

# MIURA Technical Report



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 ～環境大気試料～

### 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 カ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<sup>(1)</sup>。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

環境大気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、シリジスパイクを添加した後、20 $\mu\text{L}$  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

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、シリジスパイクを添加した後、20 $\mu\text{L}$  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, 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°C (1 分保持)  $\rightarrow$  20°C/分  $\rightarrow$  220°C  $\rightarrow$  2°C/分  $\rightarrow$  260°C  $\rightarrow$  5°C/分  $\rightarrow$  320°C (3.5 分保持)

注入口温度は、250°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°C、イオン化電流 500 $\mu\text{A}$ 、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なっており、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 18 E1 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。精製液のスキャンクロマトグラフは、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、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-012-01 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 環境大気試料～

表-1 環境大気 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-A		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		98	100	95	93	104	98	93	-	104	4
1,2,3,7,8-PeCDD		104	118	107	109	110	110	104	-	118	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD		116	116	109	106	113	112	106	-	116	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		115	118	110	108	116	113	108	-	118	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		104	108	99	97	107	103	97	-	108	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		109	108	101	106	113	107	101	-	113	4
OCDD		93	102	92	91	98	95	91	-	102	5
2,3,7,8-TeCDF		111	117	109	104	115	111	104	-	117	5
1,2,3,7,8-PeCDF		105	113	103	105	114	108	103	-	114	5
2,3,4,7,8-PeCDF		103	112	102	103	111	106	102	-	112	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		108	114	104	107	113	109	104	-	114	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		109	114	104	106	114	109	104	-	114	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF		102	105	97	98	104	101	97	-	105	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF		112	114	106	103	111	109	103	-	114	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		107	112	98	105	109	106	98	-	112	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		109	109	100	106	109	107	100	-	109	4
OCDF		97	101	94	97	99	98	94	-	101	3
3,4,4',5-TeCB	#81	107	113	105	102	110	108	102	-	113	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	118	120	112	109	118	116	109	-	120	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	101	106	101	98	111	103	98	-	111	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	101	118	104	105	114	108	101	-	118	7
2',3,4,4',5-PeCB	#123	98	101	96	95	104	99	95	-	104	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	101	109	99	98	108	103	98	-	109	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	112	116	108	108	119	113	108	-	119	4
2,3,4,4',5-PeCB	#114	107	108	102	102	112	106	102	-	112	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	107	111	105	105	114	108	105	-	114	4
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	110	113	108	105	118	111	105	-	118	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	101	113	99	101	108	104	99	-	113	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	99	108	96	99	112	103	96	-	112	7

表-2 環境大気 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 環境大気 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-C		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		103	95	92	93	105	97	92	-	105	6
1,2,3,7,8-PeCDD		117	112	102	102	105	107	102	-	117	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		118	105	105	105	103	107	103	-	118	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD		115	108	105	103	100	106	100	-	115	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD		107	98	95	95	97	98	95	-	107	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		109	102	100	104	102	103	100	-	109	3
OCDD		92	91	91	91	99	93	91	-	99	4
2,3,7,8-TeCDF		117	107	103	104	110	108	103	-	117	5
1,2,3,7,8-PeCDF		110	107	99	101	111	106	99	-	111	5
2,3,4,7,8-PeCDF		112	106	99	98	105	104	98	-	112	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF		113	103	100	99	104	104	99	-	113	6
1,2,3,6,7,8-HxCDF		116	102	102	99	101	104	99	-	116	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		106	96	92	92	96	96	92	-	106	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF		113	103	100	99	99	103	99	-	113	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		106	99	101	100	105	102	99	-	106	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		108	98	100	103	104	103	98	-	108	4
OCDF		96	91	95	93	103	96	91	-	103	5
3,4,4',5-TeCB	#81	112	104	103	97	111	105	97	-	112	6
3,3',4,4'-TeCB	#77	119	111	112	105	110	111	105	-	119	5
3,3',4,4',5-PeCB	#126	108	99	95	93	101	99	93	-	108	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	113	107	98	99	108	105	98	-	113	6
2',3,4,4',5-PeCB	#123	103	95	93	91	103	97	91	-	103	6
2,3',4,4',5-PeCB	#118	108	104	95	96	101	101	95	-	108	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	116	113	105	102	107	109	102	-	116	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	110	105	103	98	109	105	98	-	110	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	114	106	105	101	108	107	101	-	114	5
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	114	109	106	105	106	108	105	-	114	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	111	106	96	97	104	103	96	-	111	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	106	103	96	99	104	102	96	-	106	4

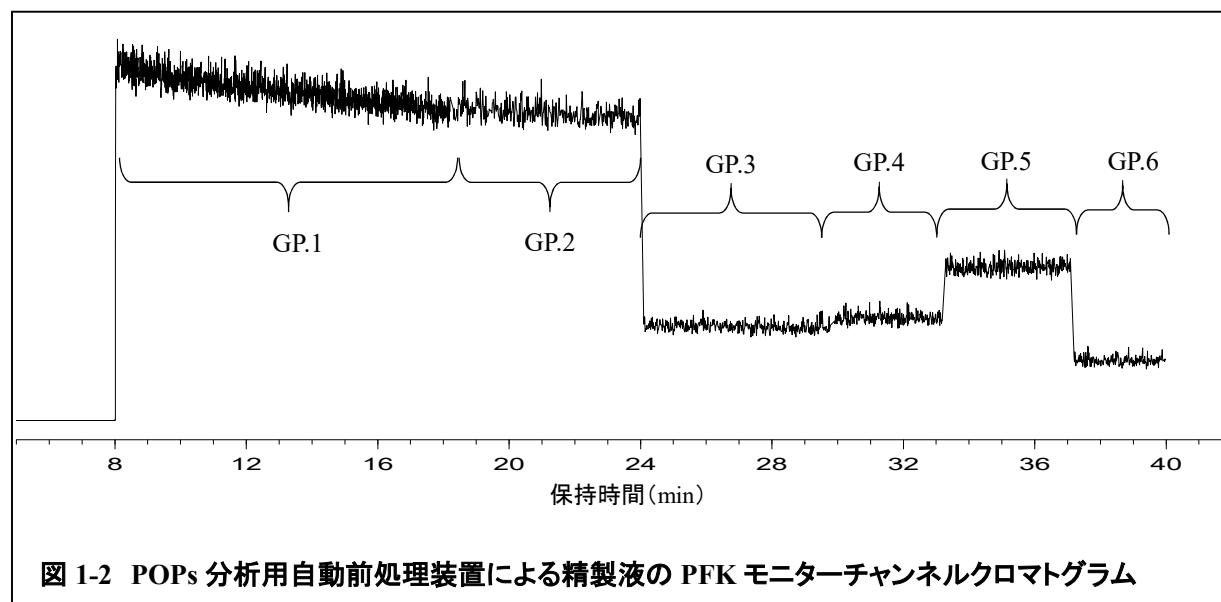
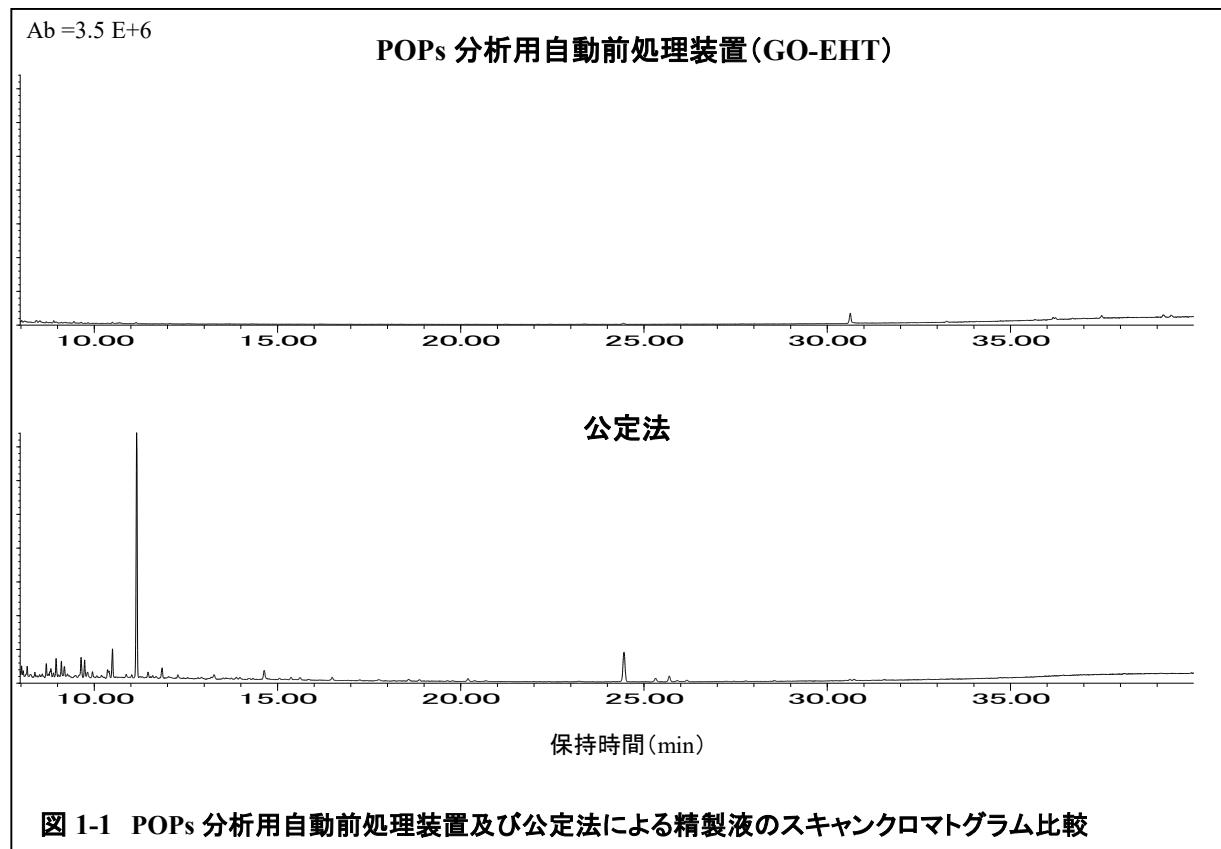
表-4 環境大気 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		97	92	100	106	100	99	92	-	106	5
1,2,3,7,8-PeCDD		109	100	112	116	115	110	100	-	116	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		111	104	117	107	117	111	104	-	117	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		109	104	118	110	120	112	104	-	120	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD		102	93	108	105	106	103	93	-	108	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		103	105	106	110	112	107	103	-	112	3
OCDD		96	92	91	102	107	98	91	-	107	7
2,3,7,8-TeCDF		112	104	112	114	113	111	104	-	114	4
1,2,3,7,8-PeCDF		104	98	108	116	109	107	98	-	116	6
2,3,4,7,8-PeCDF		105	96	107	113	105	105	96	-	113	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		106	101	114	108	112	108	101	-	114	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		107	102	114	112	114	110	102	-	114	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		100	92	105	104	107	102	92	-	107	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF		108	100	115	108	116	109	100	-	116	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		102	102	103	105	109	104	102	-	109	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		102	102	105	105	109	104	102	-	109	3
OCDF		98	92	93	104	103	98	92	-	104	6
3,4,4',5-TeCB	#81	108	107	106	107	107	107	106	-	108	1
3,3',4,4'-TeCB	#77	115	113	115	112	119	115	112	-	119	2
3,3',4,4',5-PeCB	#126	101	101	105	109	107	105	101	-	109	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	105	101	107	113	113	108	101	-	113	5
2',3,4,4',5-PeCB	#123	96	94	101	106	98	99	94	-	106	5
2,3',4,4',5-PeCB	#118	100	97	105	114	108	104	97	-	114	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	108	108	113	110	113	111	108	-	113	2
2,3,4,4',5-PeCB	#114	105	102	110	108	111	107	102	-	111	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	106	107	111	106	113	109	106	-	113	3
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	108	106	113	103	113	109	103	-	113	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	101	102	102	111	111	105	101	-	111	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	100	96	106	109	107	104	96	-	109	5

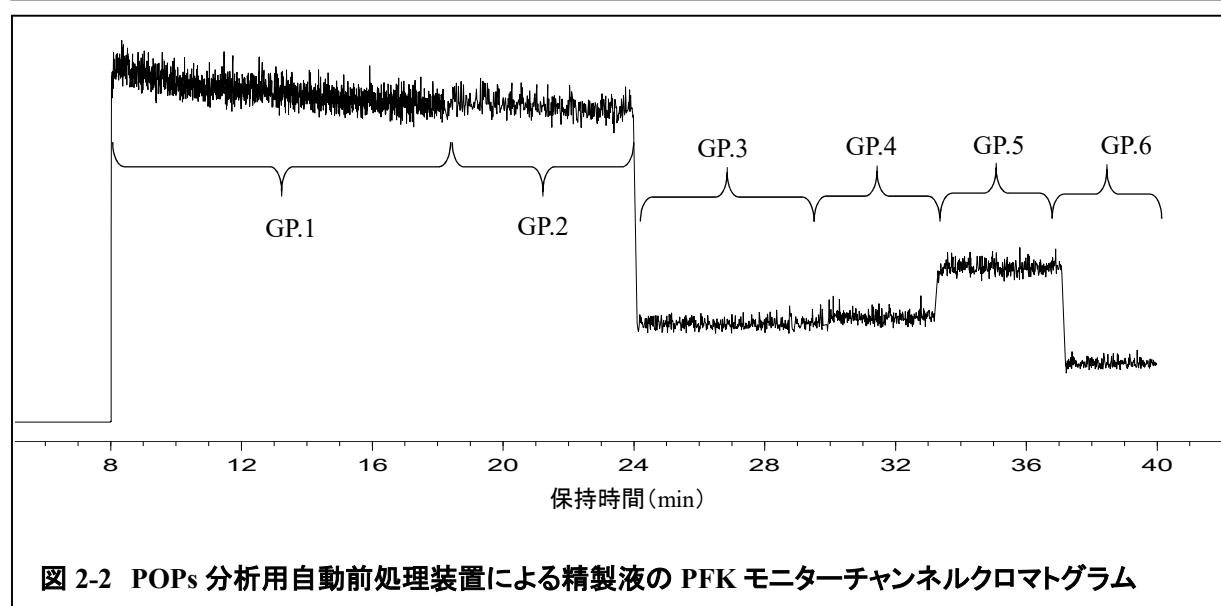
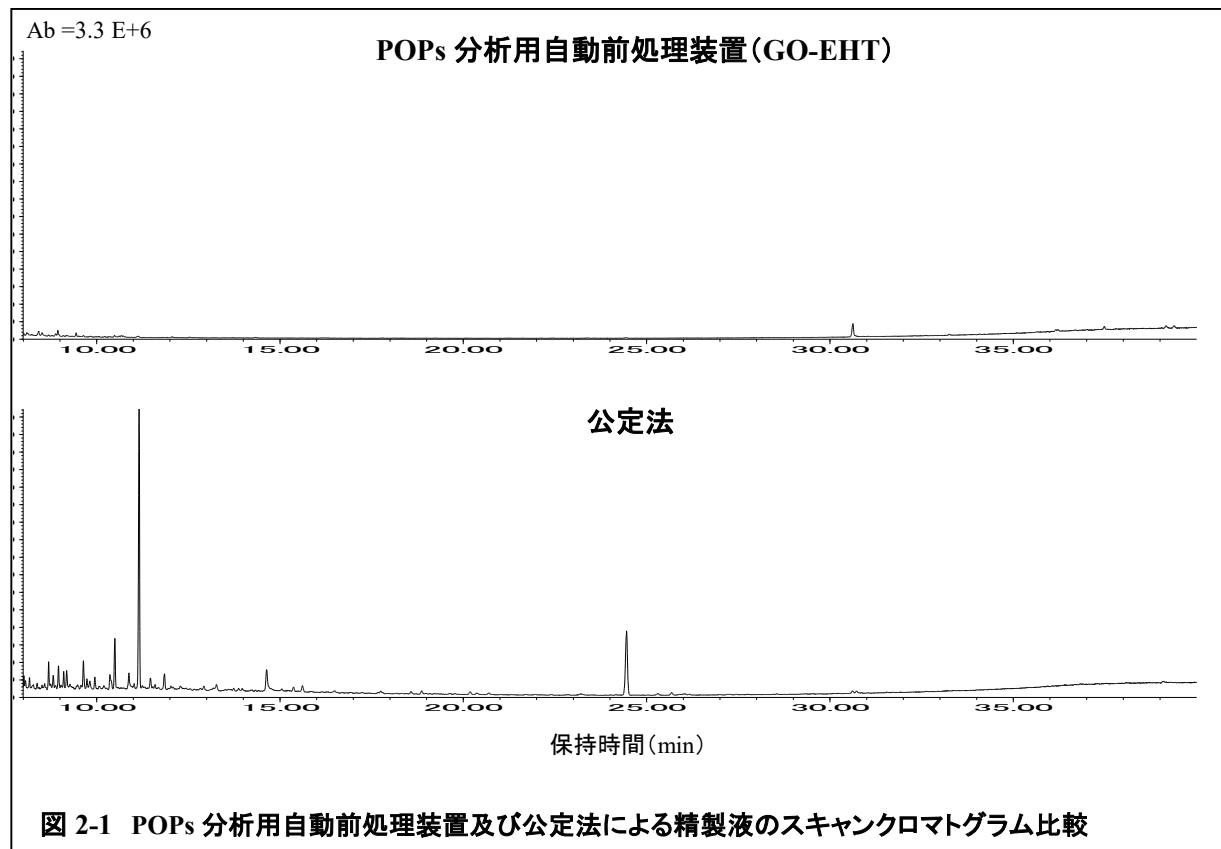
表-5 環境大気 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境大気-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		96	107	91	94	97	97	91	-	107	6
1,2,3,7,8-PeCDD		108	115	100	103	111	107	100	-	115	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		92	105	104	104	111	103	92	-	111	7
1,2,3,6,7,8-HxCDD		105	117	104	108	109	109	104	-	117	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		98	107	93	93	98	98	93	-	107	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		102	113	98	102	107	104	98	-	113	5
OCDD		94	98	91	92	90	93	90	-	98	3
2,3,7,8-TeCDF		102	115	99	106	107	106	99	-	115	6
1,2,3,7,8-PeCDF		106	113	98	101	108	105	98	-	113	6
2,3,4,7,8-PeCDF		105	110	93	101	106	103	93	-	110	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		99	112	100	101	103	103	99	-	112	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		104	114	101	99	103	104	99	-	114	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		94	103	93	90	95	95	90	-	103	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF		100	109	102	100	104	103	100	-	109	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		101	110	97	100	101	102	97	-	110	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		97	104	96	103	104	101	96	-	104	4
OCDF		95	100	92	92	93	94	92	-	100	4
3,4,4',5-TeCB	#81	99	108	102	106	101	103	99	-	108	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	103	112	108	112	112	109	103	-	112	3
3,3',4,4',5-PeCB	#126	101	113	97	103	100	103	97	-	113	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	104	114	101	107	110	107	101	-	114	5
2',3,4,4',5-PeCB	#123	99	110	92	93	95	98	92	-	110	8
2,3',4,4',5-PeCB	#118	104	110	95	104	105	104	95	-	110	5
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	102	115	106	108	113	109	102	-	115	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	101	115	102	106	105	106	101	-	115	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	100	111	102	106	108	105	100	-	111	4
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	96	113	101	110	111	106	96	-	113	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	107	113	95	105	105	105	95	-	113	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	103	114	91	106	109	105	91	-	114	8

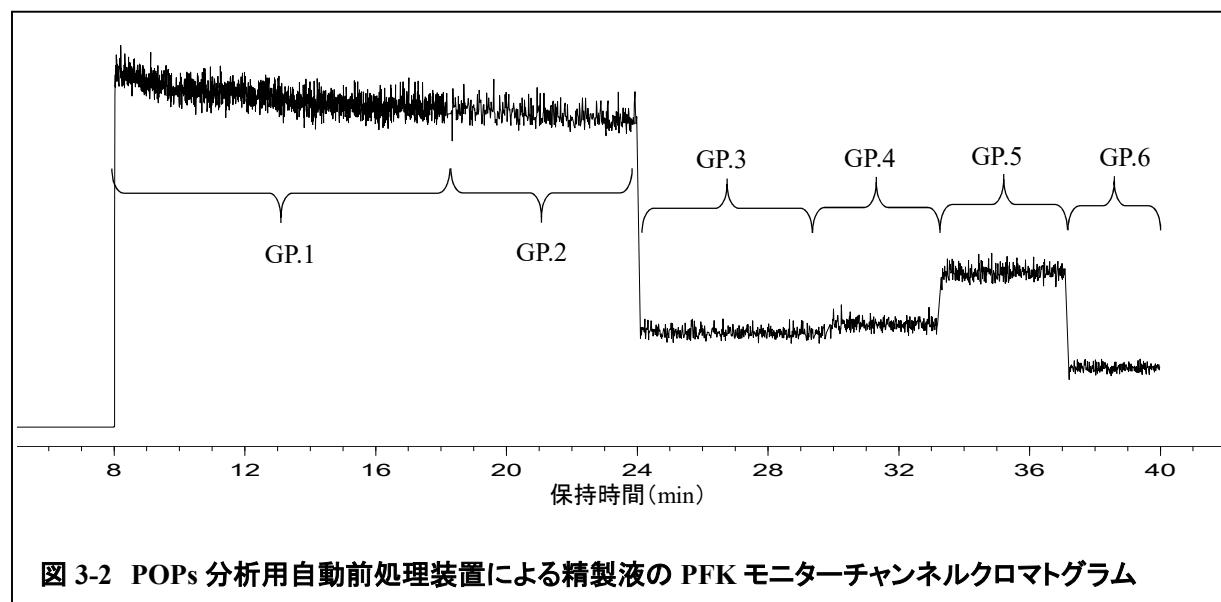
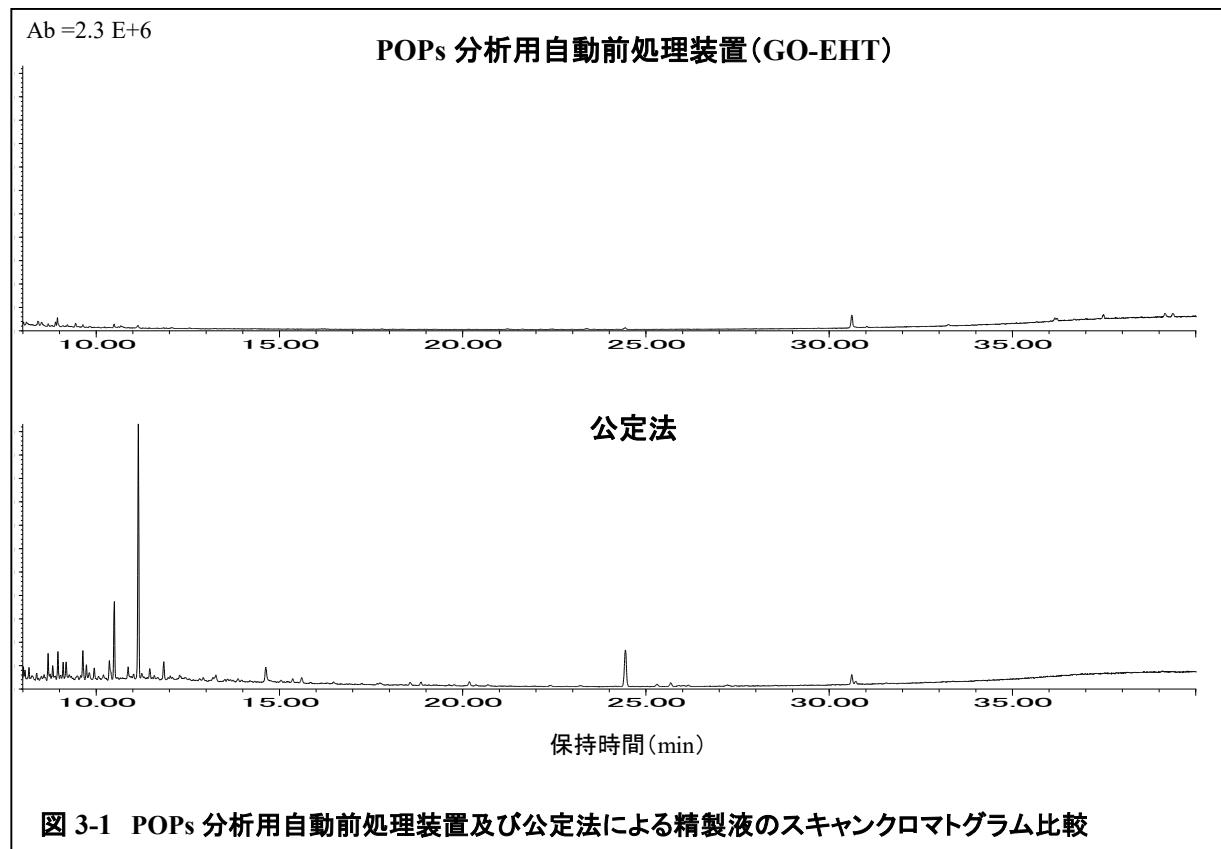
## 環境大気 A 採取地点の試料(精製効果)



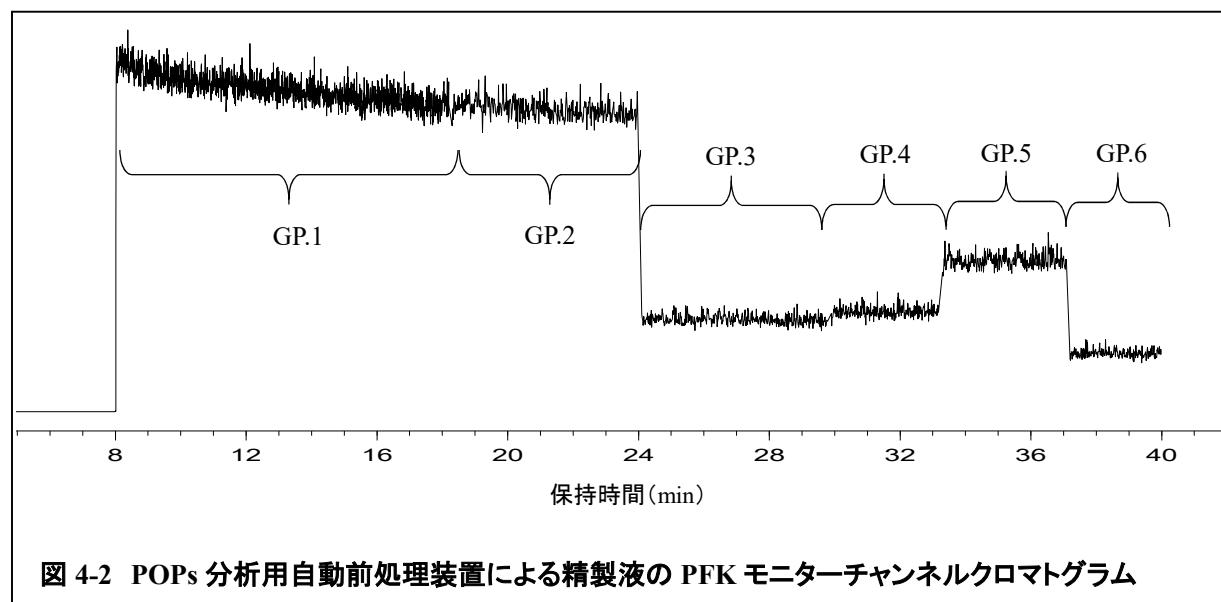
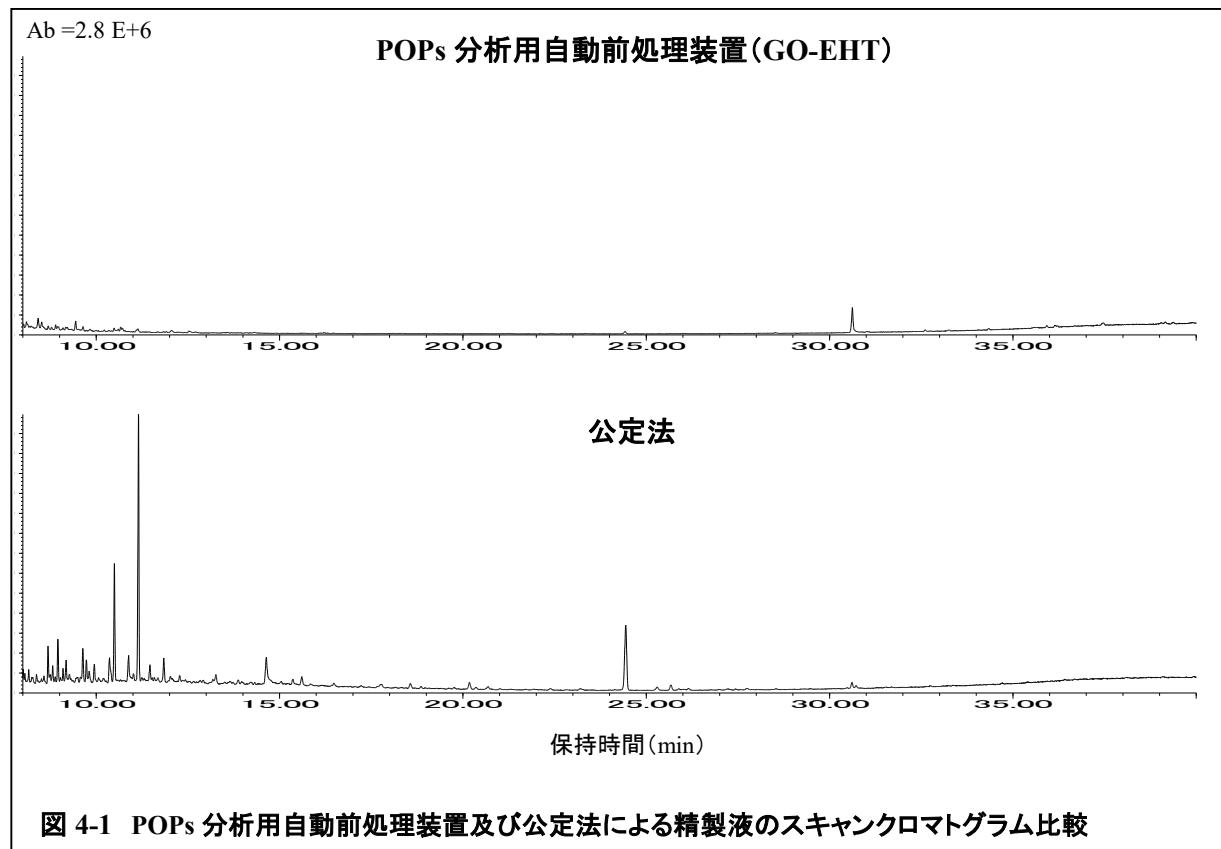
## 環境大気 B 採取地点の試料(精製効果)



## 環境大気 C 採取地点の試料(精製効果)



## 環境大気 D 採取地点の試料(精製効果)



## 環境大気 E 採取地点の試料(精製効果)

