

トリプル四重極 GC-MS を用いたダイオキシン類の測定

三浦工業株式会社 環境事業本部 ○山本一樹, 稲葉健治, 藤田寛之

The Measurement of Dioxin using Triple Quadrupole GCMS , by Kazuki Yamamoto, Kenji Inaba, Fujita Hiroyuki, (MIURA CO. LTD.)

【はじめに】

日本国内において環境基準との比較等, 公定法によるダイオキシン類の測定にはガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (GC-HRMS) が用いられているが, 取り扱いが難しく正確な測定をするには測定者の熟練が必要であり, また装置の価格, 維持費等も非常に大きいものである。

簡易測定としては GC-HRMS 以外にも測定装置が提示されており, トリプル四重極 GC-MS (GC-MS/MS) は測定装置の 1 つとして認識されているが, 測定に使用している事業者は少なく, 妨害ピークの出現の仕方や, 定量への影響等 GC-HRMS との違いなどの発表も少ない。

一方では EU において食品中のダイオキシン類の測定に基準値超過かどうかの判定という限定的ながら GC-MS/MS での測定を認められ, GC-MS/MS でのダイオキシン測定が一般化する兆しがある。

そこで GC-MS/MS および GC-HRMS によるダイオキシン類測定について比較検討を行い, GC-MS/MS の性能把握を目的として検討を行った。

【方法】

GC-MS/MS には Agilent 社製 7010 を用いた。GC 用キャピラリカラムは近年ダイオキシン類測定に使用される頻度の高くなっている BPX-DXN (SGE 社製 0.25mmID×60m) を主に用いた。ガスクロマトグラフ部の条件は GC-HRMS 測定時と同一とし, 質量分析計の測定条件は GC-HRMS での測定条件に近いものとして測定チャンネル数等の設定を行った。質量分析計部の測定条件 Table1 に示す。

検討は, はじめに標準液を測定し相対感度係数の算出を行い, 装置の検出下限値は 0.1pg/μL～

0.5pg/μL のダイオキシン類の標準液 1μL を 5 回注入し標準偏差から算出すると同時に, ピークの S/N の確認を行った。

また, 環境試料の測定においてどのような影響があるかを検証するため, GC-HRMS で測定した試料と同一のバイアルを GC-MS/MS にて測定を行い, 妨害ピークの影響や実試料での感度についての検討を行った。

Table1 Mass spectrometer(Agilent7010)
measurement condition

Emission current : 100μA
Collision gas(N ₂) Flow : 1.5ml/min.
Ionization voltage : 70V
Quench gas(He) Flow : 4.0ml/min.
Ion source Temp. : 350°C
Q1 Resolution : unit
Q3 Resolution : unit
Native Sampling Time : 80～180ms/1ch
Labeled Sampling Time : 20ms/1ch
Cycle Time : < 1.0 Sec

【結果と考察】

Native 濃度 0.1 pg/μL～5000 pg/μL, Label 化体 10～20 pg/μL の標準液を使って相対感度係数を算出したが全濃度範囲および全異性体においてほぼ 1 となり, 非常に広い範囲にわたって安定した定量が可能であることが確認された。また 0.1～0.5pg/μL×1μL の標準液の繰り返し測定の結果, 測定値は規定値に近くまたそのバラつきも小さく, 装置の検出下限値は公定法で用いられる JIS K 0312 等で要求される値を満たしており, GC-HRMS と同レベルの低さであった。妨害になり得るものとして Labeled を 20～40pg のみを混合した試験液を作成, 測定し他の測定チャンネルへ影響がないこと

も確認した。

ピークの S/N については GC-HRMS とは若干異なる傾向がみられた。GC-HRMS では微極性カラムにおいてはノイズは非常に小さく、カラムによる違いが見られることは少ないが、GC-MS/MS においては微極性カラムにおいてもカラムの違い(今回の例では BPX-DXN と DB-5msUI)によるノイズ高さの違いが見られ、面積値、高さはほぼ同等であっても S/N は大きく違う事例(0.1pg 2378-TeCDD で 2.4 倍)が見られた (Fig.1)。さらに VF-5ms (0.25mmID×30m)にて測定時間を短時間にした測定を行ったところ 2378-TeCDD の S/N は 5.7 倍と大幅に改善された。これはカラムブリードの減少と短時間測定によるピーク高さの増大(ピーク幅の減少)の影響であると推察された。

また実試料(土壌)測定時の各測定チャンネルへの影響については GC-HRMS では見られない妨害ピークが ^{13}C -TeCB の両チャンネル(302→232 および 304→234)に出現した。他には今回測定した試料では大きな妨害ピークは見られなかった。飛灰抽出液のようにダイオキシン濃度が DL-PCB よりも相対的に高濃度であるような試料を測定した場合、GC-HRMS では DL-PCB の測定チャンネルにダイオキシンの異性体のピークの影響が強く見られるが GC-MS/MS では大幅にその影響を抑えることができた。HxCBs のクロマトグラムの例を Fig.2 に示す。また、PCB 汚染されたような試料についても同様に GC-HRMS よりも GC-MS/MS はその影響は小さくなった。ある工程水試料(GC-HRMS で非常に多くの妨害ピークが出現するもの)について GC-MS/MS にて測定を行ったところすべての妨害ピークの影響を排除することができ、測定不可の異性体はなく、試料の再クリーンアップをせずとも定量が可能になった。

【結論】

今回用いた GC-MS/MS (Agilent7010)は GC-HRMS よりも取扱が容易であるにも係わらず、定量可能な濃度範囲が非常に広く、GC-HRMS に近い感度を持ち、GC-HRMS と比較してダイオキシ

ン⇄PCB 間のお互いの影響は非常に小さくなり、安定した定量値を得やすいことが確認された。また GC-HRMS では影響のあるような妨害物質を含む場合でも GC-MS/MS では測定に影響のないものもあった。しかし、GC-HRMS ではなかった妨害ピークが出現することや、使用するキャピラリカラムによるブリードの影響を受けやすいなど、注意すべき点も確認された。今後は GC-MS/MS の利点でもあるスイッチングスピードの速さを生かした高速分析等により、さらなる高感度化、効率的な簡易測定の可能性を検討する予定である。

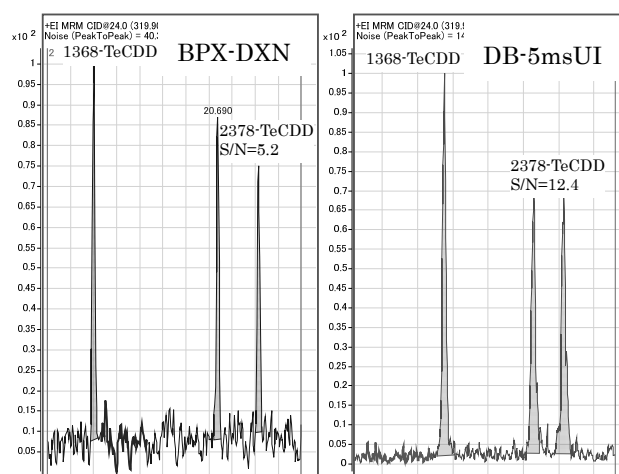


Fig.1 Difference in S/N of the chromatogram by two columns(BPX-DXN and DB-5msUI)

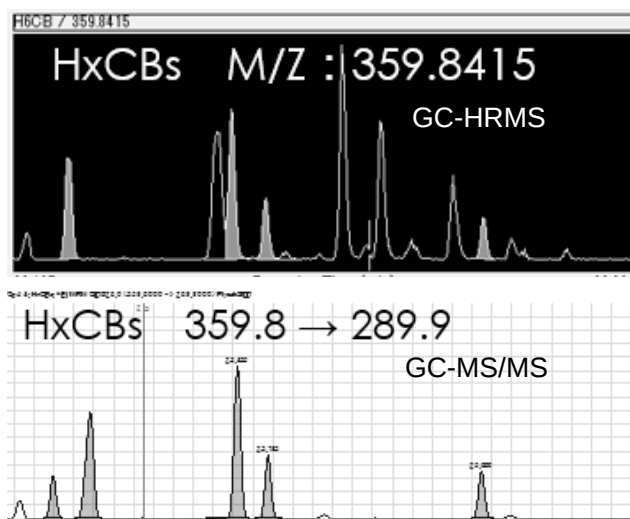


Fig.2 Difference in chromatogram of HxCBs by two instruments (GC-HRMS and GC-MS/MS)