

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 土壌試料～

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

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

土壤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、シリジンスパイクを添加し、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/HRMS(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、スキヤ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°C (1分保持) \rightarrow 20°C/分 \rightarrow 220°C \rightarrow 2°C/分 \rightarrow 260°C \rightarrow 5°C/分 \rightarrow 320°C (3.5分保持)

注入口温度は、250°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°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なっており、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°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-006 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
土壤試料～)

表-1 土壌 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 土壌 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 土壌 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

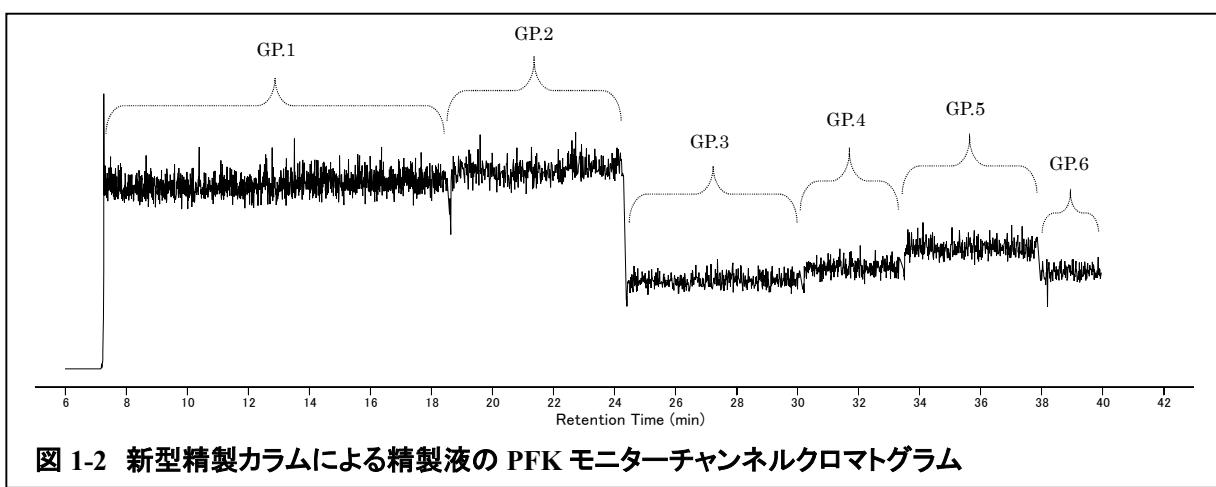
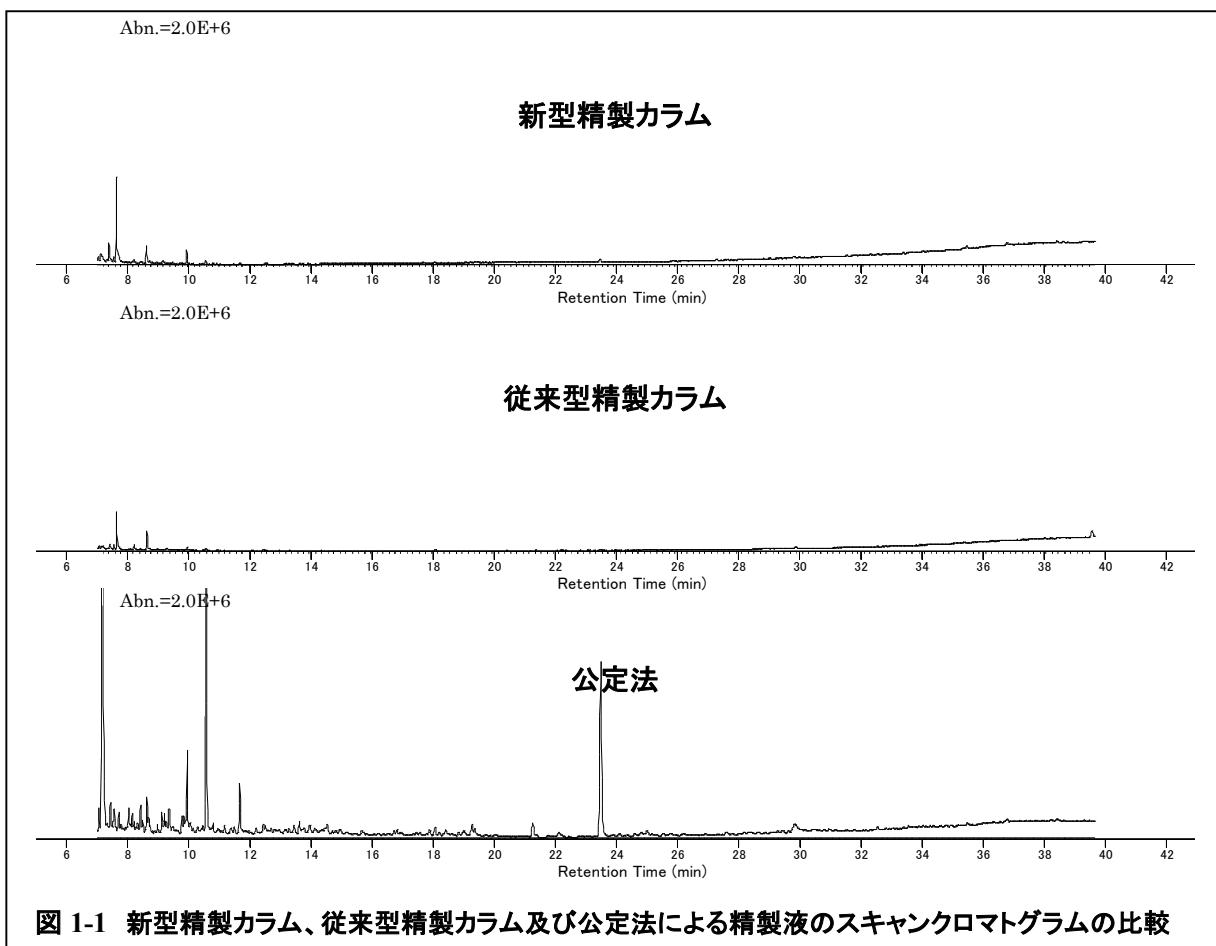
表-4 土壌 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-5 土壌 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壤-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		94	95	97	99	101	97	94	-	101	3
1,2,3,7,8-PeCDD		110	100	105	115	106	107	100	-	115	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD		109	108	106	103	113	108	103	-	113	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD		108	104	104	102	111	106	102	-	111	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		111	110	108	109	119	112	108	-	119	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		103	105	103	100	98	102	98	-	105	3
OCDD		98	90	95	93	93	94	90	-	98	3
2,3,7,8-TeCDF		101	96	97	104	104	100	96	-	104	4
1,2,3,7,8-PeCDF		110	105	102	106	101	105	101	-	110	3
2,3,4,7,8-PeCDF		107	98	104	105	100	103	98	-	107	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		101	101	101	95	101	100	95	-	101	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF		96	100	99	96	102	99	96	-	102	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF		98	100	97	104	106	101	97	-	106	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF		108	116	110	108	118	112	108	-	118	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		98	107	104	100	98	101	98	-	107	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		102	103	102	103	100	102	100	-	103	1
OCDF		96	91	92	91	95	93	91	-	96	2
3,4,4',5-TeCB	#81	98	95	90	94	97	95	90	-	98	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	96	99	94	96	97	96	94	-	99	2
3,3',4,4',5-PeCB	#126	99	96	97	101	102	99	96	-	102	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	105	100	105	106	101	103	100	-	106	3
2',3,4,4',5-PeCB	#123	98	90	93	95	98	95	90	-	98	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	91	92	91	94	92	92	91	-	94	1
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	96	95	92	99	96	96	92	-	99	2
2,3,4,4',5-PeCB	#114	98	90	92	96	95	94	90	-	98	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	103	93	103	100	102	100	93	-	103	4
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	105	97	100	107	96	101	96	-	107	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	103	95	102	101	96	99	95	-	103	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	111	97	101	105	97	102	97	-	111	6

土壤 A 採取地点の試料(精製効果)



土壤 B 採取地点の試料(精製効果)

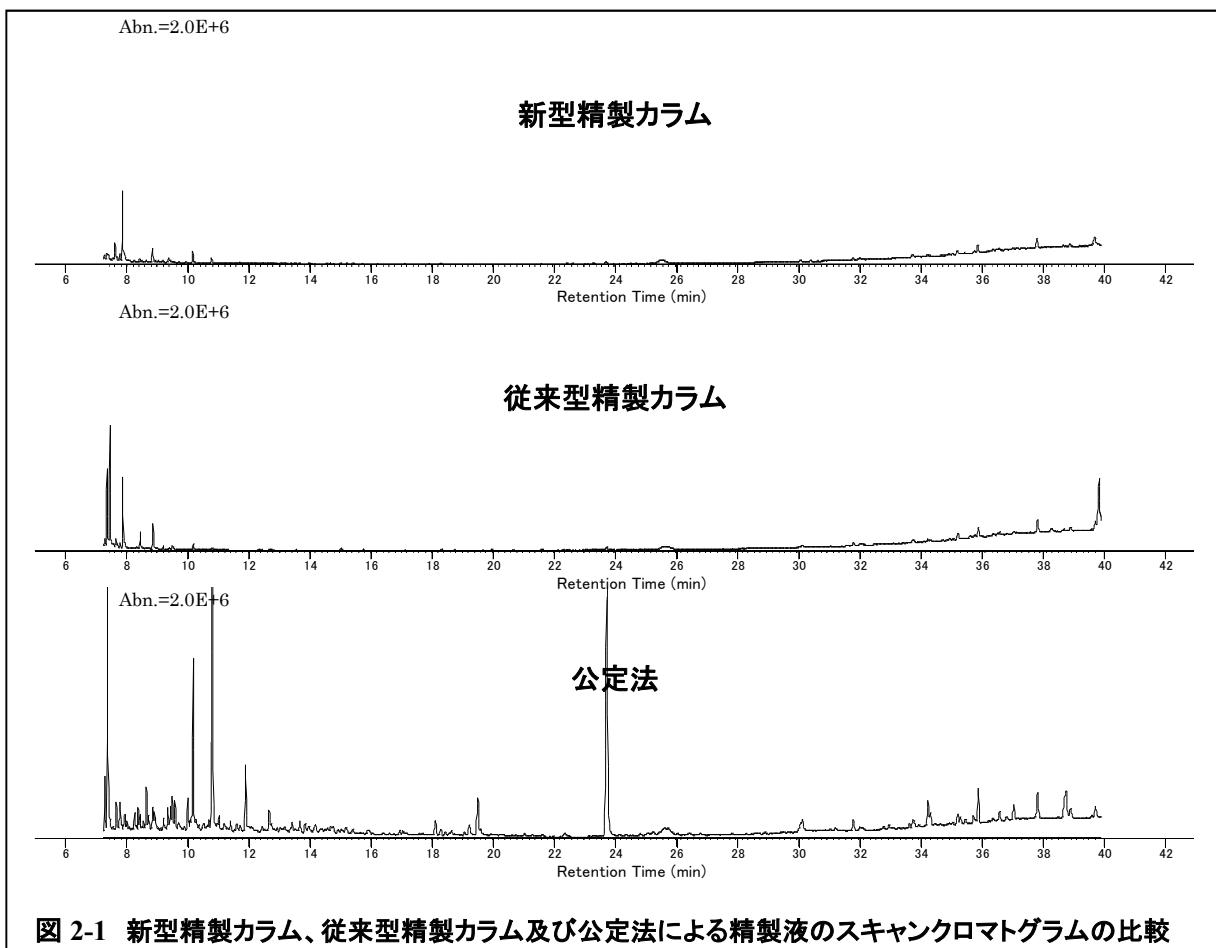


図 2-1 新型精製カラム、従来型精製カラム及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラムの比較

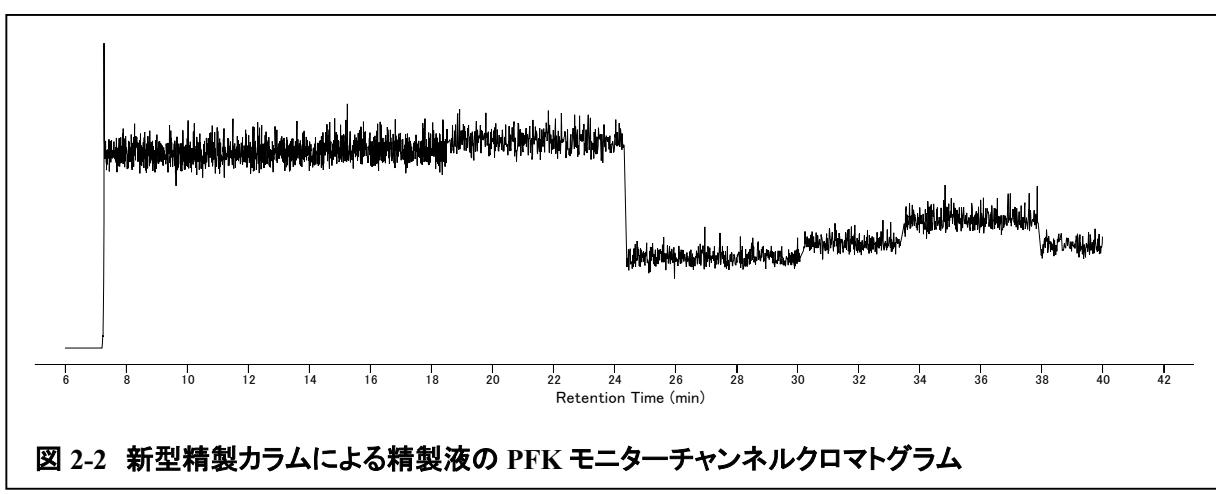


図 2-2 新型精製カラムによる精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

土壤 C 採取地点の試料(精製効果)

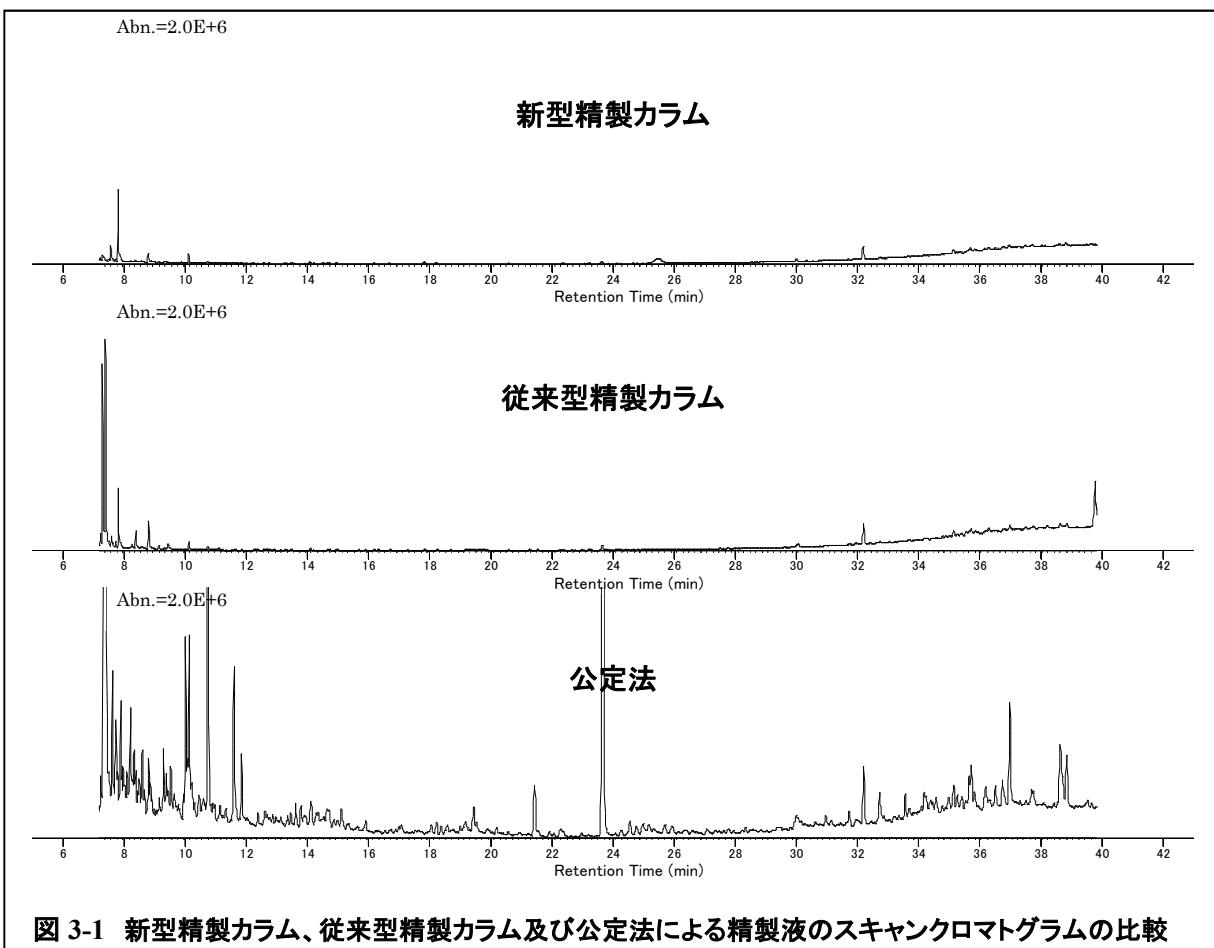


図 3-1 新型精製カラム、従来型精製カラム及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラムの比較

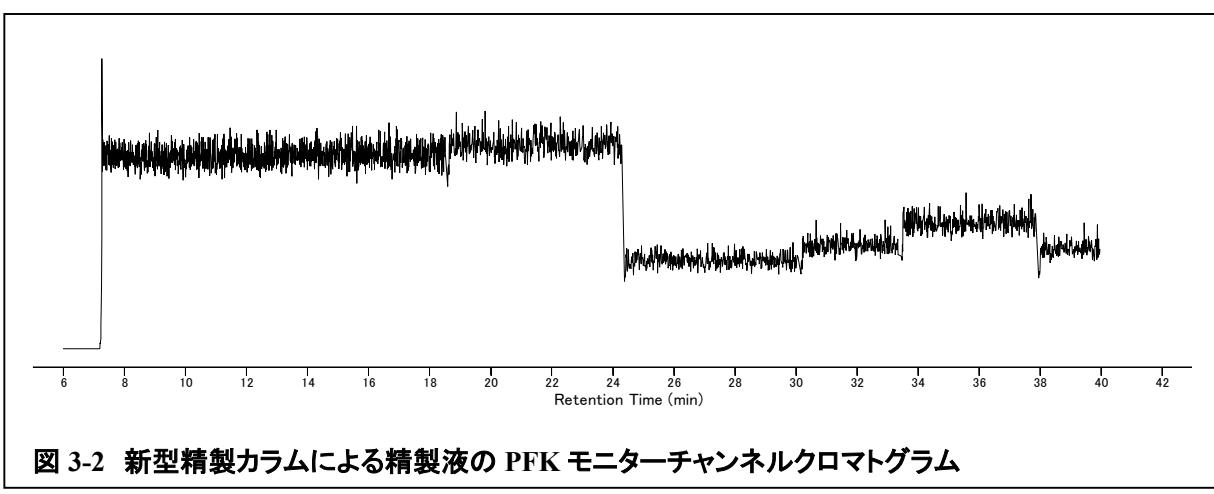


図 3-2 新型精製カラムによる精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

土壤 D 採取地点の試料(精製効果)

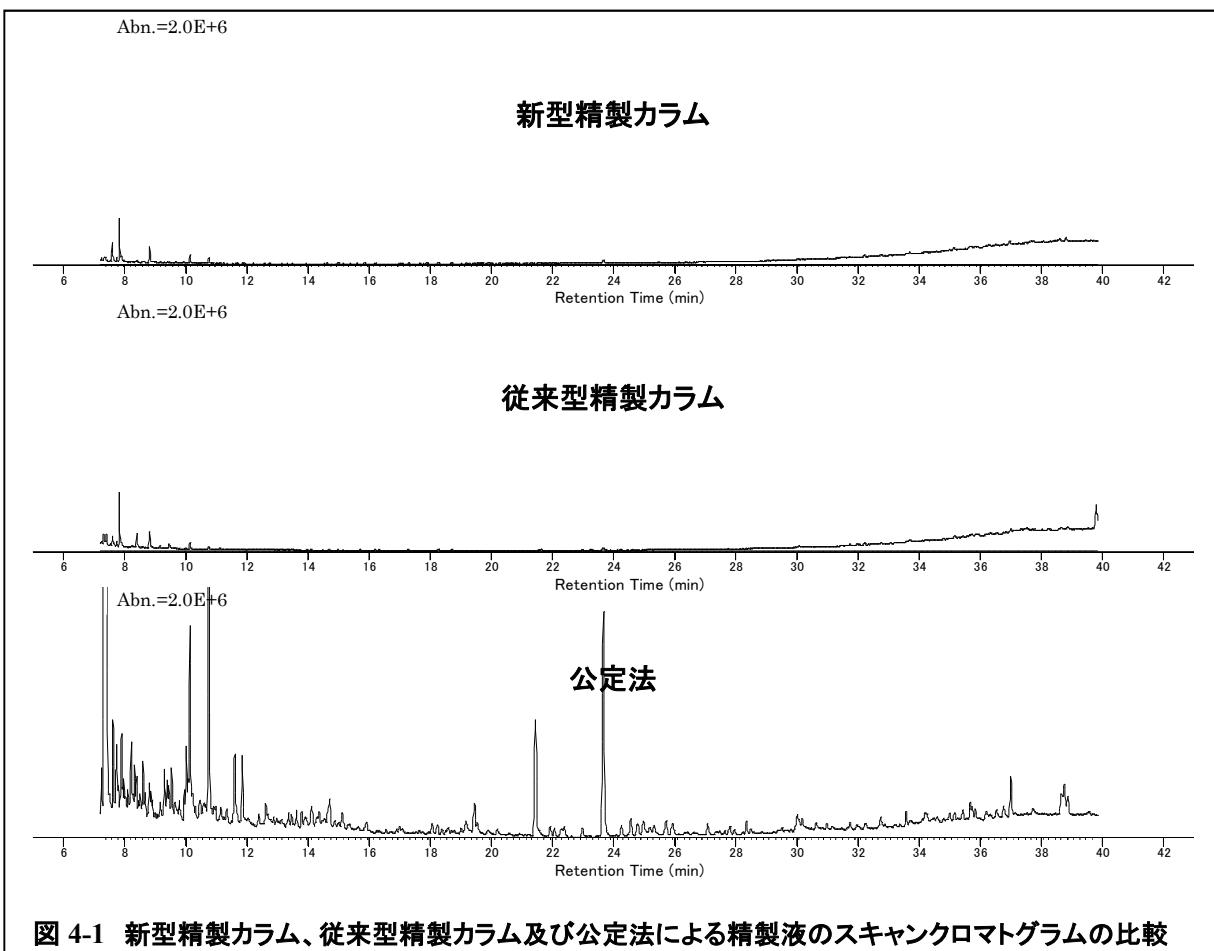


図 4-1 新型精製カラム、従来型精製カラム及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラムの比較

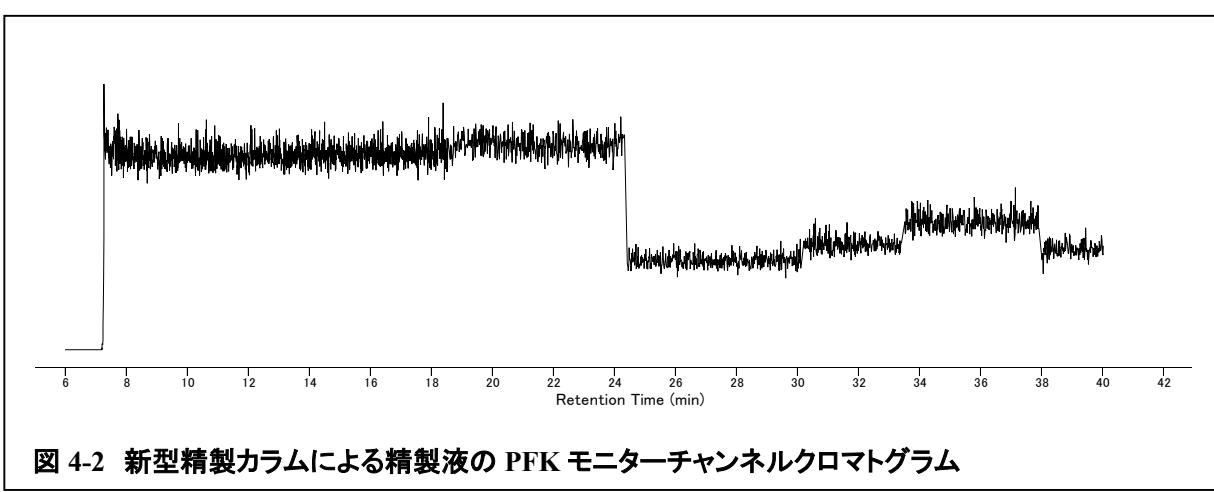


図 4-2 新型精製カラムによる精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

土壤 E 採取地点の試料(精製効果)

