

MiURA

Technical Report

GO-EHT

POPs 分析用自動前処理装置

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

2022/1/3

POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)を用いた GO カラムセット 18 E1 における妥当性評価 ～環境水試料～

1. はじめに

JIS K 0311: 2020「排ガス中のダイオキシン類の測定法」及び JIS K 0312: 2020「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 ヶ所以上の採取地点の異なる試料を用いて、それぞれ 5 回以上の測定を繰返し、計 25 点以上のデータを用いて行う。

- a) 対象とするダイオキシン類の回収率が 90 %以上。
- 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とを、四重極形などの低分解能の GC-MS を用いて、PCDDs 及び PCDFs 並びに DL-PCBs の GC 設定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と同等の効果が得られる。

- 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校正用標準試料のモニターイオンに変動がない。」

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、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、POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)を開発した。

本レポートでは、POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)を用いた GO カラムセット 18 E1 について、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

POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)による精製

環境水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)を分取してヘキサンへ溶媒置換し、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、その溶液を精製カラムの上部へ添加した。その後、濃縮カラムや試料回収チューブ等を POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)に装着後、シーケンスをスタートさせた。約 80 分後、約 1.2mL に濃縮されたトルエン精製液を回収し、シリンジスパイクを添加した後、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

POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)と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 50~450 の範囲の全イオン検出法によって測定した。

POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)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。

公定法による精製

多層シリカゲルカラムは、 $\phi 15 \times 190\text{mm}$ 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、 $\phi 9 \times 50\text{mm}$ のリバース操作が可能なガラスクロ

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、第 1 画分ヘキサン 40mL(前捨て)、第 2 画分ヘキサン 40mL、第 3 画分 25%ジクロロメタン/ヘキサン 30mL を通液させた後、カラムを逆にし、第 4 画分トルエン 60mL を通液させ、最後に第 2 画分と第 3 画分、第 4 画分を混合し、シリンジスパイクを添加した後、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, TRAJAN 社製)を用いて、スキャ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 $^{\circ}\text{C}$ (1 分保持) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{分} \rightarrow$ 220 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{分} \rightarrow$ 260 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分} \rightarrow$ 320 $^{\circ}\text{C}$ (3.5 分保持)

注入口温度は、250 $^{\circ}\text{C}$ 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-800D Ultra FOCUS(日本電子社製)を用いた。MS 測定はイオン源温度 270 $^{\circ}\text{C}$ 、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、グループ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 5973N(Agilent 社製)を用

い、イオン源温度 230°C、エミッション電流 34.6μA、イオン化エネルギー70eV、測定質量数 50～450 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、変動係数を示す。

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、POPs 分析用自動前処理装置 (GO-EHT) を用いた GO カラムセット 18E1 による精製は、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。精製液のスキヤンクロマトグラムは、上段には、POPs 分析用自動前処理装置 (GO-EHT) を、下段には、公定法を示した。また POPs 分析用自動前処理装置 (GO-EHT) 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、公定法と同等以上のスキヤ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、POPs 分析用自動前処理装置 (GO-EHT) を用いた GO カラムセット 18E1 による精製は、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-011-01 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 環境水試料～

表-1 環境水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 環境水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 環境水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-C		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		107	103	109	106	104	106	103	-	109	2
1,2,3,7,8-PeCDD		113	114	111	114	110	113	110	-	114	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD		109	109	112	109	110	110	109	-	112	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD		116	117	114	117	116	116	114	-	117	1
1,2,3,7,8,9-HxCDD		108	106	108	110	108	108	106	-	110	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		107	108	106	106	103	106	103	-	108	2
OCDD		100	103	102	104	95	101	95	-	104	4
2,3,7,8-TeCDF		112	105	110	108	108	109	105	-	112	2
1,2,3,7,8-PeCDF		110	110	109	113	108	110	108	-	113	2
2,3,4,7,8-PeCDF		111	109	108	111	108	109	108	-	111	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF		105	102	107	106	105	105	102	-	107	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF		106	104	106	107	105	106	104	-	107	1
1,2,3,7,8,9-HxCDF		105	105	108	108	105	106	105	-	108	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF		109	107	110	113	110	110	107	-	113	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		105	105	106	106	102	105	102	-	106	1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		111	108	103	109	105	107	103	-	111	3
OCDF		96	98	95	100	94	96	94	-	100	3
3,4,4',5'-TeCB	#81	104	98	105	106	105	104	98	-	106	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	103	98	105	105	102	103	98	-	105	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	111	102	104	104	103	105	102	-	111	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	102	98	103	102	102	98	-	103	2
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	105	101	103	102	102	103	101	-	105	1
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	112	114	109	114	110	112	109	-	114	2
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	109	104	107	103	103	105	103	-	109	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	109	103	109	104	103	106	103	-	109	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	107	102	108	107	102	105	102	-	108	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	111	106	106	106	105	107	105	-	111	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	102	105	101	106	104	104	101	-	106	2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	108	110	104	106	106	107	104	-	110	2

表-4 環境水 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-5 環境水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

環境水 A 採取地点の試料(精製効果)

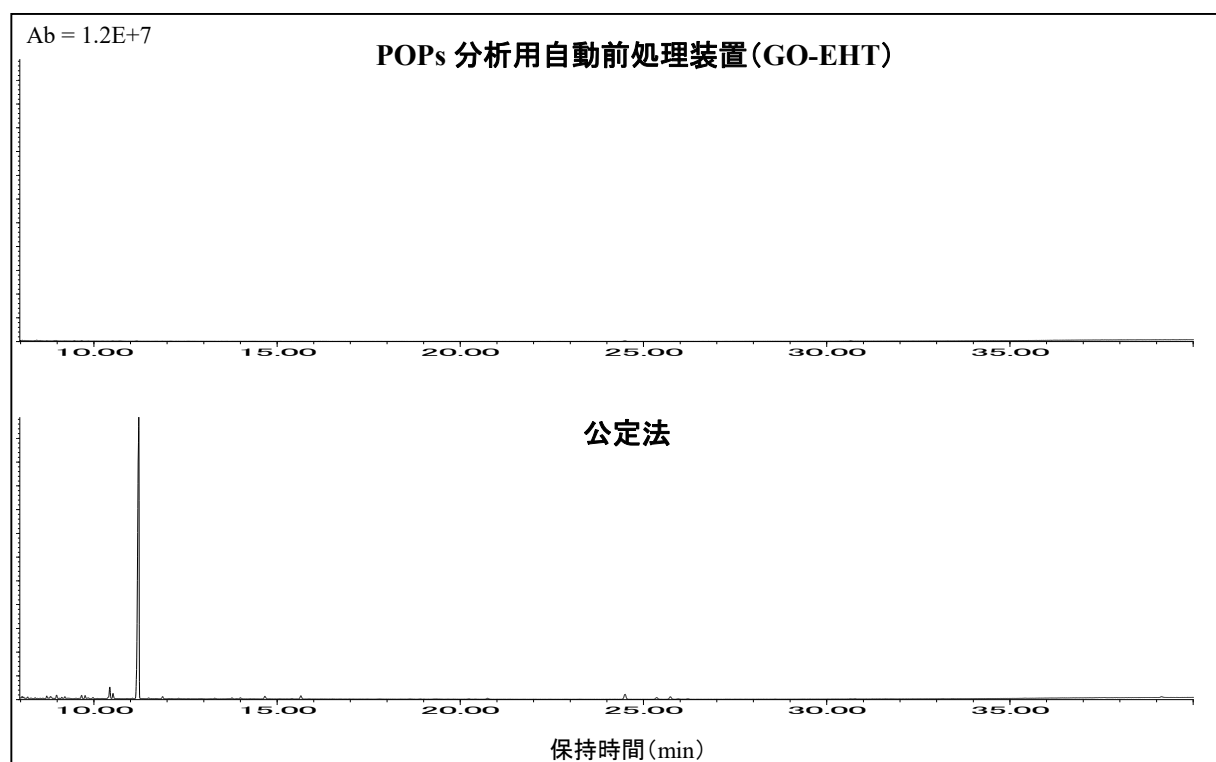


図 1-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

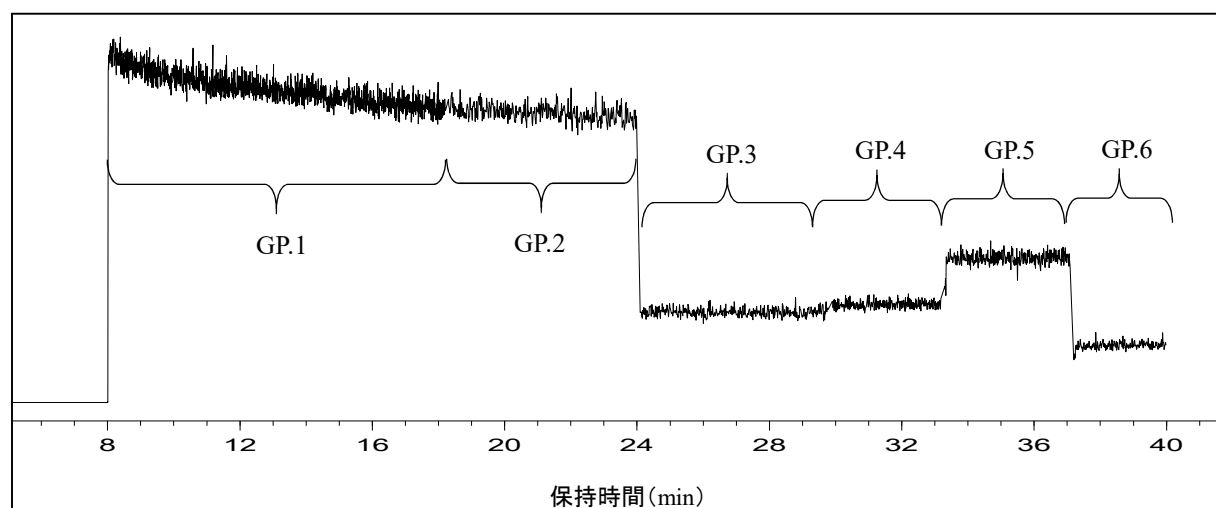


図 1-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

環境水 B 採取地点の試料(精製効果)

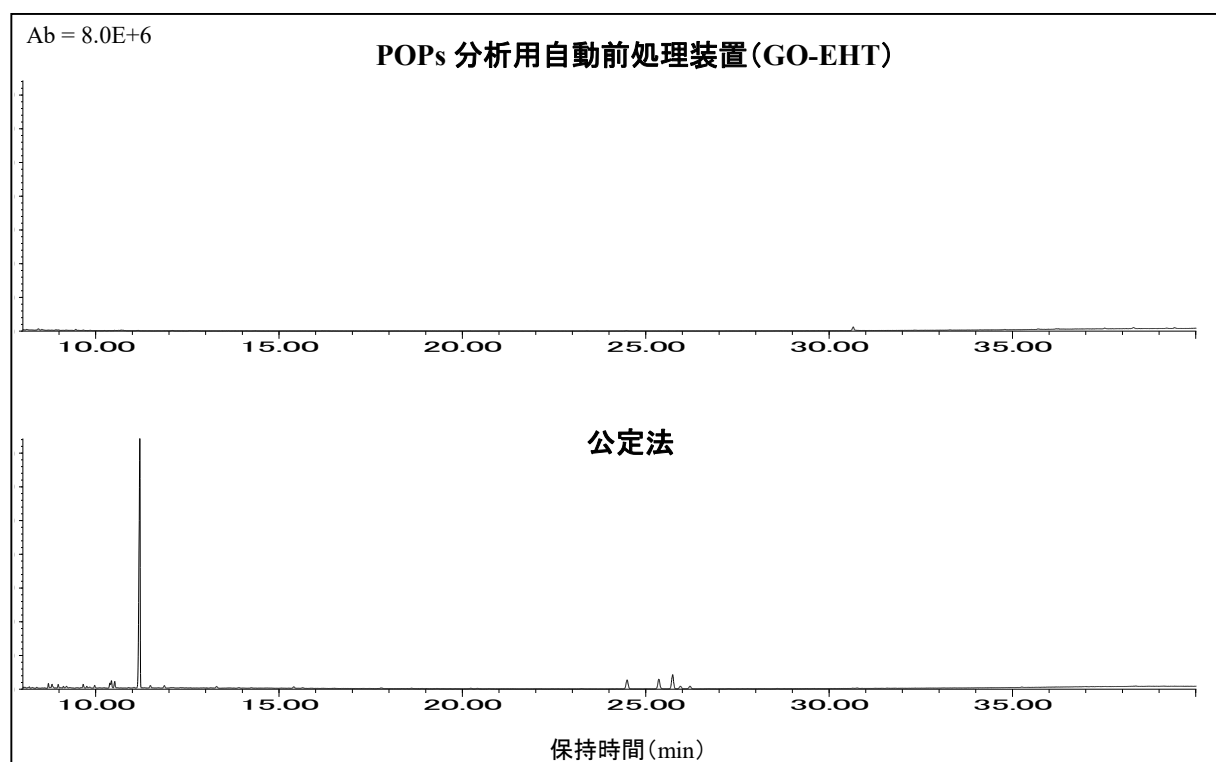


図 2-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

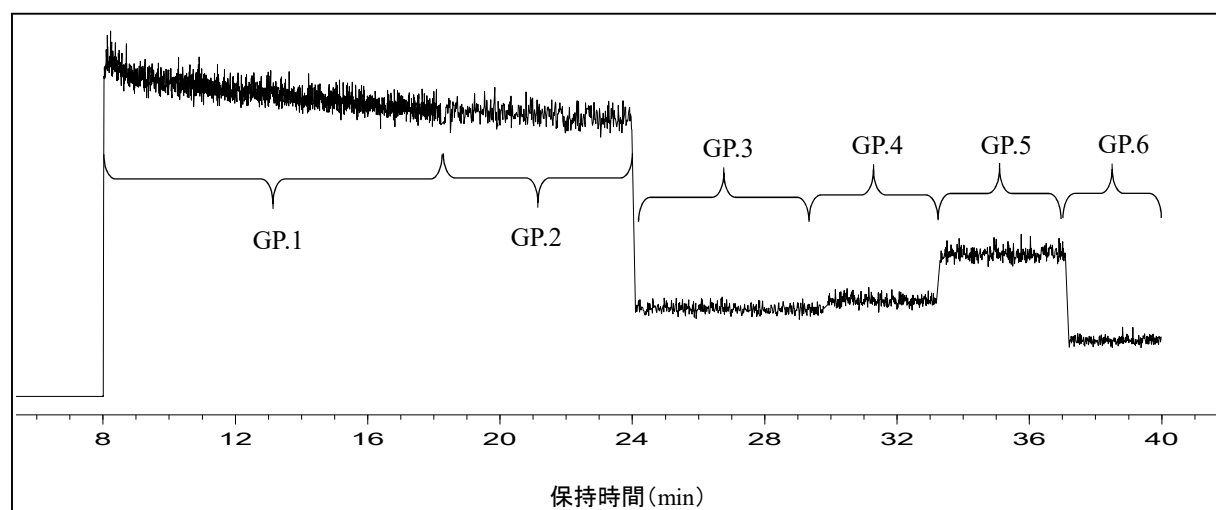


図 2-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

環境水 C 採取地点の試料(精製効果)

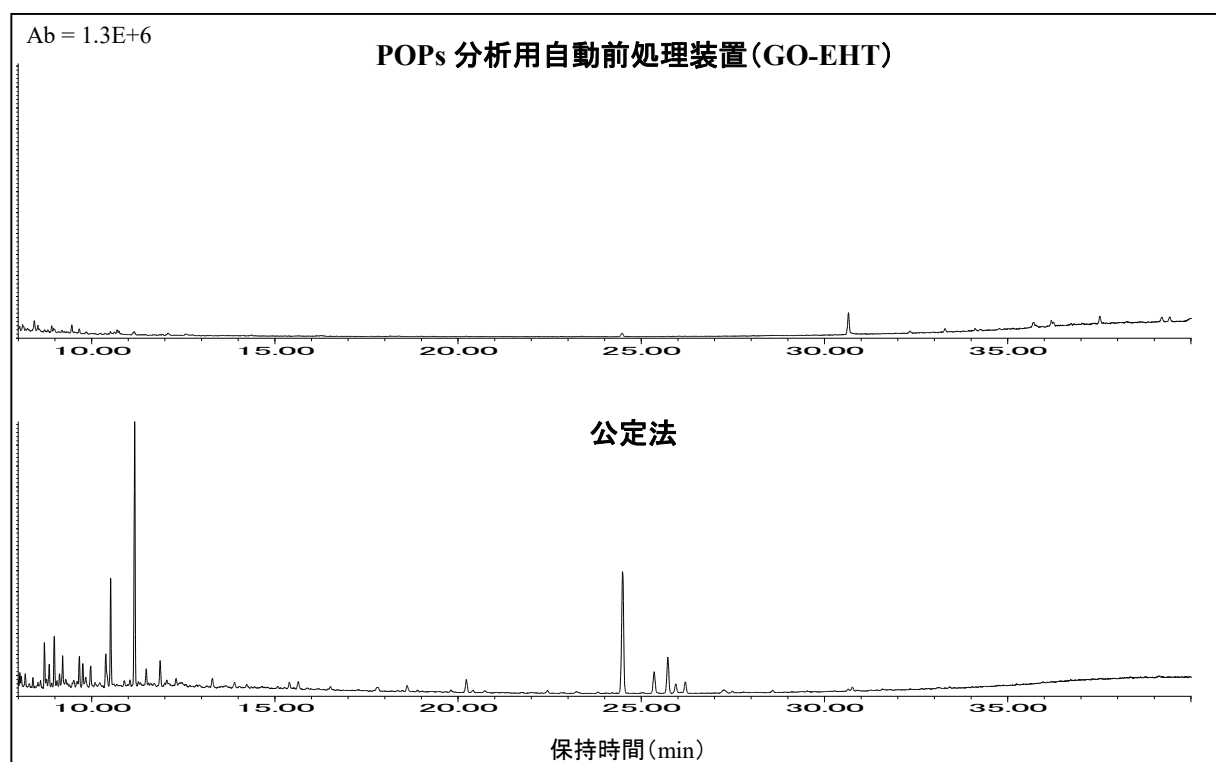


図 3-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

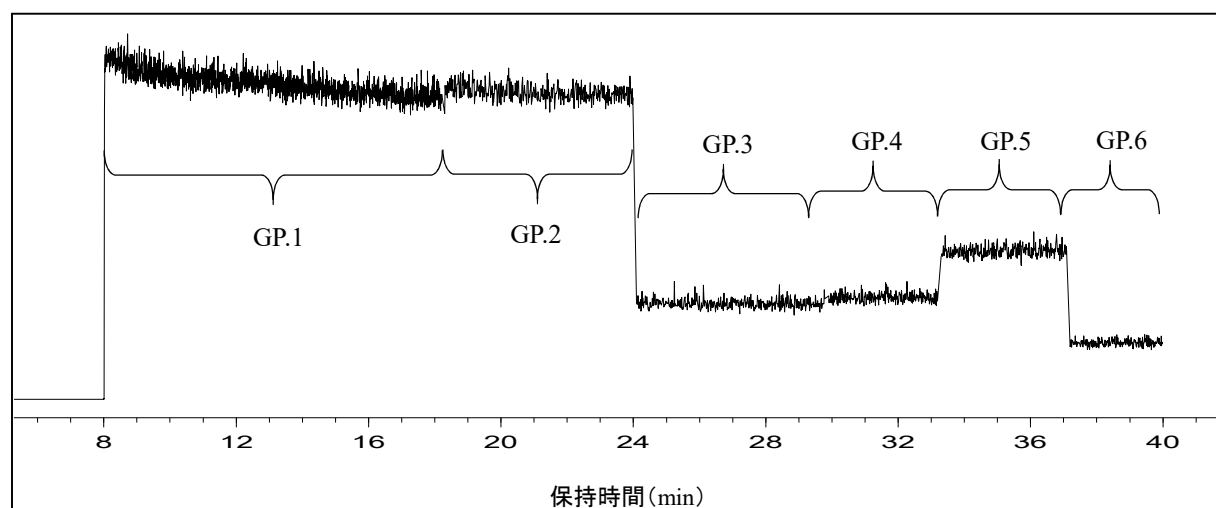


図 3-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

環境水 D 採取地点の試料(精製効果)

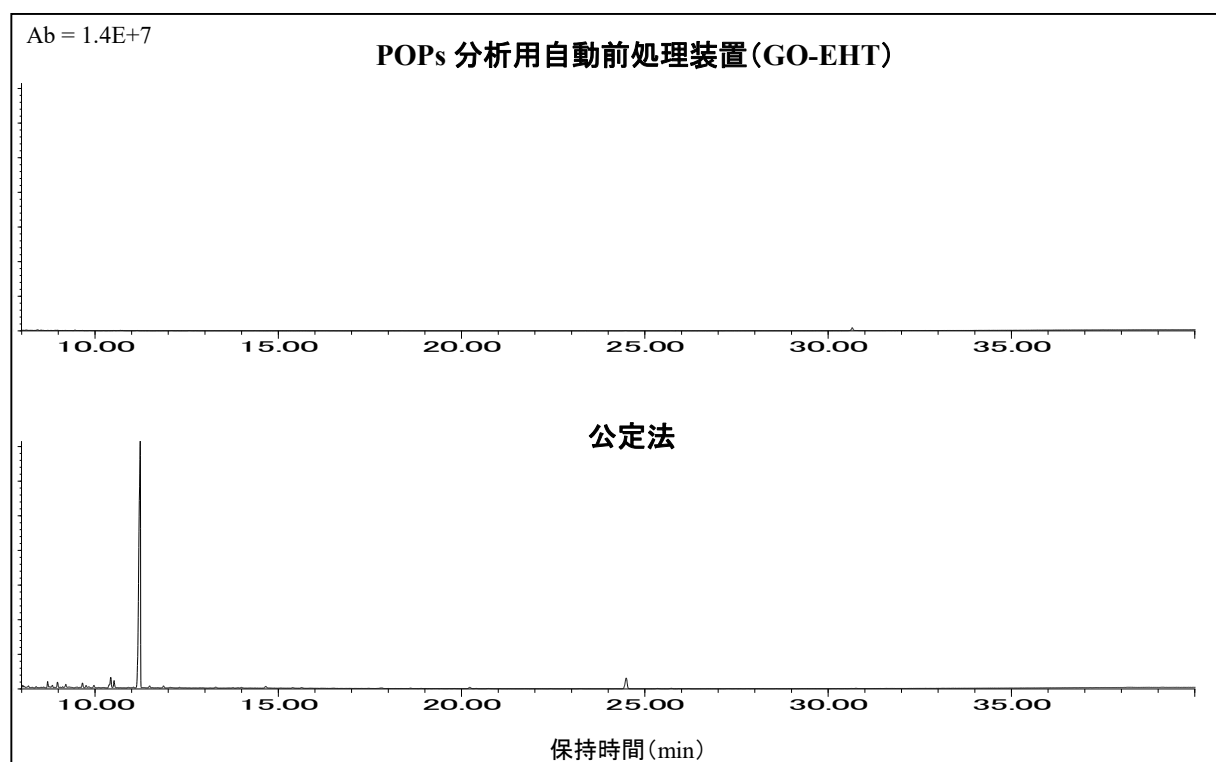


図 4-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクャンクロマトグラム比較

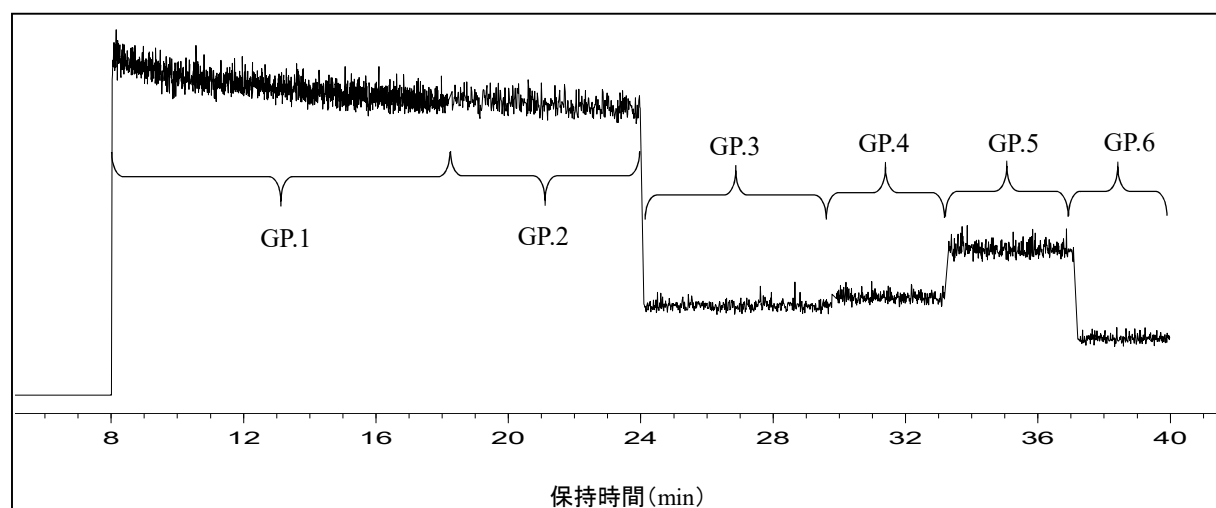


図 4-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

環境水 E 採取地点の試料(精製効果)

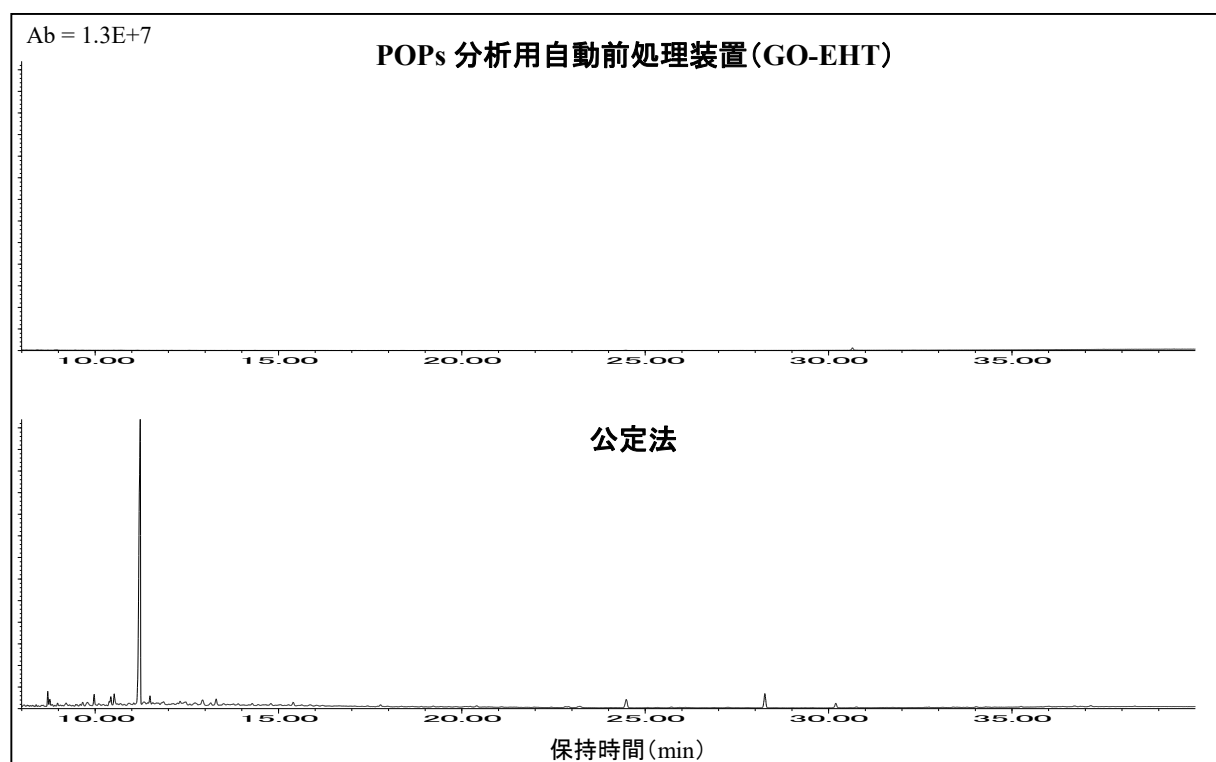


図 5-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

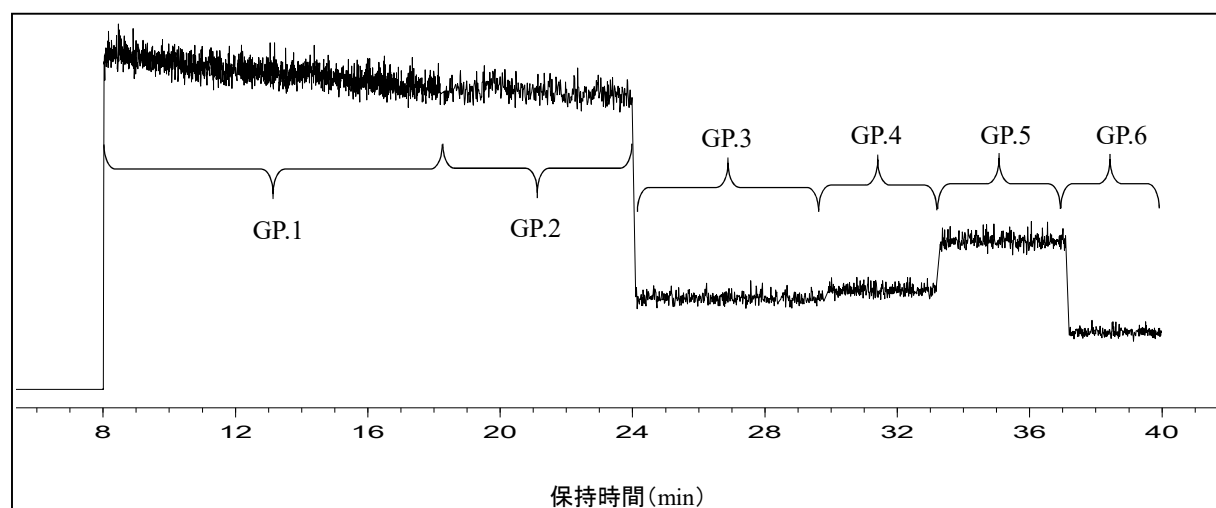


図 5-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

MiURA

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>