

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 底質試料～

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

底質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-007 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底質試料～)

表-1 底質 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	101	107	106	108	106	106	101	-	108	3
1,2,3,7,8-PeCDD	110	104	107	108	106	107	104	-	110	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	119	104	114	107	116	112	104	-	119	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	116	101	111	106	108	109	101	-	116	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	114	103	111	105	112	109	103	-	114	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	98	99	95	102	99	95	-	102	3
OCDD	100	93	106	99	102	100	93	-	106	5

2,3,7,8-TeCDF	102	102	102	103	101	102	101	-	103	1
1,2,3,7,8-PeCDF	102	91	101	97	98	98	91	-	102	4
2,3,4,7,8-PeCDF	99	97	98	101	102	100	97	-	102	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	106	99	100	97	99	100	97	-	106	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	104	91	98	93	96	96	91	-	104	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	110	98	113	101	108	106	98	-	113	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	107	96	103	99	103	102	96	-	107	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	95	103	98	106	100	95	-	106	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	97	98	103	103	105	101	97	-	105	3
OCDF	94	94	100	98	102	98	94	-	102	3

3,4,4',5'-TeCB	#81	99	98	96	107	99	100	-	107	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	99	98	97	103	98	99	-	103	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	105	108	105	109	105	105	-	109	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	104	107	107	108	106	-	108	2

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	92	95	91	99	95	95	-	99	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	97	97	93	100	95	96	-	100	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	101	101	97	103	99	100	-	103	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	100	98	94	99	101	98	-	101	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	101	110	107	107	108	107	-	110	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	105	101	102	106	102	103	-	106	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	106	101	98	106	102	102	-	106	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	98	100	98	103	103	101	-	103	3

表-2 底質 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 底質 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	109	111	113	112	106	110	106	-	113	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	107	108	108	115	105	108	105	-	115	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	111	105	105	102	99	104	99	-	111	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	112	103	100	105	101	104	100	-	112	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	116	106	103	107	103	107	103	-	116	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	105	105	106	99	101	103	99	-	106	3	
OCDD	105	98	100	91	98	98	91	-	105	5	

2,3,7,8-TeCDF	115	108	109	111	104	110	104	-	115	4	
1,2,3,7,8-PeCDF	107	102	93	106	94	100	93	-	107	7	
2,3,4,7,8-PeCDF	109	101	104	106	97	103	97	-	109	4	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	109	98	97	102	96	100	96	-	109	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	105	95	96	95	94	97	94	-	105	5	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	109	101	100	102	97	102	97	-	109	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	119	97	100	100	95	102	95	-	119	9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	110	107	111	103	110	108	103	-	111	3	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	112	106	111	99	109	108	99	-	112	5	
OCDF	105	95	100	92	98	98	92	-	105	5	

3,4,4',5'-TeCB	#81	113	103	104	104	102	105	102	-	113	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	114	102	105	106	101	105	101	-	114	5
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	110	113	116	117	108	113	108	-	117	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	111	107	108	112	103	108	103	-	112	3

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	101	97	100	103	94	99	94	-	103	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	107	103	100	107	96	103	96	-	107	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	108	103	106	109	104	106	103	-	109	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	107	102	103	101	97	102	97	-	107	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	110	115	110	114	110	112	110	-	115	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	114	104	105	111	104	108	104	-	114	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	111	98	101	107	98	103	98	-	111	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	96	110	103	109	100	104	96	-	110	6

表-4 底質 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		110	104	105	108	105	106	104	-	110	2
1,2,3,7,8-PeCDD		107	100	110	108	107	106	100	-	110	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD		105	103	101	104	102	103	101	-	105	2
1,2,3,6,7,8-HxCDD		103	99	99	106	100	102	99	-	106	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD		105	104	104	109	101	104	101	-	109	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		103	103	99	100	103	102	99	-	103	2
OCDD		99	99	98	100	94	98	94	-	100	2

2,3,7,8-TeCDF		105	102	103	107	100	103	100	-	107	3
1,2,3,7,8-PeCDF		96	92	99	102	96	97	92	-	102	4
2,3,4,7,8-PeCDF		98	95	101	99	93	97	93	-	101	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF		100	96	99	100	97	98	96	-	100	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF		94	93	93	98	94	94	93	-	98	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF		99	98	97	103	97	99	97	-	103	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		106	102	103	108	103	104	102	-	108	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		109	107	103	102	110	106	102	-	110	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		115	110	105	107	108	109	105	-	115	4
OCDF		97	93	95	96	93	95	93	-	97	2

3,4,4',5'-TeCB	#81	101	97	94	100	94	97	94	-	101	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	102	99	99	103	97	100	97	-	103	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	108	108	105	108	103	106	103	-	108	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	104	103	110	107	107	106	103	-	110	2

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	98	94	93	96	94	95	93	-	98	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	102	96	99	100	97	99	96	-	102	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	99	99	100	101	99	100	99	-	101	1
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	99	98	95	100	97	98	95	-	100	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	115	112	109	107	108	110	107	-	115	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	104	100	107	103	98	102	98	-	107	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	101	95	100	102	100	100	95	-	102	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	103	100	104	104	103	103	100	-	104	2

表-5 底質 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

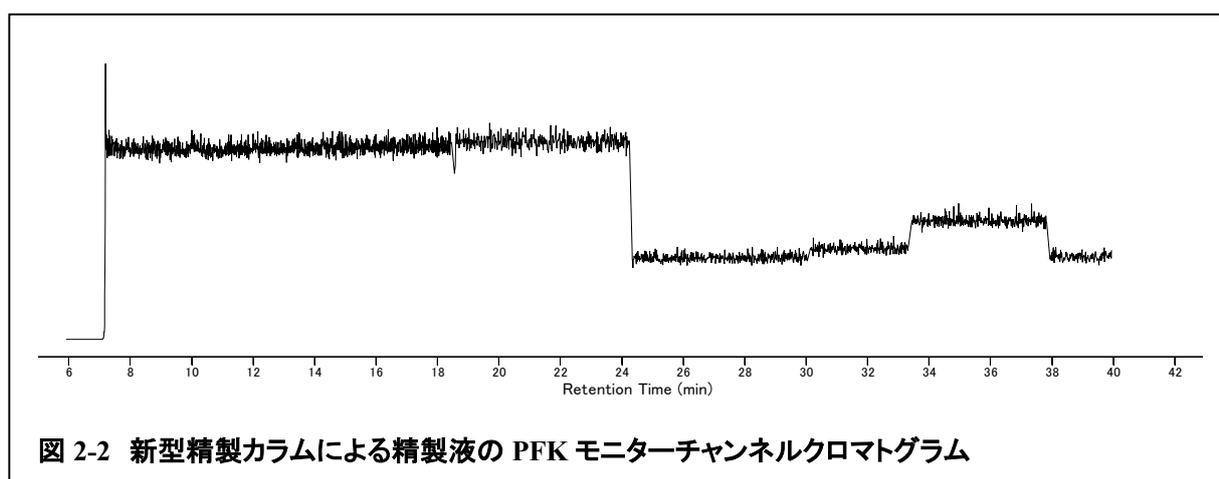
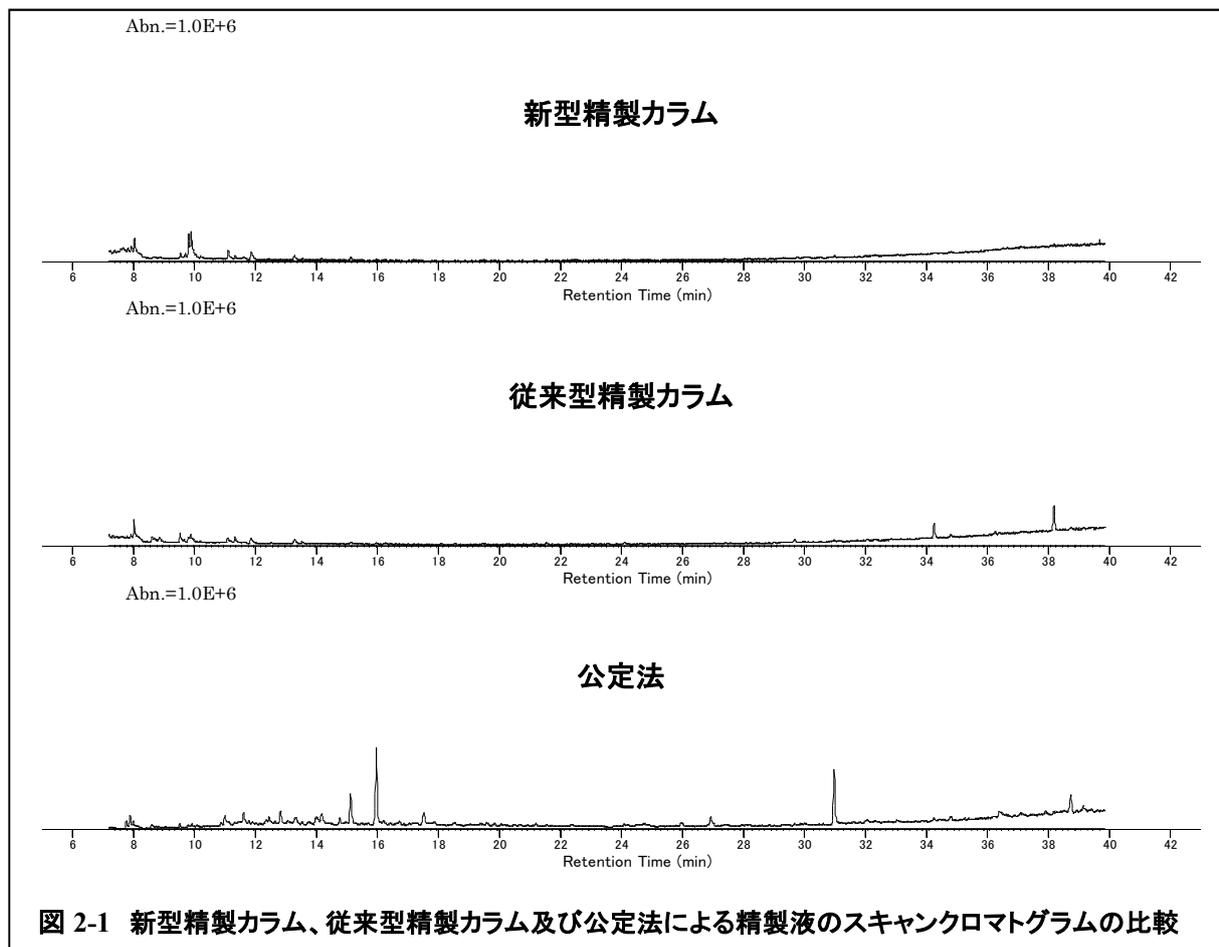
底質-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	108	107	110	110	113	109	107	-	113	2	
1,2,3,7,8-PeCDD	106	95	102	110	114	105	95	-	114	7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	114	102	103	116	111	109	102	-	116	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	108	105	103	109	104	106	103	-	109	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	111	99	102	112	110	107	99	-	112	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	99	103	109	104	105	104	99	-	109	4	
OCDD	95	106	106	108	104	104	95	-	108	5	

2,3,7,8-TeCDF	105	102	102	108	110	106	102	-	110	3	
1,2,3,7,8-PeCDF	101	97	98	102	109	102	97	-	109	5	
2,3,4,7,8-PeCDF	105	97	105	109	112	105	97	-	112	6	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	98	95	94	103	91	96	91	-	103	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	96	94	96	98	102	97	94	-	102	3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	105	103	99	112	110	106	99	-	112	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	111	102	102	116	112	108	102	-	116	6	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	95	102	101	98	99	99	95	-	102	3	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	99	109	111	108	112	108	99	-	112	5	
OCDF	98	105	106	110	101	104	98	-	110	5	

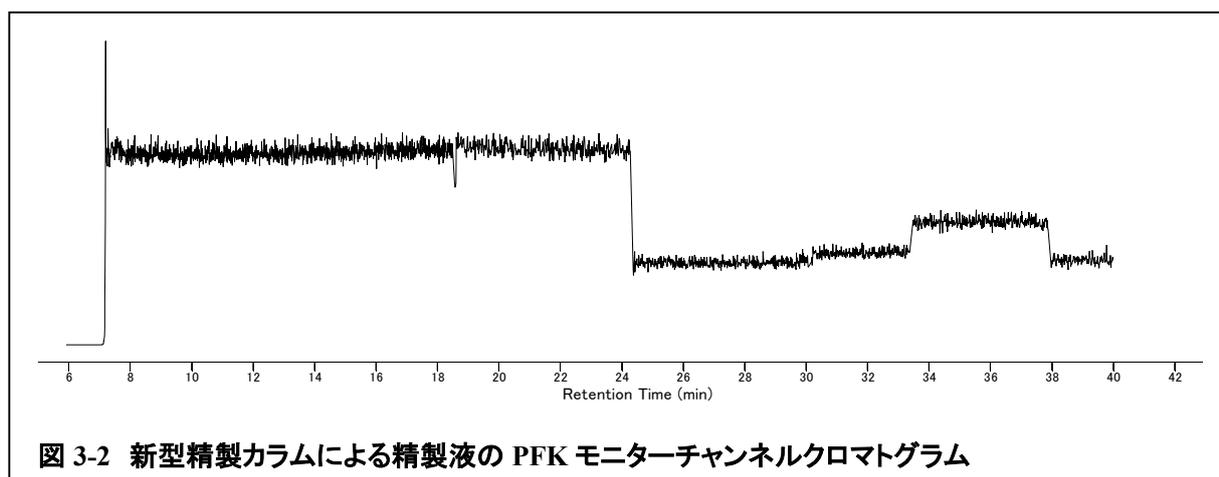
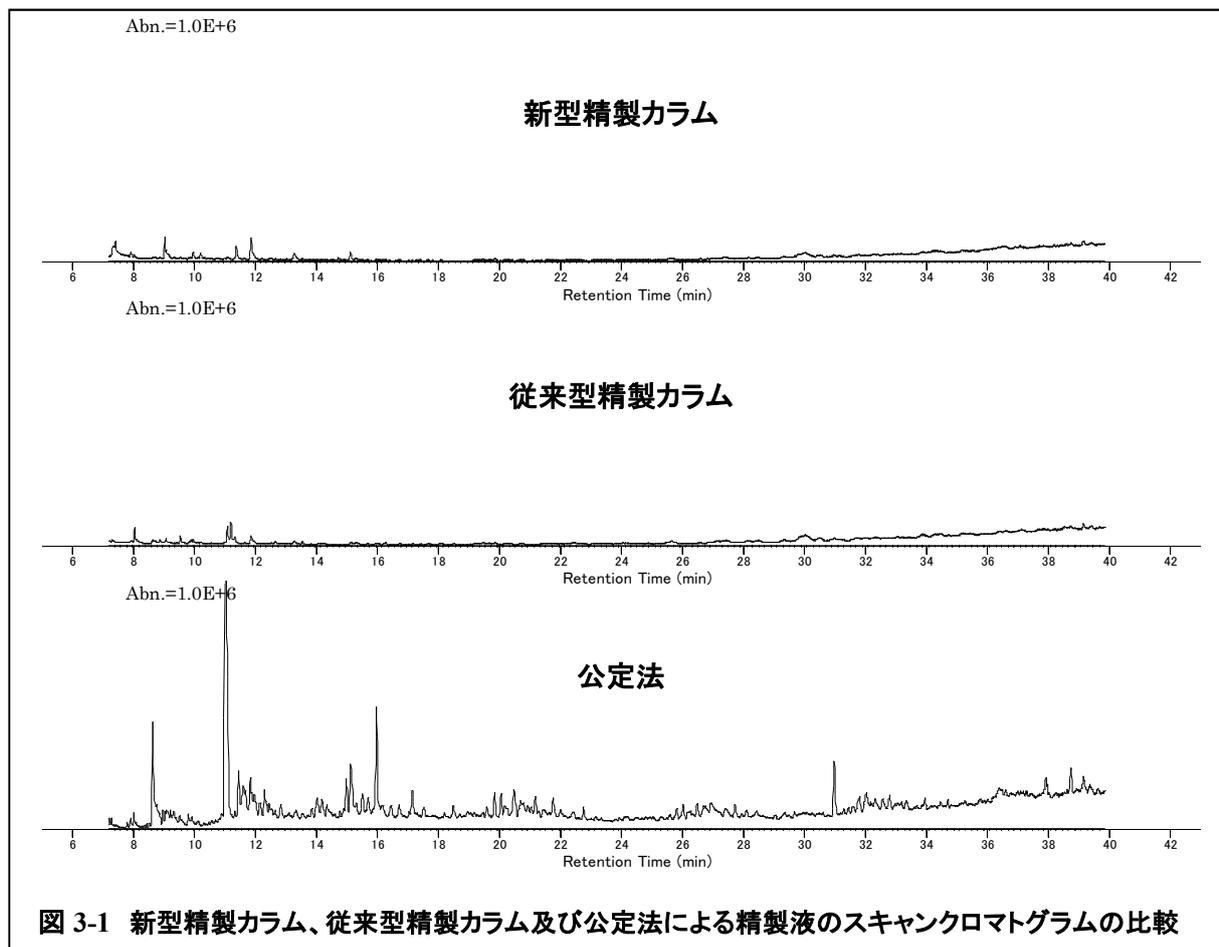
3,4,4',5'-TeCB	#81	93	90	92	96	98	94	90	-	98	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	96	93	96	100	97	96	93	-	100	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	103	102	107	104	109	105	102	-	109	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	103	104	104	113	105	103	-	113	4

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	94	91	98	96	98	96	91	-	98	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	96	95	100	98	102	98	95	-	102	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	100	96	104	102	103	101	96	-	104	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	99	94	99	93	104	98	93	-	104	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	105	110	117	109	115	111	105	-	117	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	97	92	98	99	102	98	92	-	102	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	93	94	97	101	102	97	93	-	102	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	102	104	104	103	107	104	102	-	107	2

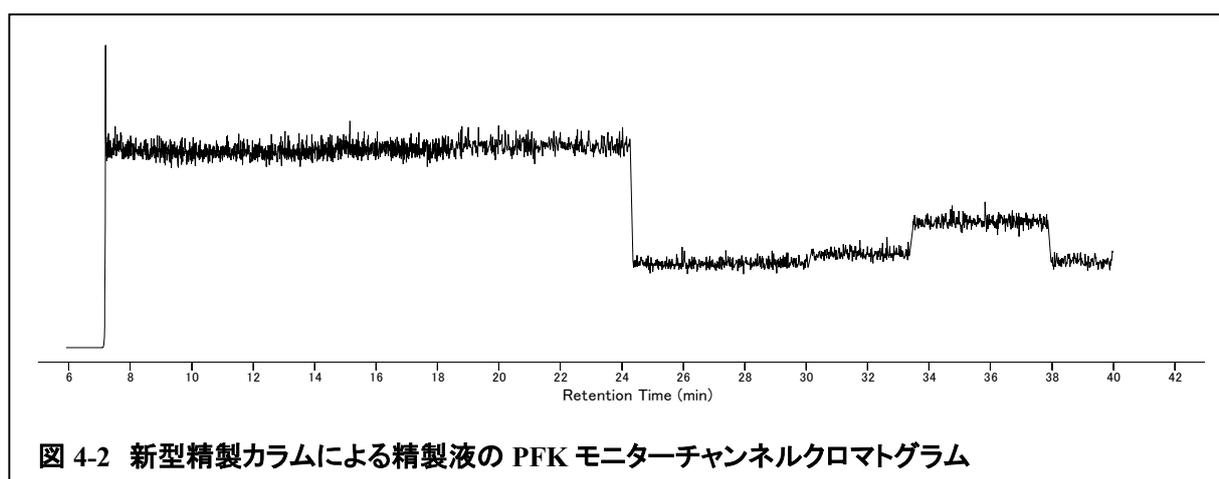
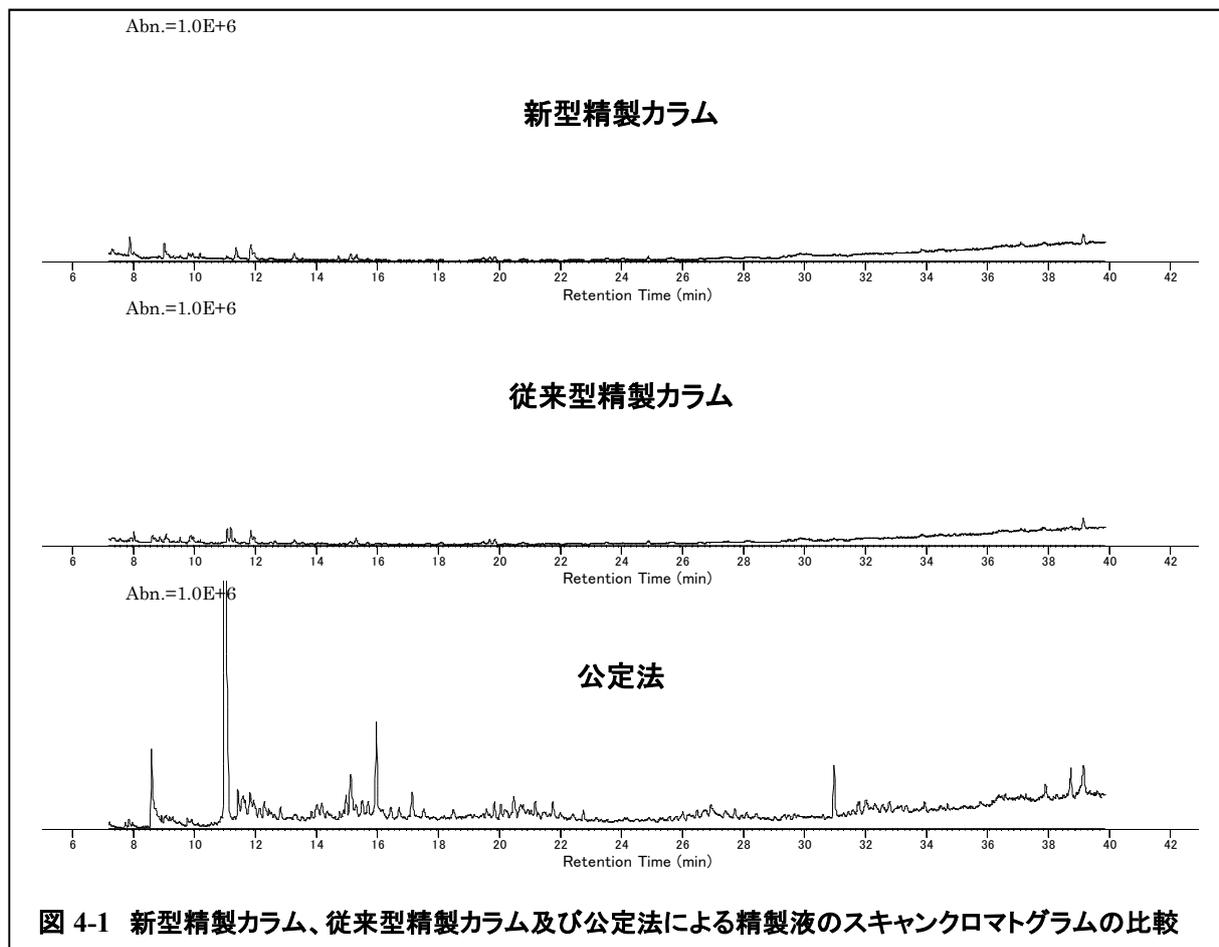
底質 B 採取地点の試料(精製効果)



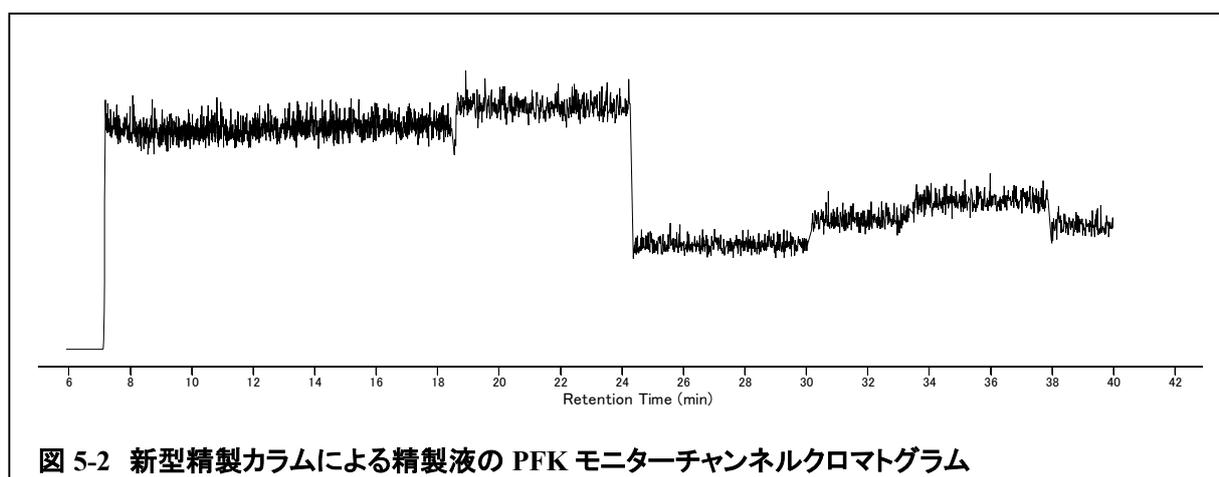
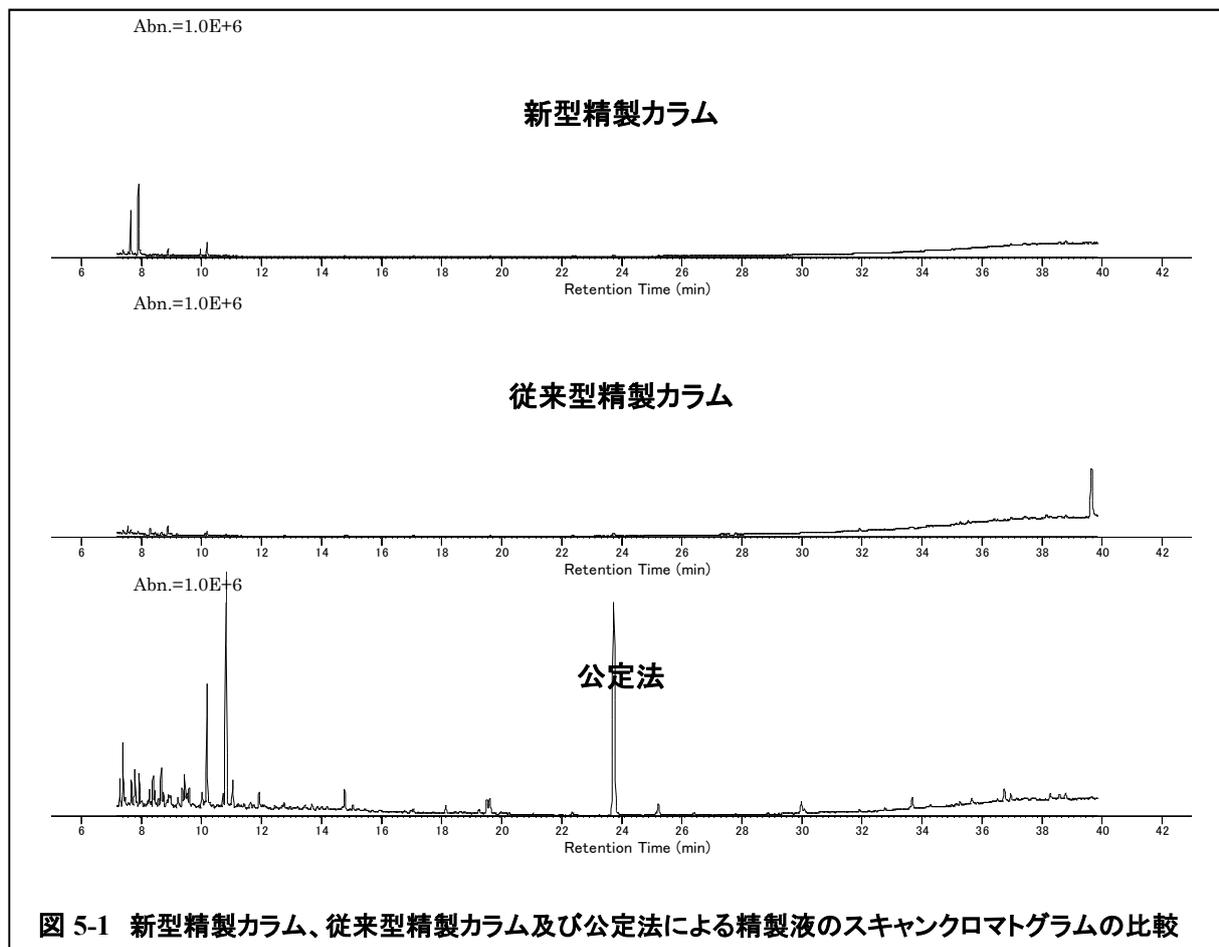
底質 C 採取地点の試料(精製効果)



底質 D 採取地点の試料(精製効果)



底質 E 採取地点の試料(精製効果)





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>