

# GC/MS/MSによるばいじん試料中のダイオキシン類分析

# 関連製品:質量分析計(MS)

# はじめに

ダイオキシン類の分析には、主に二重収束形質量分析計のGC/HRMSが用いられている [1, 2]。一方、EUや中国では食糧および飼料中のダイオキシン類の分析において GC/MS/MSの使用も認められている[3, 4]。また、アメリカにおいてもGC/MS/MSによる測定 方法が検討されている。このような背景から、日本でもGC/HRMS以外のGC/MSまたは GC/MS/MSによるダイオキシン類分析の検討が開始されている。本アプリケーションでは、 ガスクロマトグラフ三連四重極質量分析計JMS-TQ4000GC (Fig. 1)を用いた、ばいじん試料 中のポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs: Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins)とポリ塩 化ジベンゾフラン(PCDFs: Polychlorinated Dibenzofurans)の測定結果について報告する。な お、得られた測定結果については、GC/HRMSのJMS-800Dと比較も行ったので併せて報告 する。



Fig. 1 JMS-TQ4000GC UltraQuad<sup>™</sup> TQ

# 測定条件

測定は、ガスクロマトグラフ三連四重極質量分析計JMS-TQ4000GC UltraQuad™ TQを使用した。Table 1に測定条件を示し、Table 2にSelected reaction monitoring (SRM)トランジションを示す。Table 3に検量線用の標準試料濃度(CS1-5)を示す。標準試料は、JIS Dioxin/Furan Calibration Solution in Nonane(Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)を用いた。

[GC condition]	
Inj. volume:	1 μL
Inlet type:	Split/Splitless
Inj. mode:	Splitless (Purge time 1 min, Purge flow 50 mL/min)
Gas saver:	15 mL/min, 3 min
Inlet temp.:	280°C
Column flow:	1 mL/min (Constant flow)
GC column:	BPX-DXN(60 m x 0.25 mm)
	130°C (1 min) → 15°C /min → 210°C
Oven temp.:	$210^{\circ}C \rightarrow 3^{\circ}C/min \rightarrow 310^{\circ}C$
	$310^{\circ}C \rightarrow 5^{\circ}C / min \rightarrow 320^{\circ}C (8.5 min)$
[MS condition]	
Ionization:	EI+
Ionization energy:	70 eV
Ion source temp.:	280°C
ITF temp.:	280°C
Measurement mode:	SRM

Table 1 Measurement condition

Table 2 SRM transition						
Compound	Quantifier ion			Qualifier ion 1		
Compound	Q1	Q1 Q3 CE(V)	CE(V)	Q1	Q3	CE(V)
PCDDs						
T4CDD	319.9	256.9	25	321.9	258.9	25
P5CDD	355.9	292.9	25	357.9	294.9	25
H6CDD	389.8	326.9	25	391.8	328.9	25
H7CDD	423.8	360.8	30	425.8	362.8	30
O8CDD	457.7	394.8	30	459.7	396.8	30
PCDFs						
T4CDF	303.9	240.9	30	305.9	242.9	30
P5CDF	339.9	276.9	30	341.9	278.9	30
H6CDF	373.8	310.9	35	375.8	312.9	35
H7CDF	407.8	344.8	35	409.8	346.8	35
O8CDF	441.8	378.8	35	443.8	380.8	35

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



# 本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353 www.jeol.co.jp ISO 9001-ISO 14001 認証取得

Table 3	3 Standard	sample	for	calibration	curve
rubic s	o staniaan a	Junpic		canoracion	carve

lsomer	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2378-T4CDD	0.2	1	5	20	100
12378-P5CDD	0.2	1	5	20	100
123478-H6CDD	0.4	2	10	40	200
123678-H6CDD	0.4	2	10	40	200
123789-H6CDD	0.4	2	10	40	200
1234678-H7CDD	0.4	2	10	40	200
12346789-08CDD	1.0	5	25	100	500
2378-T4CDF	0.2	1	5	20	100
12378-P5CDF	0.2	1	5	20	100
23478-P5CDF	0.2	1	5	20	100
123478-H6CDF	0.4	2	10	40	200
123678-H6CDF	0.4	2	10	40	200
234678-H6CDF	0.4	2	10	40	200
123789-H6CDF	0.4	2	10	40	200
1234678-H7CDF	0.4	2	10	40	200
1234789-H7CDF	0.4	2	10	40	200
12346789-08CDF	1.0	5	25	100	500

IS: PCDD/Fs 10 pg/µL(O8CDD and O8CDF are 20 pg/µL)

Unit: pg/µL

# 結果

●CS1におけるピーク検出状況

Fig. 2にCS1における定量イオンと参照イオンのSRMクロマトグラムピークを平均化した平均SRMクロマトグラムピークを示す。平均SRMクロマトグラムピークでは、最も毒性が強いとされる2378-T4CDDをはじめ、全異性体が良好なピーク形状で観測された。



Fig. 2 Average SRM chromatogram peaks of CS1

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353 www.jeol.co.jp ISO 9001 ISO 14001 認証取得

### ●CS1-5におけるAv-RRFのRSD

Table 4にAverage-Relative Response Factor(Av-RRF)のRelative Standard Deviation(RSD)を示す。CS1-5の測定データ(CS1は5回、CS2-5は各3回の繰り返し 測定データ、計17点)を使用して、Av-RRFのRSDを算出した。GC/HRMSのJIS規格では、検量線の作成には全濃度領域で合計15点以上のデータを用いるこ とが求められており、さらに、Av-RRFのRSDは10%を超えてはならないと規定されている。今回得られたRSDは3.8~8.7%であり、全異性体がGC/HRMSのJIS 規格における基準値(10%)を満たしていることが確認された。

Compound	lsomer	Av-RRF	SD	%RSD	Judgment
T4CDD	2378-T4CDD	1.1361	0.0735	6.5	OK(10)
P5CDD	12378-P5CDD	1.1160	0.0810	7.3	OK(10)
H6CDD	123478-H6CDD	1.2419	0.0770	6.2	OK(10)
H6CDD	123678-H6CDD	1.2686	0.0848	6.7	OK(10)
H6CDD	123789-H6CDD	1.1806	0.0801	6.8	OK(10)
H7CDD	1234678-H7CDD	0.9973	0.0761	7.6	OK(10)
O8CDD	12346789-08CDD	0.9932	0.0437	4.4	OK(10)
T4CDF	2378-T4CDF	1.0500	0.0545	5.2	OK(10)
P5CDF	12378-P5CDF	1.0701	0.0930	8.7	OK(10)
P5CDF	23478-P5CDF	1.0789	0.0880	8.2	OK(10)
H6CDF	123478-H6CDF	1.2049	0.0734	6.1	OK(10)
H6CDF	123678-H6CDF	1.0964	0.0553	5.0	OK(10)
H6CDF	234678-H6CDF	1.0863	0.0530	4.9	OK(10)
H6CDF	123789-H6CDF	1.1117	0.0473	4.3	OK(10)
H7CDF	1234678-H7CDF	1.1641	0.0705	6.1	OK(10)
H7CDF	1234789-H7CDF	1.1090	0.0422	3.8	OK(10)
O8CDF	12346789-08CDF	1.0303	0.0564	5.5	OK(10)

#### Table 4 RSD of average RRF

### • IDL

Table 5にInstrument Detection Limit(IDL)を示す。GC/HRMSのJIS規格では、IDLは最低濃度の5回繰り返し測定データから得られた定量値の標準偏差を3 倍にして算出することが規定されおり、各異性体毎に基準値が規定されている。今回得られたIDLは0.033~0.148 pgであり、全異性体がGC/HRMSのJIS 規格の基準値を満たしていることが確認された。

		-					
Isomer	CS1-1	CS1-2	CS1-3	CS1-4	CS1-5	IDL	Reference (pg)
2378-T4CDD	0.207	0.177	0.201	0.207	0.211	0.041	0.1
12378-P5CDD	0.159	0.212	0.206	0.199	0.175	0.067	0.1
123478-H6CDD	0.368	0.417	0.353	0.418	0.434	0.106	0.2
123678-H6CDD	0.405	0.358	0.446	0.327	0.428	0.148	0.2
123789-H6CDD	0.411	0.377	0.392	0.33	0.415	0.103	0.2
1234678-H7CDD	0.322	0.404	0.344	0.402	0.426	0.133	0.2
12346789-08CDD	0.987	0.968	1.011	0.937	0.965	0.082	0.5
2378-T4CDF	0.209	0.206	0.202	0.189	0.219	0.033	0.1
12378-P5CDF	0.197	0.185	0.182	0.164	0.24	0.086	0.1
23478-P5CDF	0.206	0.208	0.237	0.205	0.171	0.070	0.1
123478-H6CDF	0.353	0.416	0.43	0.35	0.431	0.123	0.2
123678-H6CDF	0.389	0.399	0.399	0.427	0.361	0.071	0.2
234678-H6CDF	0.38	0.358	0.383	0.396	0.372	0.042	0.2
123789-H6CDF	0.419	0.384	0.403	0.366	0.385	0.061	0.2
1234678-H7CDF	0.45	0.365	0.344	0.405	0.408	0.124	0.2
1234789-H7CDF	0.4	0.368	0.395	0.434	0.389	0.072	0.2
12346789-08CDF	0.976	0.942	1.007	1.002	0.937	0.098	0.5

### Table 5 IDL by CS1

### ● ばいじん試料中のダイオキシン類の検出

Fig. 3にJMS-TQ4000GCで検出された平均SRMクロマトグラムピークとJMS-800Dで検出された平均SIMクロマトグラムピークを示す。JMS-TQ4000GCで検出 された4~10塩素化体における平均SRMクロマトグラムピークはJMS-800Dと同じピークパターンを示した。次に、JMS-TQ4000GCとJMS-800Dで得られた定量 値をTable 6に、その比較結果をFig. 4に示す。相関係数R<sup>2</sup>は0.999の値を示しており、JMS-TQ4000GCで得られた定量値がJMS-800Dと同等であることが確 認された。

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



PCDDs



Fig. 3 Comparison average HRSIM chromatogram peaks by JMS-800D with average SRM chromatogram peaks by JMS-TQ4000GC

	JMS-TQ4000GC	JMS-800D
2378-T4CDD	0.011	0.010
12378-P5CDD	0.068	0.066
123478-H6CDD	0.160	0.157
123678-H6CDD	0.575	0.558
123789-H6CDD	0.294	0.287
1234678-H7CDD	1.744	1.760
12346789-08CDD	1.011	0.963
2378-T4CDF	0.066	0.064
12378-P5CDF	0.029	0.025
23478, 12369-P5CDF	0.051	0.049
123478-H6CDF	0.036	0.036
123678-H6CDF	0.056	0.052
234678-H6CDF	0.098	0.098
123789, 123489-H6CDF	0.023	0.028
1234678-H7CDF	0.115	0.119
1234789-H7CDF	0.034	0.040
12346789-08CDF	0.058	0.062
		Unit: pg

Table 6 Quantitative values of 2378-substituted each isomers by JMS-TQ4000GC and JMS-800D



Fig. 4 Comparison of quantitative values

## まとめ

今回、GC-TQMS "JMS-TQ4000GC"を用いたダイオキシン分析について検討を行った。その結果、最も低濃度な標準試料であるCS1においても全異性体の検出が可能であった。また、CS1~5におけるAv-RRFのRSDおよびCS1におけるIDLについてもGC/HRMSのJIS規格の基準値を満たす結果が得られた。さらに、ばいじん試料中のダイオキシン類の定量値は、JMS-800Dとほぼ同等の値を得ることができた。これらの結果から、JMS-TQ4000GCがダイオキシン類分析においても有効であることが確認された。

### 参考文献

- [1] JIS K0311(2020)
- [2] JIS K0312(2020)
- [3] COMMISSION REGULATION (EU) 2017/644 of 5 April 2017
- [4] GB 5009, 205-2024

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL:(042)543-1111(大代表) FAX:(042)546-3353 www.jeol.co.jp IS0 9001 ISO 14001 認証取得