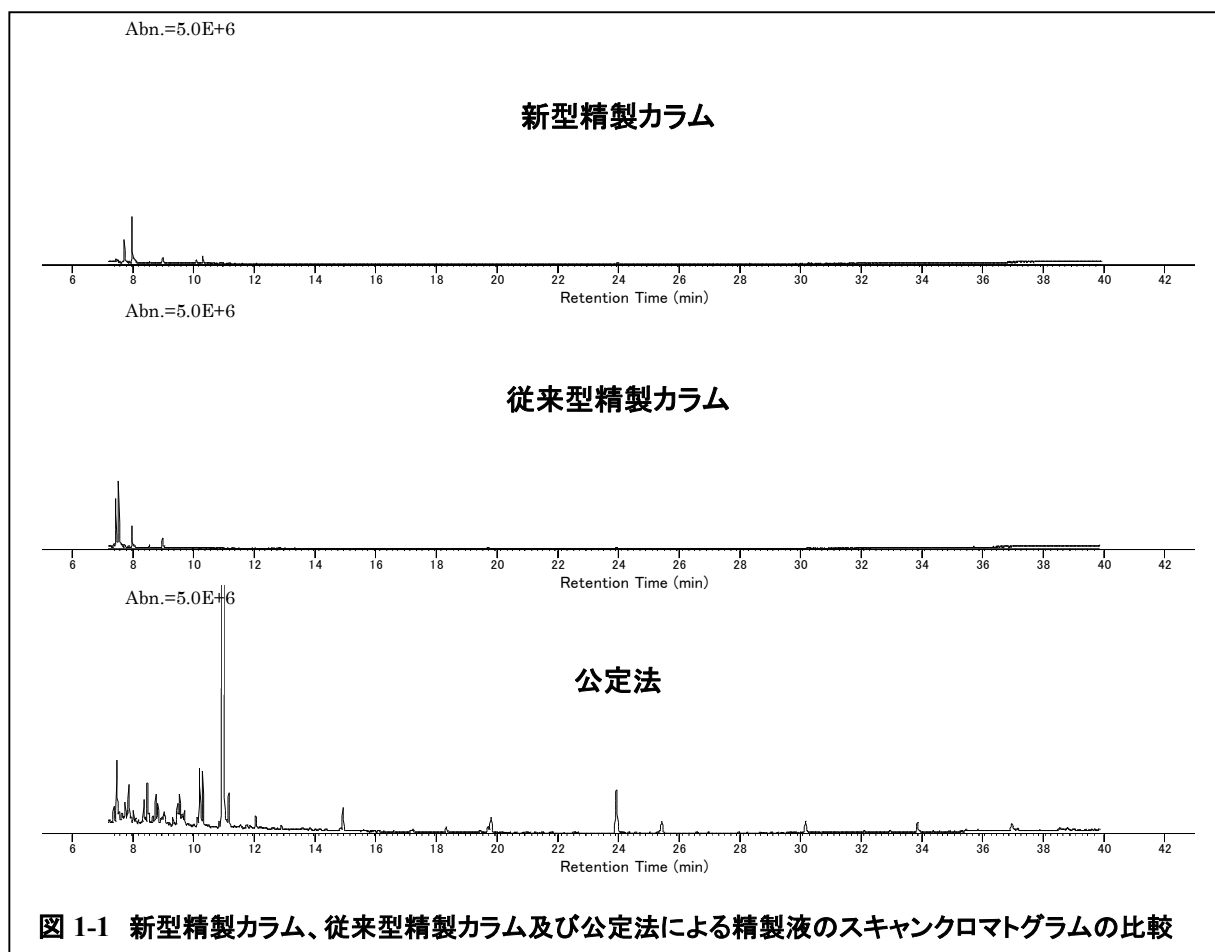
環境水-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	101	95	103	102	107	101	95	-	107	4	
1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	97	106	109	102	97	-	109	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	96	96	94	95	103	97	94	-	103	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	99	99	98	98	106	100	98	-	106	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	98	96	90	98	103	97	90	-	103	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	103	106	103	102	118	106	102	-	118	7	
OCDD	94	97	94	95	103	97	94	-	103	4	

2,3,7,8-TeCDF	103	99	105	108	115	106	99	-	115	6	
1,2,3,7,8-PeCDF	101	102	100	107	109	104	100	-	109	4	
2,3,4,7,8-PeCDF	101	105	101	110	110	105	101	-	110	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	100	100	101	108	102	100	-	108	3	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	101	97	99	100	106	101	97	-	106	3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	101	101	99	103	109	102	99	-	109	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	103	100	97	104	106	102	97	-	106	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	105	109	105	107	116	109	105	-	116	4	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	105	103	103	115	105	100	-	115	5	
OCDF	93	98	98	97	105	98	93	-	105	4	

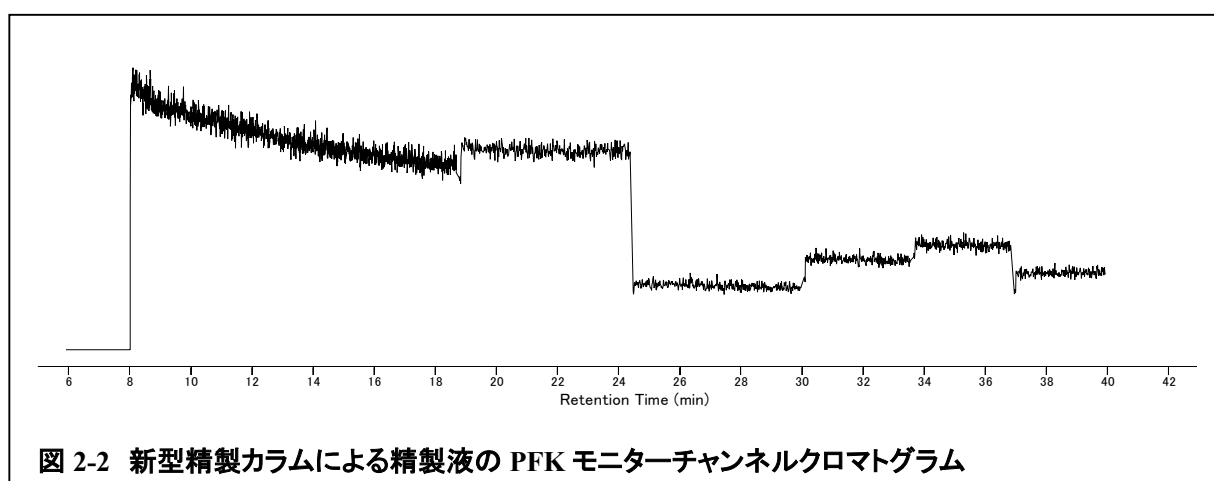
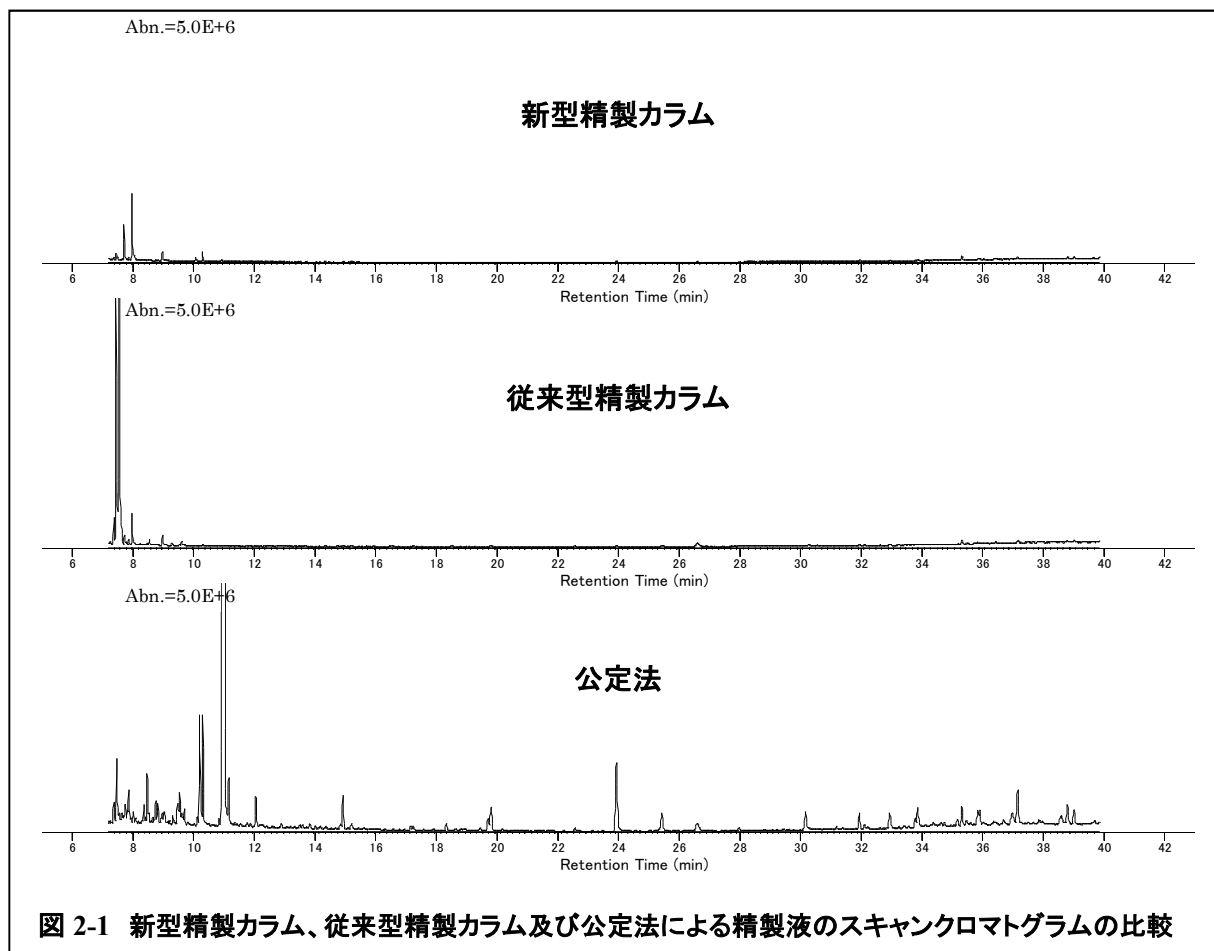
3,4,4',5'-TeCB	#81	106	95	101	105	107	103	95	-	107	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	105	93	101	103	105	101	93	-	105	5
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	97	98	100	104	111	102	97	-	111	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	98	102	98	113	109	104	98	-	113	7

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

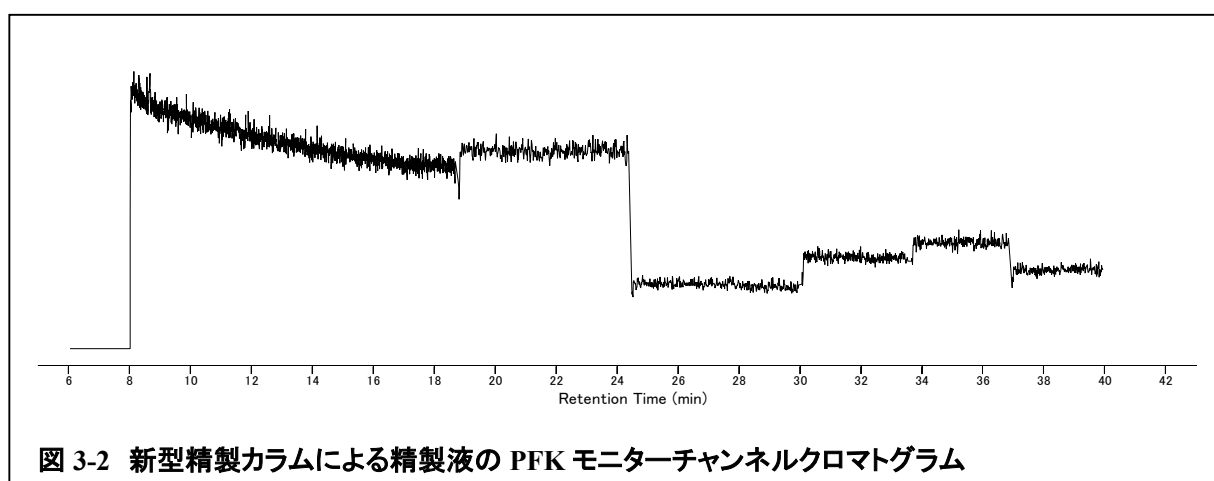
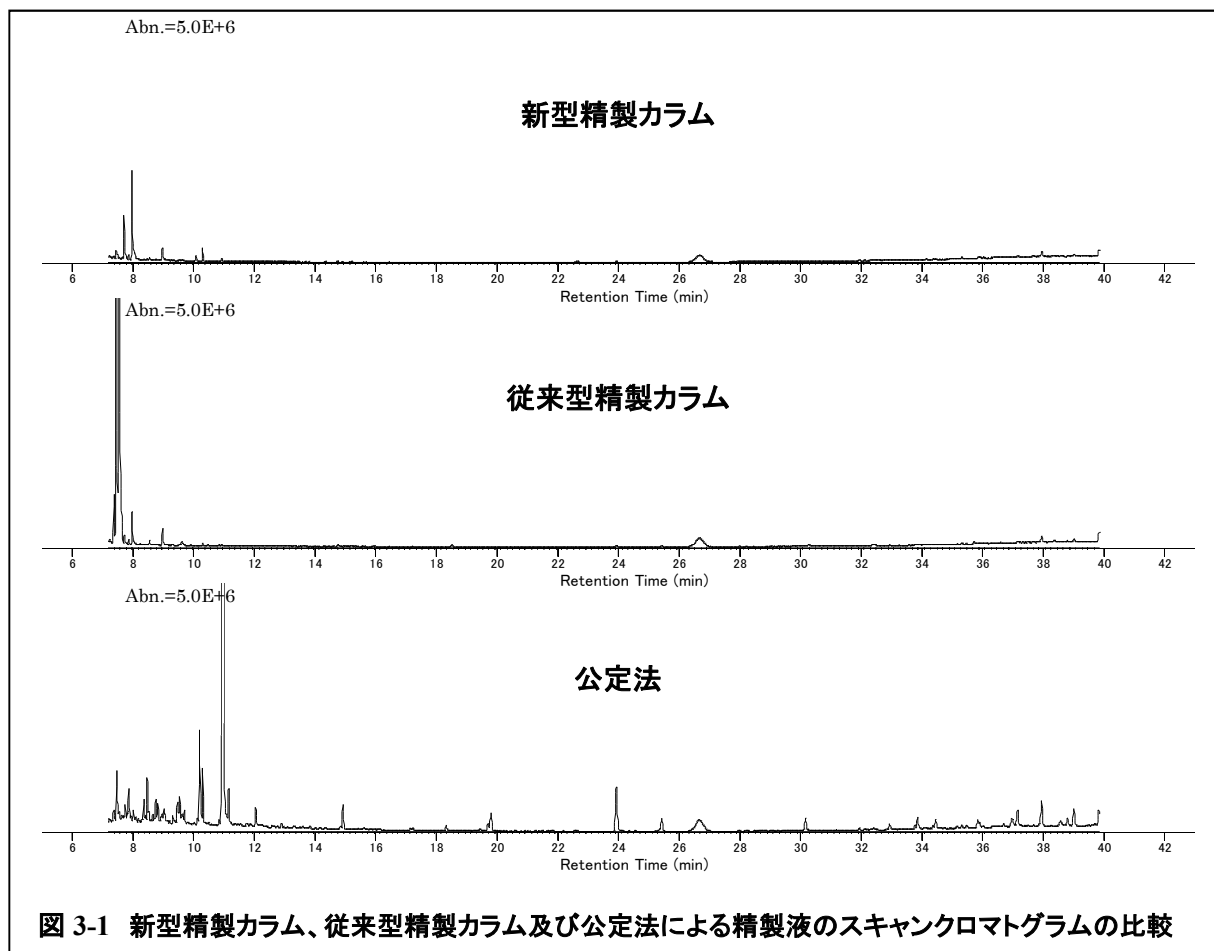
環境水 A 採取地点の試料(精製効果)



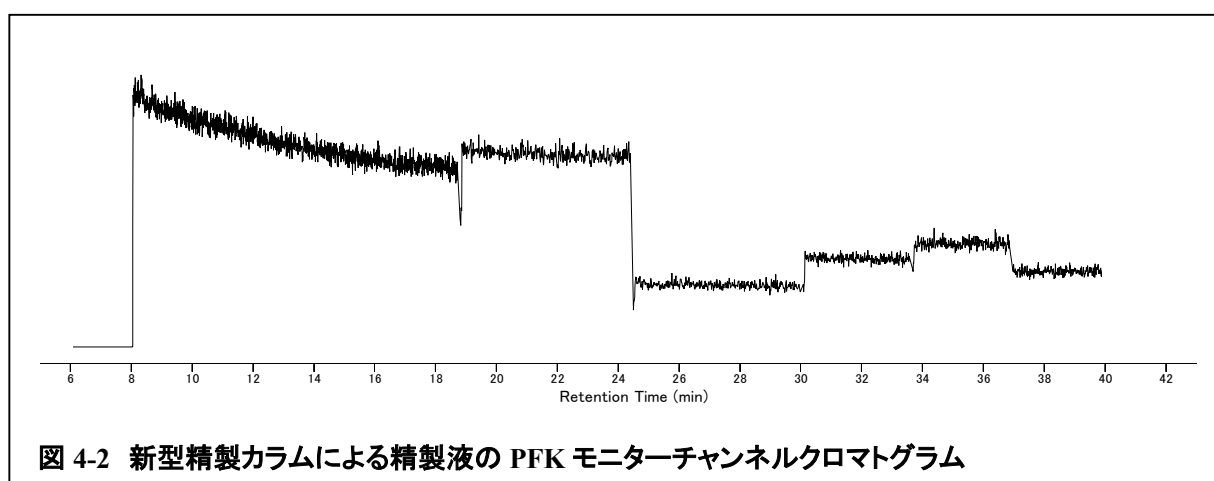
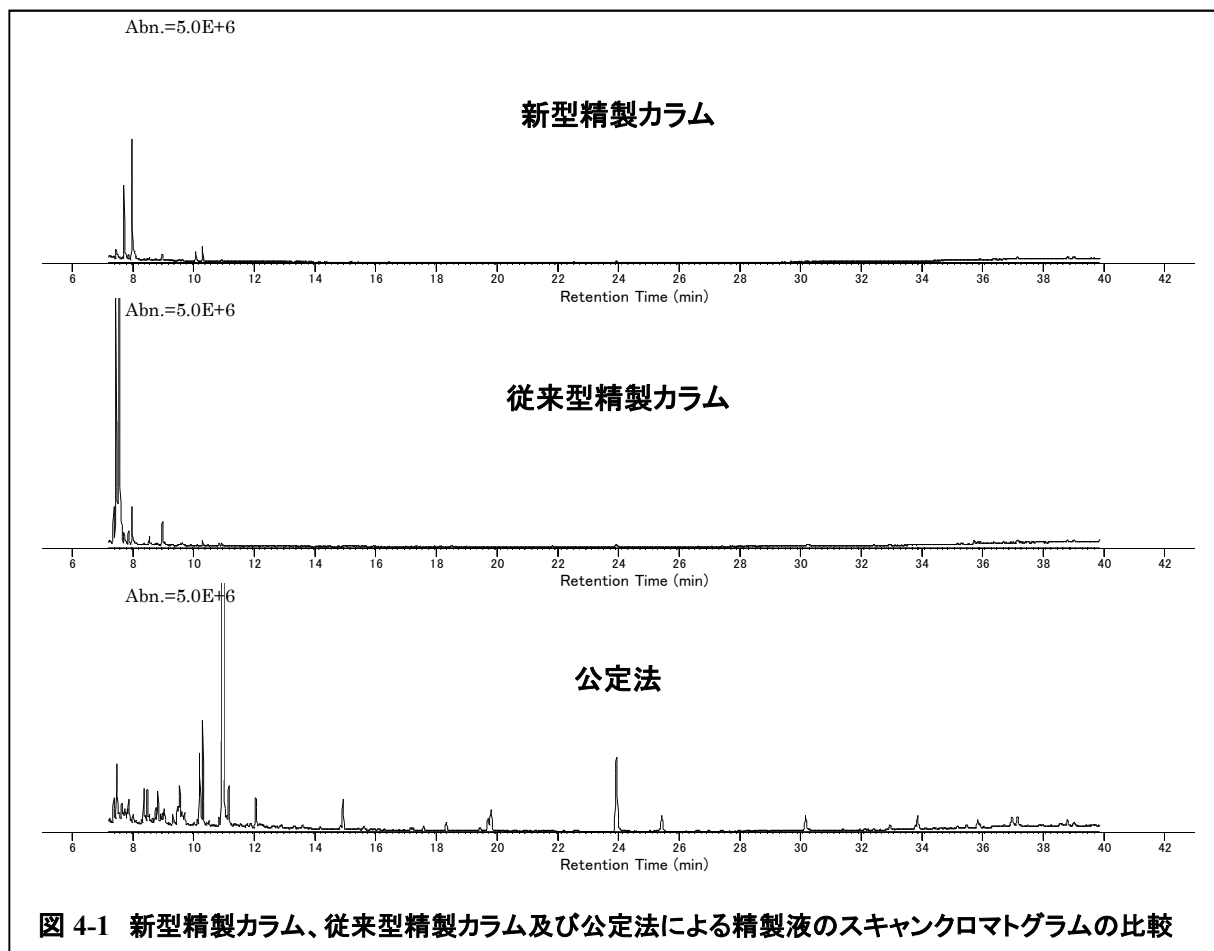
環境水 B 採取地点の試料(精製効果)



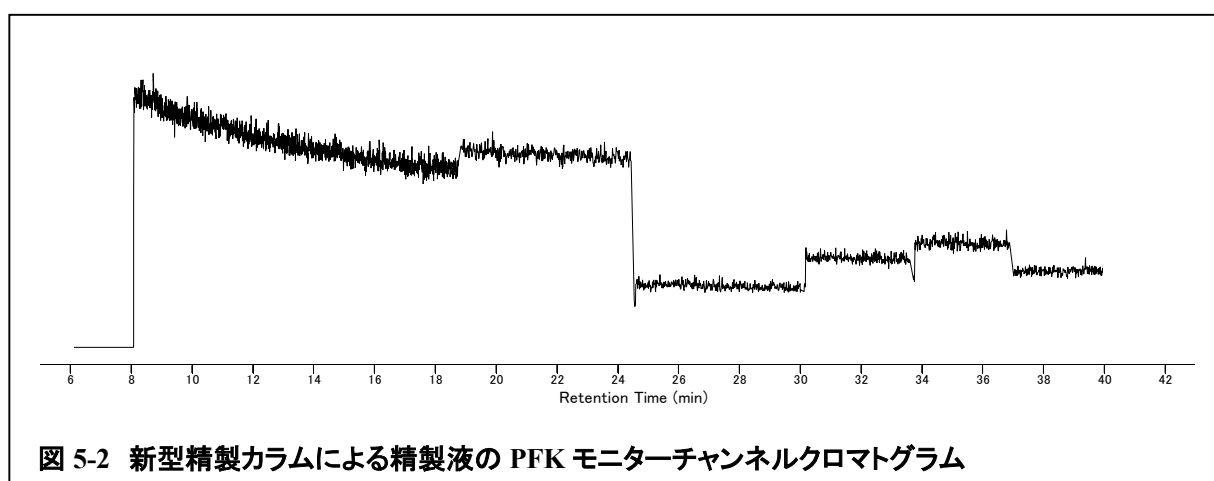
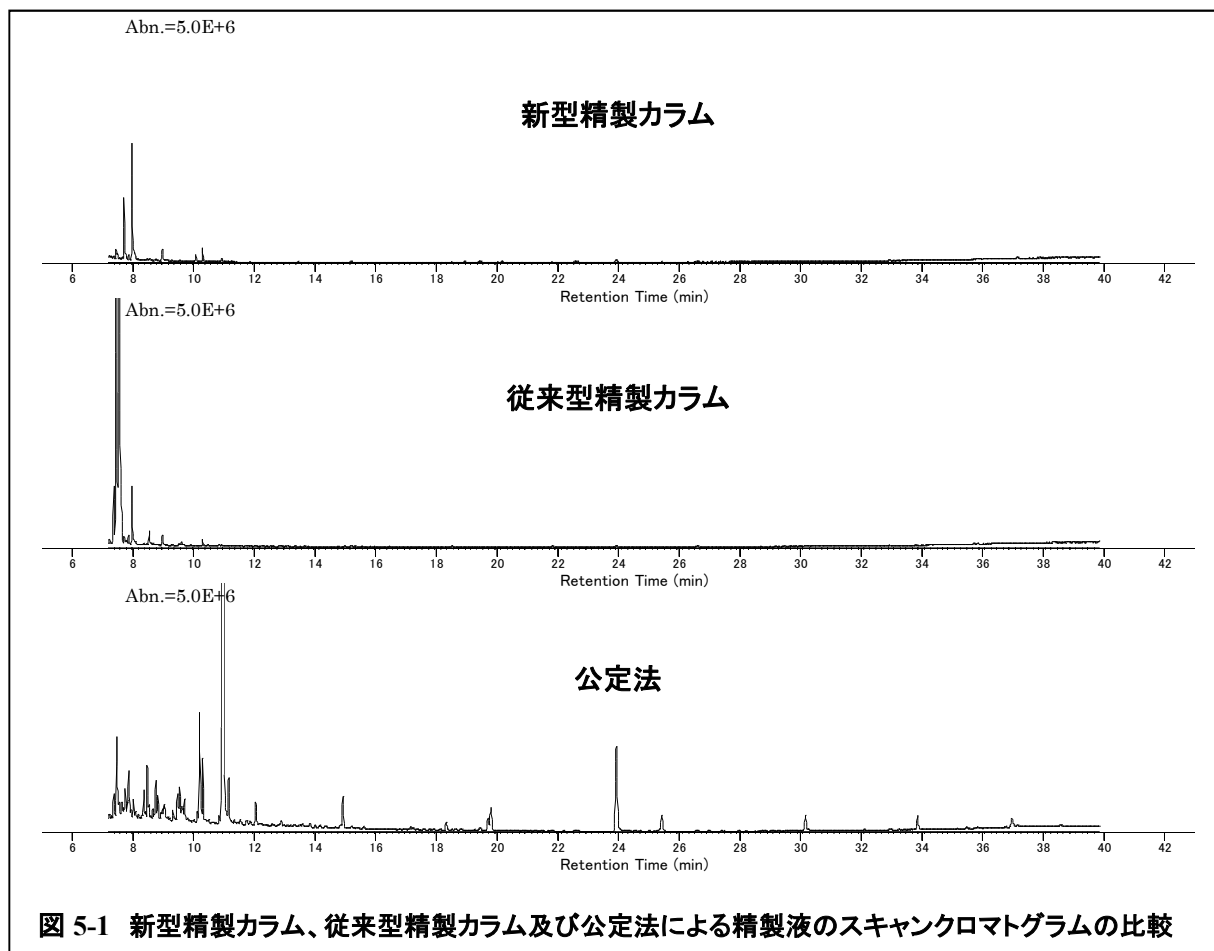
環境水 C 採取地点の試料(精製効果)



環境水 D 採取地点の試料(精製効果)



環境水 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>