

Agilent 7250 GC/Q-TOF による ダイオキシン類の分析

著者

笠松 隆志

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

Agilent 7250 GC/Q-TOF を用いてダイオキシン類の測定を検討しました。2378 体について検量線やターゲット/クオリファイア比、検出下限について検討をしたところ、現在磁場型で規定されているクライテリアをクリアすることが判明しました。

はじめに

ダイオキシンなど、高分解能分析を必要とする分析の公定法は磁場を用いた二重収束質量分析計（以下磁場型）と規定されています。しかし、近年高分解能の質量分析計として飛行時間（TOF）型の質量分析計が普及してきております。そこで、ダイオキシン分析において TOF 型のガスクロマトグラフ質量分析計が分析要件¹⁾を満たすことが可能なかについて検討しました。

実験

Agilent 7250 GC/Q-TOF は半値幅で 25000 以上の分解能を有するため、磁場型と同等の分解能を有すると考えられます²⁾。そこで、ダイオキシン類の標準溶液を用いて次の事項について確認を行いました。

- 検量線の RR_{CS} （測定対象物質クリーンアップスパイク用内部標準物質に対する相対感度）、 RR_{RS} （クリーンアップスパイク用内部標準物質のシリンジスパイク用内部標準物質に対する相対感度）の変動がそれぞれ 10 % 未満、20 % 未満か
- 検出下限が 4, 5 塩素で 0.1 pg 以下、6, 7 塩素で 0.2 pg 以下、8 塩素で 0.5 pg 以下か
- ターゲットイオンとクオリファイアイオンの比率が各測定において理論値から $\pm 15\%$ 以内か

ダイオキシン類、クリーンアップスパイク、シリンジスパイクを含む 5 段階の濃度（4, 5 塩素は 0.3, 1.5, 7.5, 30, 150 ng/mL、6, 7 塩素は 4 塩素の 2 倍、8 塩素は 4 塩素の 5 倍濃度、シリンジスパイク、クリーンアップスパイクは 7.5 ng/mL）の標準溶液を下記測定条件で分析を行い、上記事項を満たしているかを検討しました。

測定条件

装置：Agilent 7250 GC/Q-TOF

GC 条件

カラム：SGE BPX-DXN 0.25 mm×60 m, 0.25 μ m

注入口温度：300 °C

注入口ライナ：ウルトラライナートスプリットレスライナ
ガラスウール付き（PN：5190-2293）

注入モード：スプリットレス

キャリア流速：ヘリウム 1 mL/min

カラムオープン：130 °C (1 min) –15 °C /min–210 °C
–3 °C /min–290 °C–10 °C /min–330 °C (8 min)

注入量：1 μ L

MS 条件

イオン化法：電子イオン化（70 eV）

エミッション：20 μ A

イオン源温度：300 °C

四重極温度：150 °C

測定範囲： m/z 200 - 500 (TOF モード)

データ取り込み：500 msec/スペクトル

コリジョンガス：窒素 1.5 mL/min

クエンチガス：ヘリウム 2.25 mL/min

結果

検量線の最も低い濃度（4, 5 塩素は 0.3、6, 7 塩素は 0.6、8 塩素は 1.5 ng/mL）の 2378 体のクロマトグラムを図 1 に示します。最低濃度においても検出できることが確認できます。

5 濃度による検量線を図 2 に、検量線の RR_{CS} 、 RR_{RS} の RSD% を表 1 に示します。表 1 の結果より、検量線の RR_{CS} 、 RR_{RS} の変動が 10 % 未満となっていることが分かりました。

表 1. 検量線の RR_{CS} 、 RR_{RS} の RSD%

化合物名	RR_{CS} の RSD%	RR_{RS} の RSD%
2378-TeCDD	7.7	3.6
2378-TeCDF	7.2	1.5
12378-PeCDD	9.1	2.0
12378-PeCDF	8.4	3.0
23478-PeCDF	7.7	3.2
123478-HxCDD	8.3	4.1
123678-HxCDD	7.0	4.0
123789-HxCDD	8.9	3.1
123478-HxCDF	8.8	4.9
123678-HxCDF	8.9	4.6
234678-HxCDF	8.2	4.2
123789-HxCDF	6.9	3.1
1234678-HpCDD	5.3	3.2
1234678-HpCDF	9.5	3.2
1234789-HpCDF	8.7	3.6
12346789-OCDD	8.9	4.1
12346789-OCDF	8.3	5.3

検量線の最低濃度で 5 回測定した時の標準偏差 (s) から定量 (10s)・検出下限 (3s) を算出した結果を表 2 に示します。検出下限は 4, 5 塩素で 0.1 pg 以下、6, 7 塩素で 0.2 pg 以下、8 塩素で 0.5 pg 以下であることが示されました。

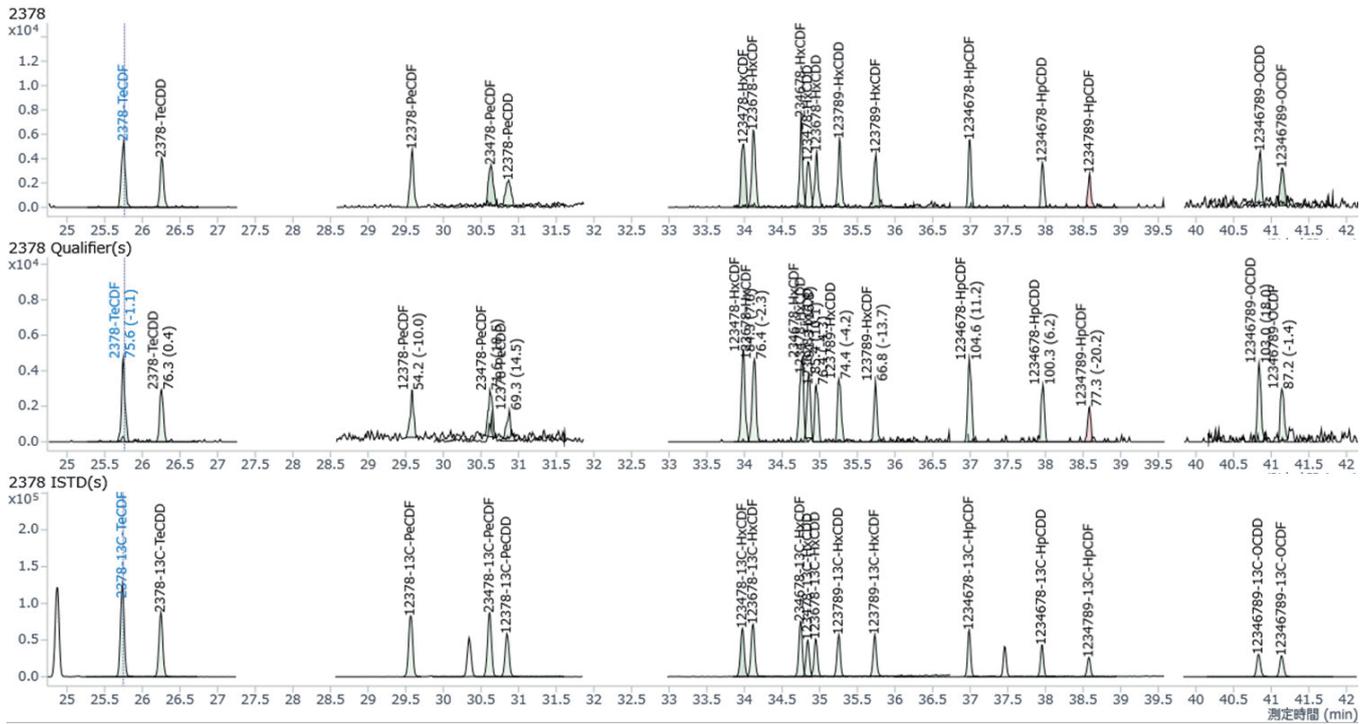


図 1. 検量線の最も低い濃度 (4, 5 塩素は 0.3、6, 7 塩素は 0.6、8 塩素は 1.5 ng/mL) の 2378 体のクロマトグラム
上から 2378 体のターゲットイオン、2378 体のクオリファイアイオン、クリーンアップスパイクとシリンジスパイクのターゲットイオン

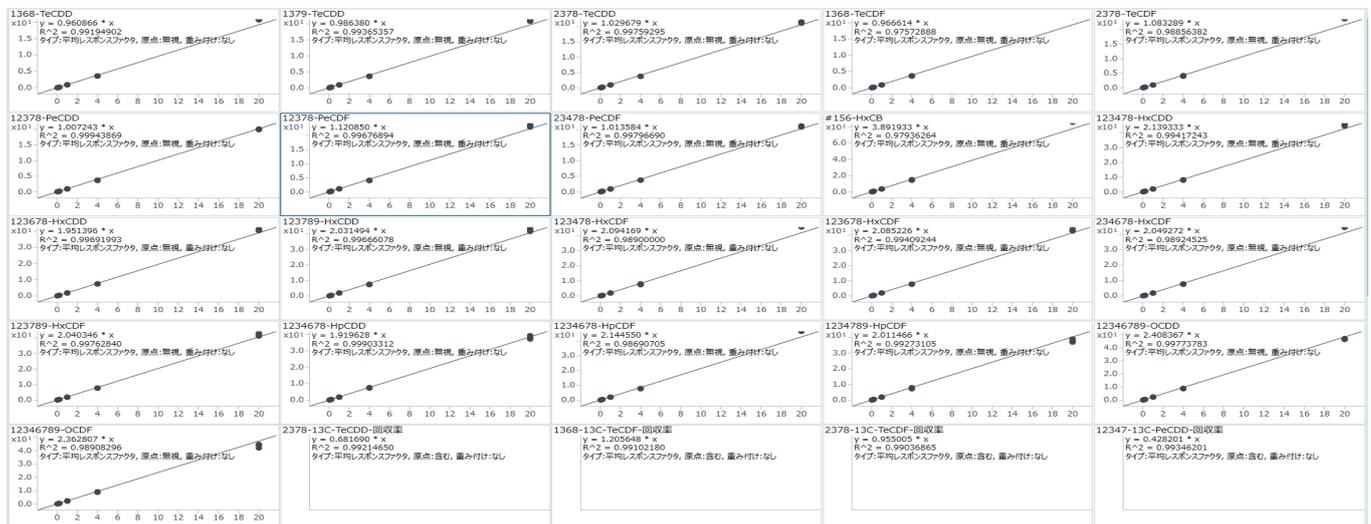


図 2. 5 濃度による検量線

表 2. 各 2378 体の検出下限と定量下限

化合物名	定量値 pg						検出下限 pg	定量下限 pg
	測定値1	測定値2	測定値3	測定値4	測定値5	標準偏差		
2378-TeCDD	0.159	0.174	0.165	0.154	0.165	0.007	0.02	0.07
2378-TeCDF	0.157	0.166	0.152	0.148	0.143	0.009	0.03	0.09
12378-PeCDD	0.177	0.168	0.176	0.169	0.168	0.005	0.01	0.05
12378-PeCDF	0.161	0.168	0.167	0.180	0.144	0.013	0.04	0.13
23478-PeCDF	0.174	0.167	0.160	0.150	0.162	0.009	0.03	0.09
123478-HxCDD	0.332	0.334	0.346	0.324	0.316	0.011	0.03	0.11
123678-HxCDD	0.331	0.319	0.272	0.345	0.330	0.028	0.08	0.28
123789-HxCDD	0.349	0.309	0.345	0.337	0.269	0.033	0.1	0.3
123478-HxCDF	0.320	0.336	0.313	0.357	0.309	0.020	0.06	0.20
123678-HxCDF	0.322	0.331	0.347	0.341	0.353	0.012	0.04	0.12
234678-HxCDF	0.297	0.321	0.343	0.344	0.282	0.028	0.08	0.28
123789-HxCDF	0.304	0.337	0.322	0.340	0.322	0.015	0.04	0.15
1234678-HpCDD	0.318	0.319	0.321	0.328	0.315	0.005	0.01	0.05
1234678-HpCDF	0.302	0.328	0.354	0.280	0.342	0.030	0.09	0.30
1234789-HpCDF	0.319	0.319	0.327	0.358	0.326	0.016	0.05	0.16
12346789-OCDD	0.907	0.842	0.857	0.881	0.731	0.068	0.2	0.7
12346789-OCDF	0.908	0.829	0.800	0.926	0.922	0.058	0.2	0.6

各測定における各 2378 体のターゲット/クオリファイア比の一部を表 3 に示します。すべての測定において比が理論値からのずれが 15 % 以内であることが分かりました。

表 3. 各 2378 体のターゲット/クオリファイア比 (一部抜粋)

上段は理論値と測定値、下段は理論値からのずれ

化合物名	ターゲット m/z	クオリファイア m/z	クオリファイア比率					
			理論値	STD1-1	STD2-1	STD3-1	STD4-1	STD5-1
2378-TeCDD	321.8936	319.8965	77.43	76.35	73.08	77.96	77.38	76.02
				-1.08	-4.35	0.53	-0.05	-1.41
2378-TeCDF	305.8987	303.9016	77.55	75.64	85.38	79.23	77.70	76.49
				-1.91	7.83	1.68	0.15	-1.06
12378-PeCDD	355.8546	357.8517	62.06	68.22	70.11	63.23	64.47	60.48
				6.16	8.05	1.17	2.41	-1.58
12378-PeCDF	339.8597	341.8568	62.14	63.63	60.75	64.05	65.32	60.21
				1.49	-1.39	1.91	3.18	-1.93
23478-PeCDF	339.8597	341.8568	62.14	71.61	59.18	67.47	66.39	60.37
				9.47	-2.96	5.33	4.25	-1.77
123478-HxCDD	389.8156	391.8127	80.66	87.05	82.04	79.40	80.44	77.64
				6.39	1.38	-1.26	-0.22	-3.02
123678-HxCDD	389.8156	391.8127	80.66	76.02	75.94	78.84	80.42	79.84
				-4.64	-4.72	-1.82	-0.24	-0.82
123789-HxCDD	389.8156	391.8127	80.66	73.79	81.09	84.71	80.17	77.69
				-6.87	0.43	4.05	-0.49	-2.97
123478-HxCDF	373.8207	375.8178	80.54	84.31	78.65	79.08	79.04	78.78
				3.77	-1.89	-1.46	-1.50	-1.76
123678-HxCDF	373.8207	375.8178	80.54	76.38	80.27	83.15	79.55	78.13
				-4.16	-0.27	2.61	-0.99	-2.41
234678-HxCDF	373.8207	375.8178	80.54	91.34	81.64	79.33	78.03	78.27
				10.80	1.10	-1.21	-2.51	-2.27
123789-HxCDF	373.8207	375.8178	80.54	70.47	79.99	78.58	81.95	77.48
				-10.07	-0.55	-1.96	1.41	-3.06
1234678-HpCDD	423.7767	425.7737	96.64	96.11	100.05	95.33	96.05	94.50
				-0.53	3.41	-1.31	-0.59	-2.14
1234678-HpCDF	407.7818	409.7788	96.52	102.81	91.69	95.93	98.96	94.11
				6.29	-4.83	-0.59	2.44	-2.41
1234789-HpCDF	407.7818	409.7788	96.52	88.10	90.74	95.14	96.01	96.17
				-8.42	-5.78	-1.38	-0.51	-0.35
12346789-OCDD	459.7348	457.7377	88.8	96.92	85.47	91.37	88.95	87.32
				8.12	-3.33	2.57	0.15	-1.48
12346789-OCDF	443.7389	441.7428	88.89	87.28	96.11	88.48	89.75	88.31
				-1.61	7.22	-0.41	0.86	-0.58

結論

Agilent 7250 GC/Q-TOF でダイオキシン類を測定したところ、磁場の測定で規定されているクライテリアをクリアできる可能性が示されました。

謝辞

アプリケーションノートの作成にあたり、いであ株式会社様のご協力をいただきましたので、ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル 令和 4 年 3 月」, 環境省水・大気環境局土壌環境課 (2022)
- 2) GC 研究懇談会：ガスクロ自由自在 GC, GC/MS の基礎と実用, 丸善出版, p.168 (2021)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, September 15, 2023

5994-6762JAJP