

# 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 環境大気試料～

#### 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

環境大気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-005 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大気試料～)

表-1 環境大気 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	112	109	100	104	101	105	100	-	112	5	
1,2,3,7,8-PeCDD	101	98	98	104	96	99	96	-	104	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	108	98	99	101	107	103	98	-	108	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	99	93	92	93	106	96	92	-	106	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	105	95	99	99	97	99	95	-	105	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	101	99	109	100	103	102	99	-	109	4	
OCDD	93	99	104	96	97	98	93	-	104	4	
-----											
2,3,7,8-TeCDF	100	101	91	97	106	99	91	-	106	6	
1,2,3,7,8-PeCDF	94	94	93	93	101	95	93	-	101	4	
2,3,4,7,8-PeCDF	94	95	91	97	103	96	91	-	103	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	104	96	101	101	106	102	96	-	106	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	103	91	102	99	104	100	91	-	104	5	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	102	100	96	98	95	98	95	-	102	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	102	94	103	97	104	100	94	-	104	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	98	96	107	97	103	100	96	-	107	4	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	105	102	107	100	100	103	100	-	107	3	
OCDF	92	94	93	90	98	94	90	-	98	3	
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	104	98	92	92	115	100	92	-	115	9
3,3',4,4'-TeCB	#77	104	99	92	96	116	101	92	-	116	9
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	106	105	99	102	111	105	99	-	111	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	109	96	107	109	106	105	96	-	109	5
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	98	92	94	92	111	98	92	-	111	8
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	103	99	99	92	118	102	92	-	118	9
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	100	94	92	96	113	99	92	-	113	8
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	103	99	100	100	117	104	99	-	117	7
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	107	109	109	104	105	107	104	-	109	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	107	93	102	98	115	103	93	-	115	8
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	106	93	98	101	113	102	93	-	113	7
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	115	102	110	113	105	109	102	-	115	5

表-2 環境大気 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-B		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		100	106	108	105	104	105	100	-	108	3
1,2,3,7,8-PeCDD		99	106	106	100	97	101	97	-	106	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD		101	101	104	102	101	102	101	-	104	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD		95	98	96	93	95	96	93	-	98	2
1,2,3,7,8,9-HxCDD		102	101	105	97	100	101	97	-	105	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		110	113	106	105	105	108	105	-	113	3
OCDD		101	102	98	96	98	99	96	-	102	3
-----											
2,3,7,8-TeCDF		94	99	103	96	100	99	94	-	103	4
1,2,3,7,8-PeCDF		93	98	101	96	90	95	90	-	101	4
2,3,4,7,8-PeCDF		97	103	102	100	100	101	97	-	103	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF		103	100	105	95	100	101	95	-	105	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		104	101	104	94	94	100	94	-	104	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF		103	100	104	98	99	101	98	-	104	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF		101	103	102	95	96	100	95	-	103	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		102	109	99	104	99	103	99	-	109	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		106	112	109	107	103	107	103	-	112	3
OCDF		97	98	94	95	92	95	92	-	98	2
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	95	93	99	96	96	96	93	-	99	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	97	94	99	96	96	97	94	-	99	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	101	106	114	103	106	106	101	-	114	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	101	104	105	97	96	101	96	-	105	4
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	95	101	92	95	95	92	-	101	4
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	93	101	103	97	98	98	93	-	103	4
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	93	95	103	96	93	96	93	-	103	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	94	99	104	95	101	99	94	-	104	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	105	111	116	108	107	109	105	-	116	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	99	101	102	93	94	98	93	-	102	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	99	101	104	94	96	99	94	-	104	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	107	110	113	101	101	106	101	-	113	5

表-3 環境大気 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-4 環境大気 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

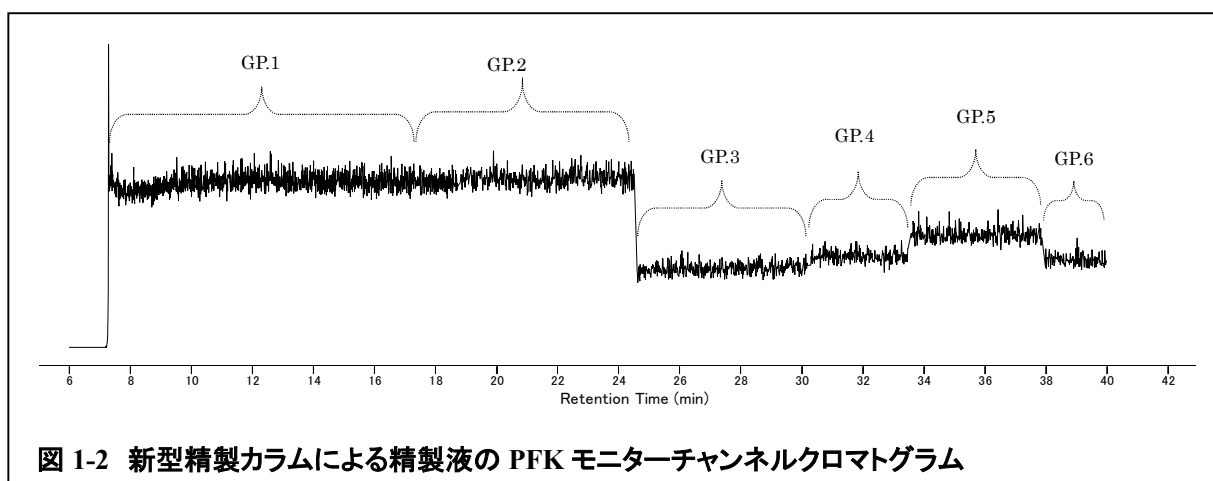
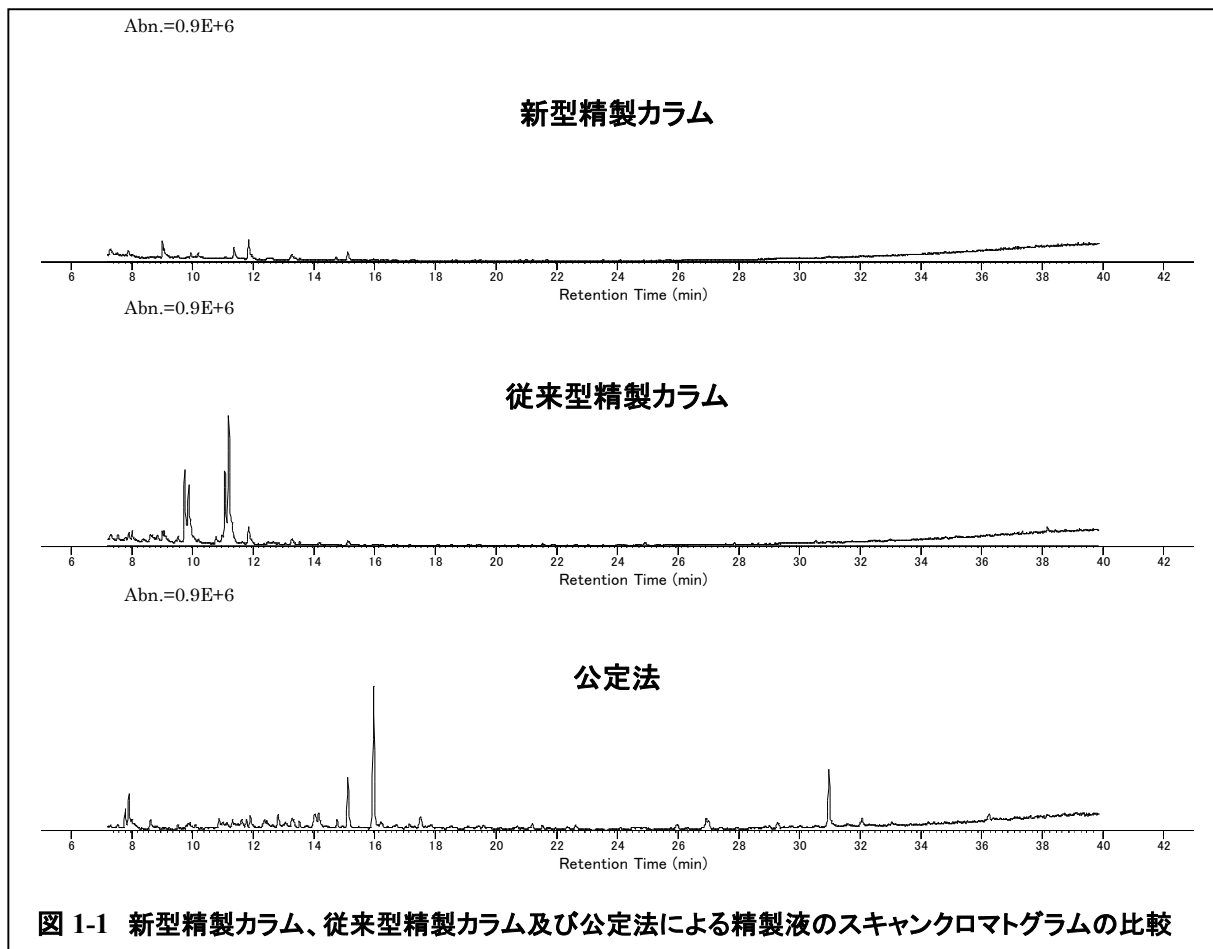
環境大気-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		103	98	106	98	103	102	98	-	106	4
1,2,3,7,8-PeCDD		105	107	102	99	104	103	99	-	107	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD		106	116	100	113	104	108	100	-	116	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD		98	106	92	107	101	101	92	-	107	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD		104	102	100	105	102	103	100	-	105	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		114	109	103	100	101	105	100	-	114	6
OCDD		108	94	103	90	100	99	90	-	108	7
-----											
2,3,7,8-TeCDF		99	101	97	104	97	99	97	-	104	3
1,2,3,7,8-PeCDF		103	106	99	101	95	101	95	-	106	4
2,3,4,7,8-PeCDF		93	107	101	104	98	101	93	-	107	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		100	103	93	102	101	100	93	-	103	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		99	103	93	102	93	98	93	-	103	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF		101	100	98	97	99	99	97	-	101	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF		98	109	92	116	99	103	92	-	116	9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		103	100	96	95	93	97	93	-	103	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		110	103	101	97	102	103	97	-	110	5
OCDF		102	90	96	91	96	95	90	-	102	5
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	95	104	91	100	93	97	91	-	104	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	95	102	92	101	93	97	92	-	102	5
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	105	102	100	102	103	103	100	-	105	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	106	110	105	111	104	107	104	-	111	3
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	96	102	93	99	92	96	92	-	102	4
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	96	104	91	104	95	98	91	-	104	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	96	98	93	96	93	95	93	-	98	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	100	104	96	104	97	100	96	-	104	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	108	94	107	94	106	102	94	-	108	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	99	119	103	111	97	106	97	-	119	8
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	101	120	100	111	100	107	100	-	120	8
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	112	112	102	107	108	108	102	-	112	4

表-5 環境大気 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

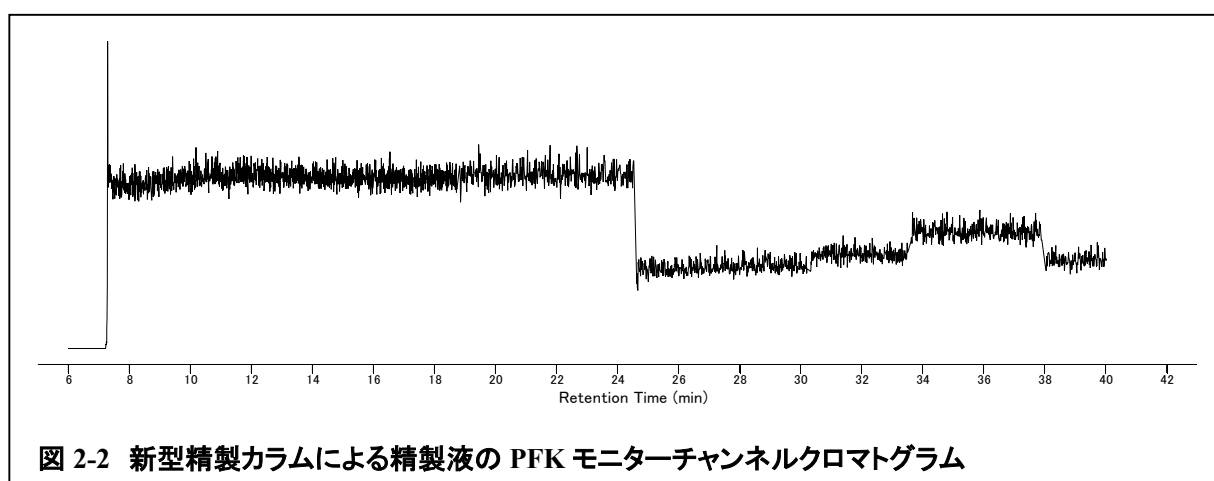
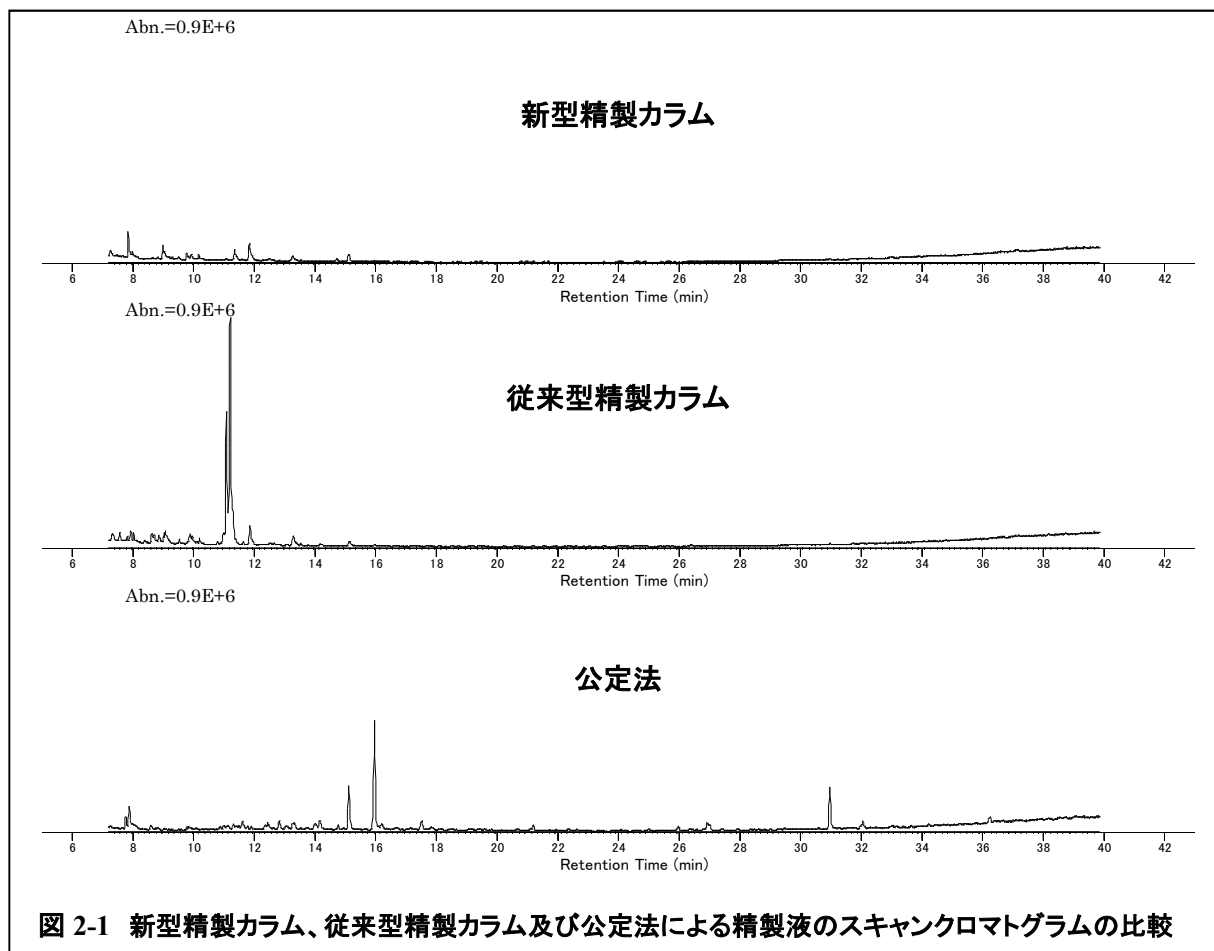
環境大気-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		113	101	95	108	102	104	95	-	113	7
1,2,3,7,8-PeCDD		94	105	95	109	103	101	94	-	109	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		99	97	97	107	101	100	97	-	107	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		94	93	91	103	94	95	91	-	103	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		103	97	93	107	99	100	93	-	107	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		102	106	101	104	103	103	101	-	106	2
OCDD		104	109	98	103	103	103	98	-	109	4
-----											
2,3,7,8-TeCDF		103	92	96	100	96	97	92	-	103	4
1,2,3,7,8-PeCDF		94	93	94	96	93	94	93	-	96	1
2,3,4,7,8-PeCDF		98	99	104	100	101	100	98	-	104	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF		101	93	99	106	99	100	93	-	106	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		95	99	98	103	92	97	92	-	103	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF		97	96	92	104	98	97	92	-	104	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		101	97	100	105	100	101	97	-	105	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		100	107	97	99	97	100	97	-	107	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		105	110	105	104	98	104	98	-	110	4
OCDF		103	104	100	100	102	102	100	-	104	2
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	93	92	96	95	94	94	92	-	96	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	100	91	96	95	94	95	91	-	100	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	110	104	96	107	105	104	96	-	110	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	108	102	108	104	105	102	-	108	3
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	99	92	96	95	94	95	92	-	99	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	99	93	97	99	98	97	93	-	99	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	100	92	95	95	95	95	92	-	100	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	102	96	100	98	98	99	96	-	102	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	116	107	92	110	113	108	92	-	116	9
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	94	105	99	101	105	101	94	-	105	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	97	97	102	103	107	101	97	-	107	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	109	112	94	111	113	108	94	-	113	7



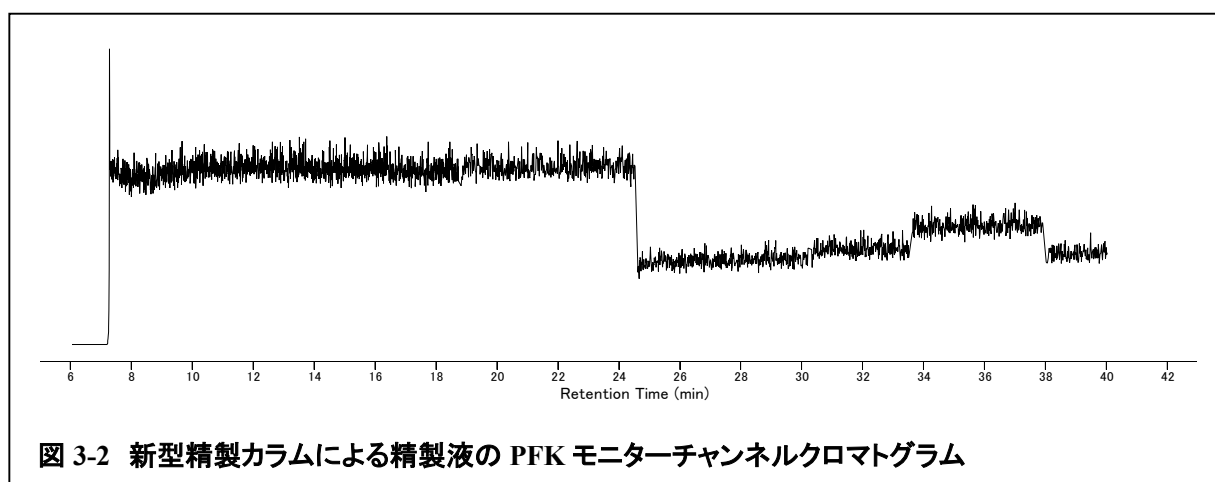
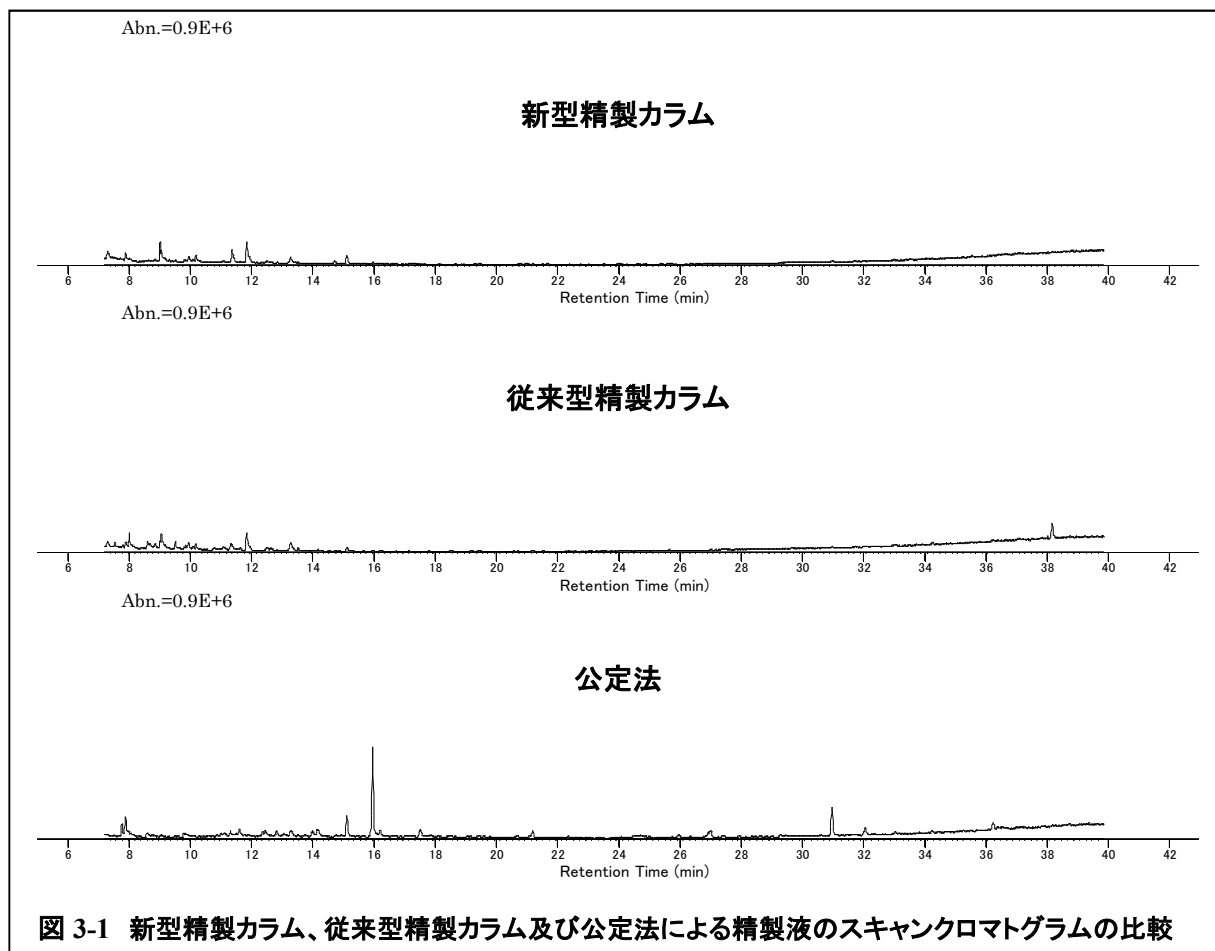
環境大気 A 採取地点の試料(精製効果)



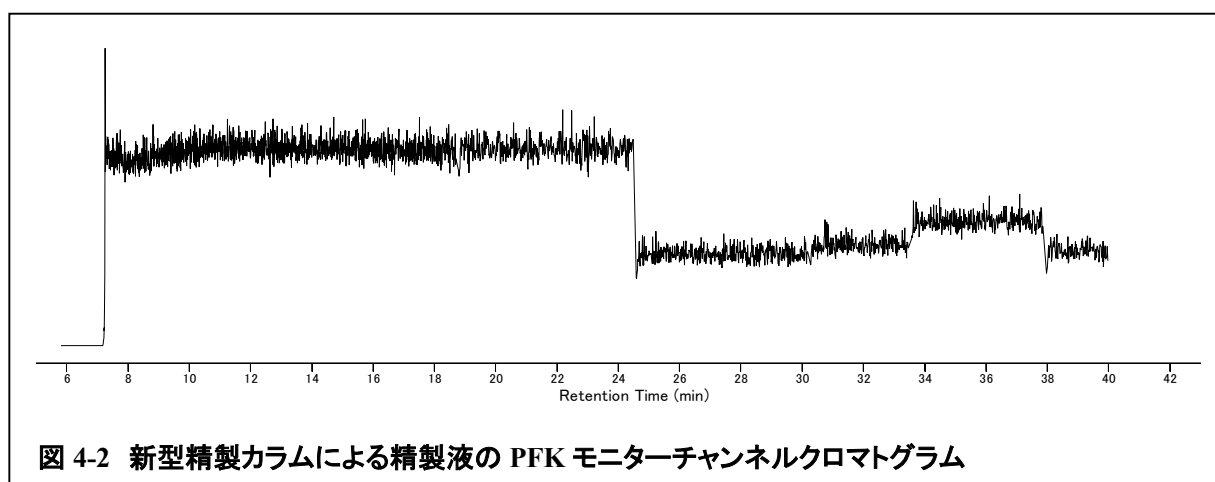
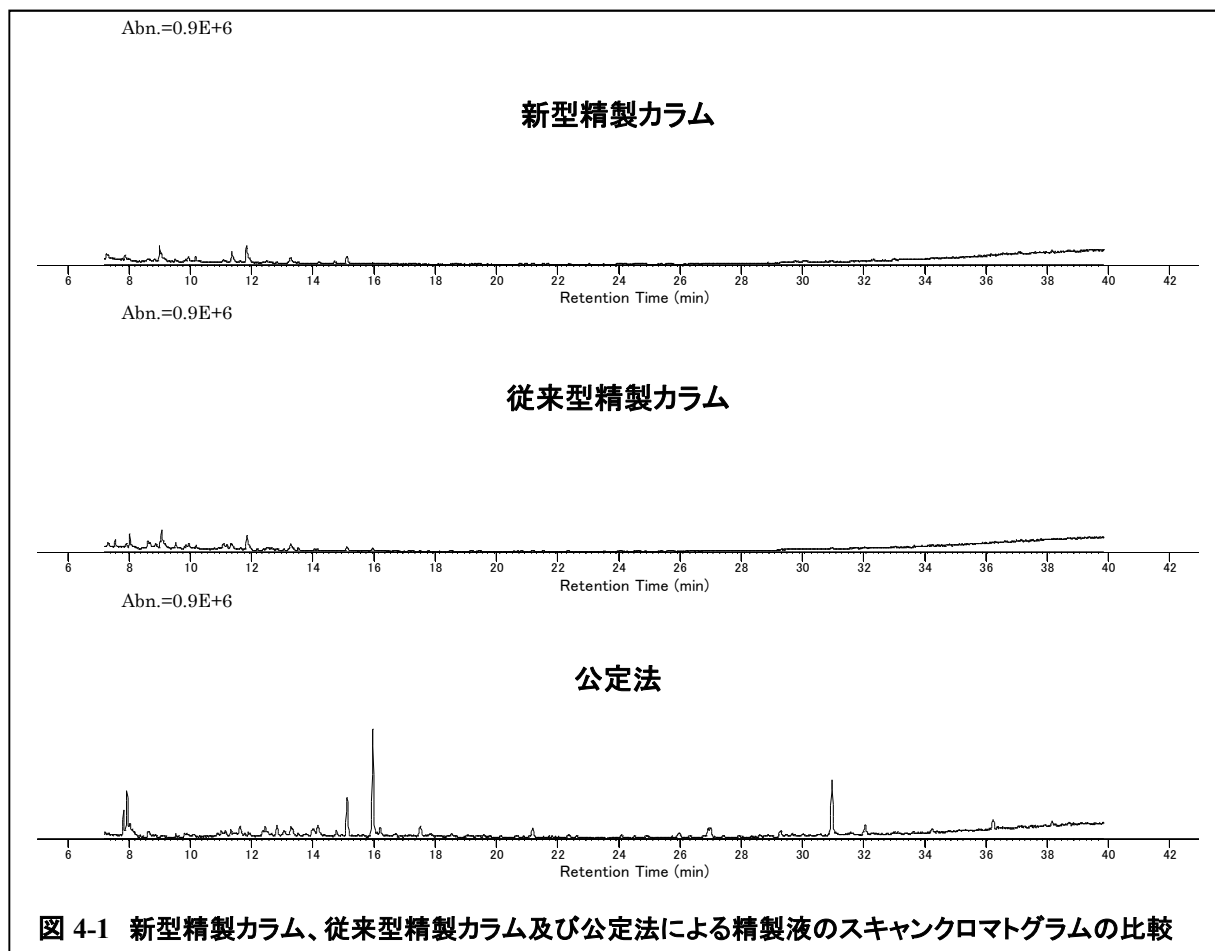
## 環境大気 B 採取地点の試料(精製効果)



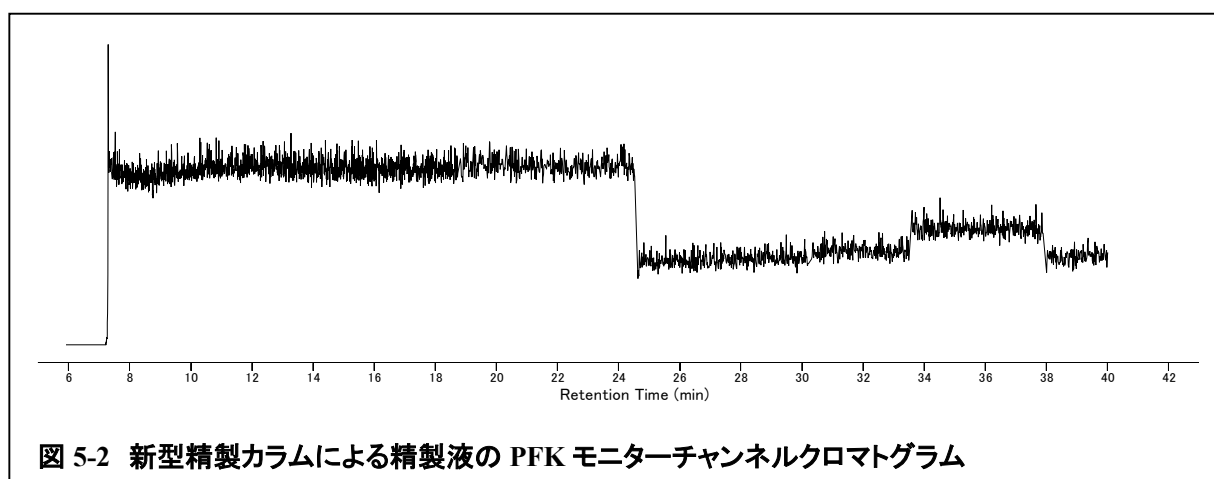
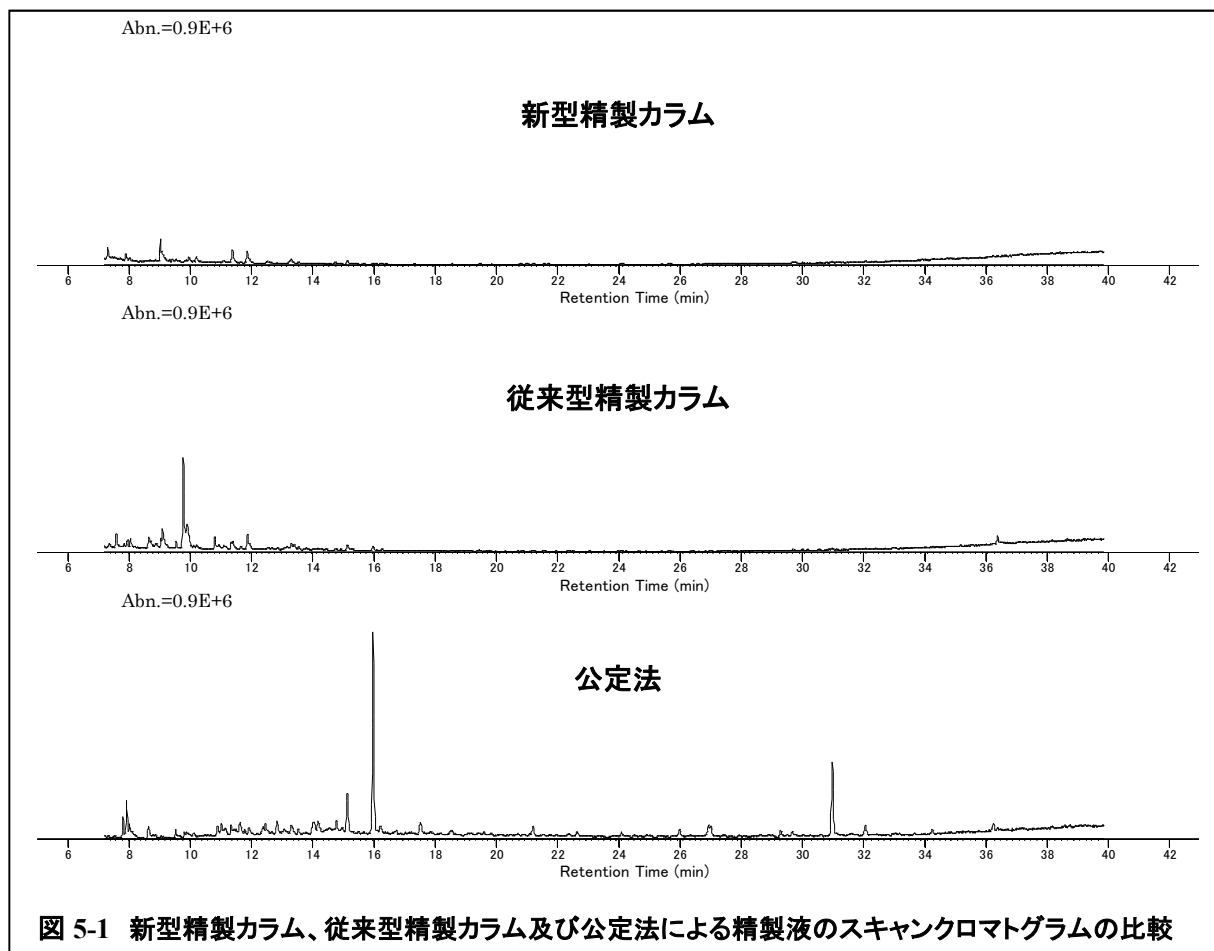
環境大気 C 採取地点の試料(精製効果)



環境大気 D 採取地点の試料(精製効果)



## 環境大気 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>