

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

2022/3/1

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 E2 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 ヶ所以上の採取地点の異なる試料を用いて、それぞれ 5 回以上の測定を繰り返し、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 E2 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 90 分後、約 1.0mL(モノオルト体 DL-PCB、以下 PCB 画分)と 1.3mL(ノンオルト体 DL-PCB 及び PCDD/DFs、以下 DXN 画分)に濃縮されたトルエン精製液を回収し、それぞれに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 60mL(前捨て)、第 2 画分 25%ジクロロメタン/ヘキサン 60mL を通液させた後、カラムを逆にし、第 3 画分 トルエン 60mL を通液させ、第 2 画分と第 3 画分を濃縮し、シリンジスパイクを添加した後、それぞれ 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 290 $^{\circ}\text{C}$ 、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 18 E2 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 E2 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%	
DXN 画分	2,3,7,8-TeCDD	99	106	102	102	101	102	99	-	106	2	
	1,2,3,7,8-PeCDD	98	119	104	104	100	105	98	-	119	8	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	99	106	100	101	109	103	99	-	109	4	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	98	102	98	101	109	102	98	-	109	4	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	98	105	97	101	107	101	97	-	107	4	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	102	108	104	103	95	102	95	-	108	5	
	OCDD	99	109	108	108	94	103	94	-	109	6	
	2,3,7,8-TeCDF	98	106	102	101	98	101	98	-	106	3	
	1,2,3,7,8-PeCDF	98	100	96	108	102	101	96	-	108	5	
	2,3,4,7,8-PeCDF	97	107	100	105	100	102	97	-	107	4	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	97	103	102	99	101	101	97	-	103	2	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	95	102	97	98	99	98	95	-	102	3	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	93	99	94	95	95	95	93	-	99	2	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	97	103	98	99	107	101	97	-	107	4	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102	108	106	105	99	104	99	-	108	3	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	96	103	100	100	94	99	94	-	103	3	
	OCDF	95	103	103	99	93	99	93	-	103	5	
3,4,4',5-TeCB	#81	98	106	103	94	97	100	94	-	106	5	
3,3',4,4'-TeCB	#77	99	110	104	104	99	103	99	-	110	5	
3,3',4,4',5-PeCB	#126	100	108	102	106	101	103	100	-	108	3	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	106	117	108	119	99	110	99	-	119	8	
PCB 画分	2',3,4,4',5-PeCB	#123	93	93	95	98	101	96	93	-	101	4
	2,3',4,4',5-PeCB	#118	93	93	94	95	93	94	93	-	95	1
	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	95	92	96	97	100	96	92	-	100	3
	2,3,4,4'5-PeCB	#114	97	94	102	99	106	100	94	-	106	4
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	93	91	92	102	98	95	91	-	102	5
	2,3,3'4,4',5-HxCB	#156	95	96	94	114	108	101	94	-	114	9
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	93	94	91	95	97	94	91	-	97	2
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	96	94	92	93	92	94	92	-	96	2

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%
DXN 画分	2,3,7,8-TeCDD	101	102	102	100	98	101	98	-	102	2
	1,2,3,7,8-PeCDD	112	105	105	115	111	110	105	-	115	4
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	107	109	107	106	104	107	104	-	109	2
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	101	102	100	98	97	100	97	-	102	2
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	106	107	105	99	102	103	99	-	107	3
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	107	106	106	101	102	104	101	-	107	3
	OCDD	103	98	101	95	94	98	94	-	103	4
	2,3,7,8-TeCDF	99	100	103	99	97	100	97	-	103	2
	1,2,3,7,8-PeCDF	107	110	101	105	93	103	93	-	110	6
	2,3,4,7,8-PeCDF	115	113	102	117	116	113	102	-	117	5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	105	108	106	103	100	104	100	-	108	3
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	103	104	100	98	96	100	96	-	104	4
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	104	105	103	99	97	102	97	-	105	4
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	102	103	104	100	101	102	100	-	104	1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	103	103	100	98	100	101	98	-	103	2
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	104	100	101	96	100	100	96	-	104	3
	OCDF	105	101	103	94	96	100	94	-	105	4
PCB 画分	3,4,4',5-TeCB #81	102	101	105	97	97	100	97	-	105	3
	3,3',4,4'-TeCB #77	101	101	104	102	97	101	97	-	104	3
	3,3',4,4',5-PeCB #126	101	103	101	101	101	101	101	-	103	1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB #169	113	116	97	114	113	111	97	-	116	7
	2',3,4,4',5-PeCB #123	107	105	101	101	97	102	97	-	107	4
	2,3',4,4',5-PeCB #118	104	103	95	95	94	98	94	-	104	5
	2,3,3',4,4'-PeCB #105	100	101	92	95	95	97	92	-	101	4
	2,3,4,4',5-PeCB #114	104	102	100	98	97	100	97	-	104	3
	2,3',4,4',5,5'-HxCB #167	102	101	91	90	94	96	90	-	102	6
	2,3,3',4,4',5-HxCB #156	99	112	101	102	98	102	98	-	112	5
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #157	96	109	99	100	96	100	96	-	109	5
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189	105	117	108	104	92	105	92	-	117	8

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

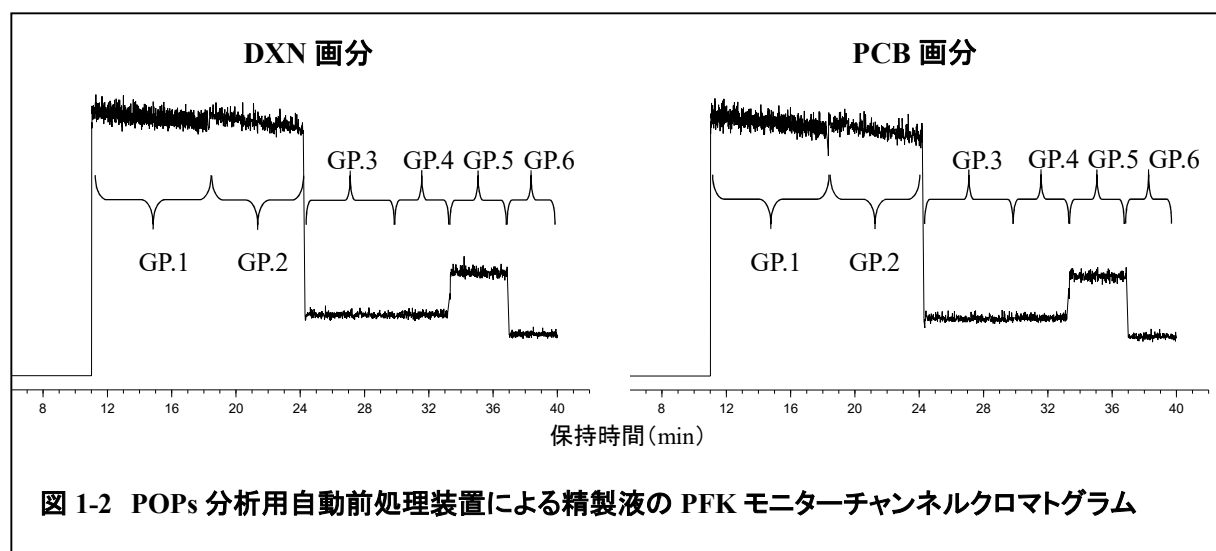
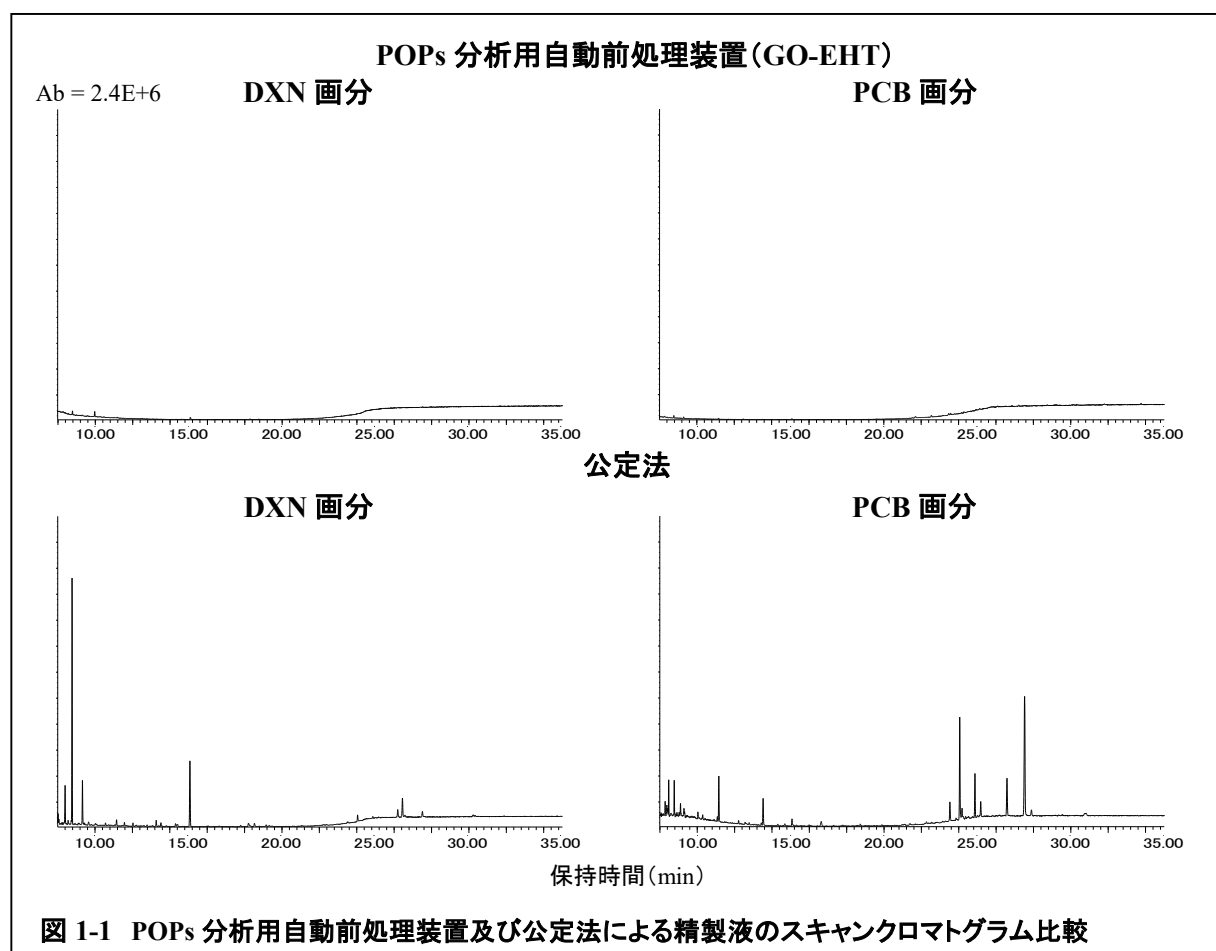
表-4 環境大気 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

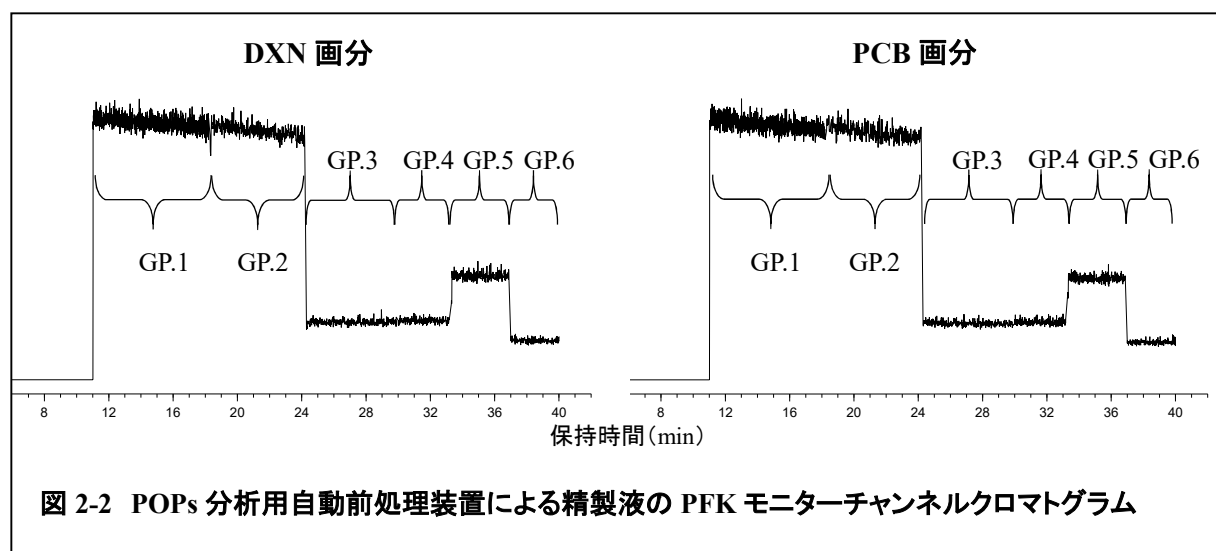
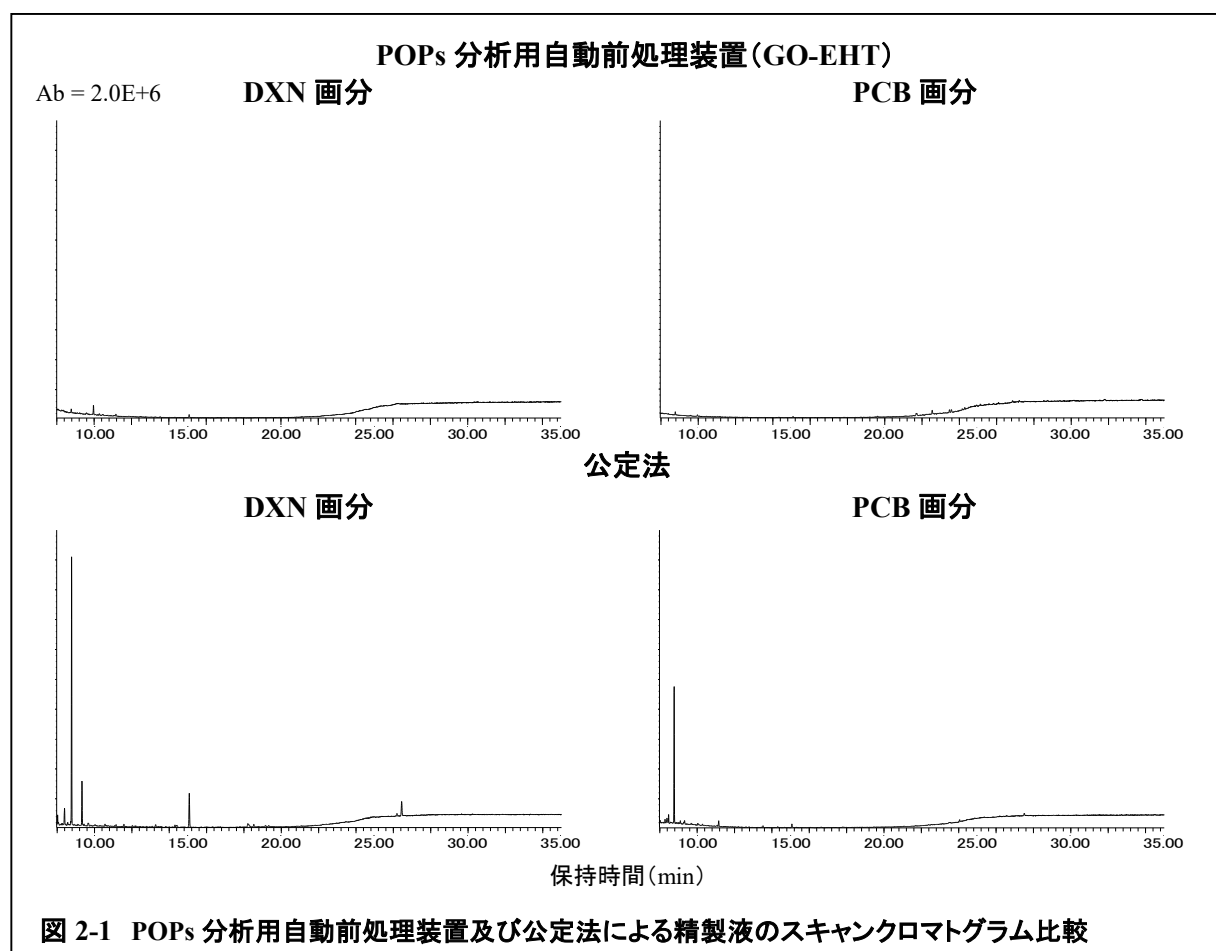
表-5 環境大気 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

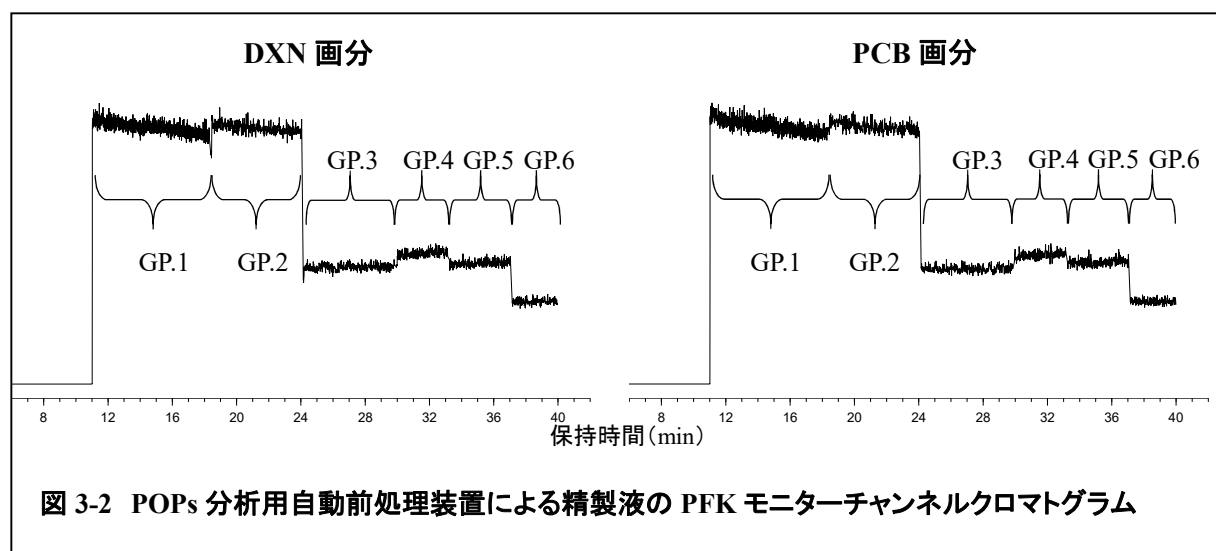
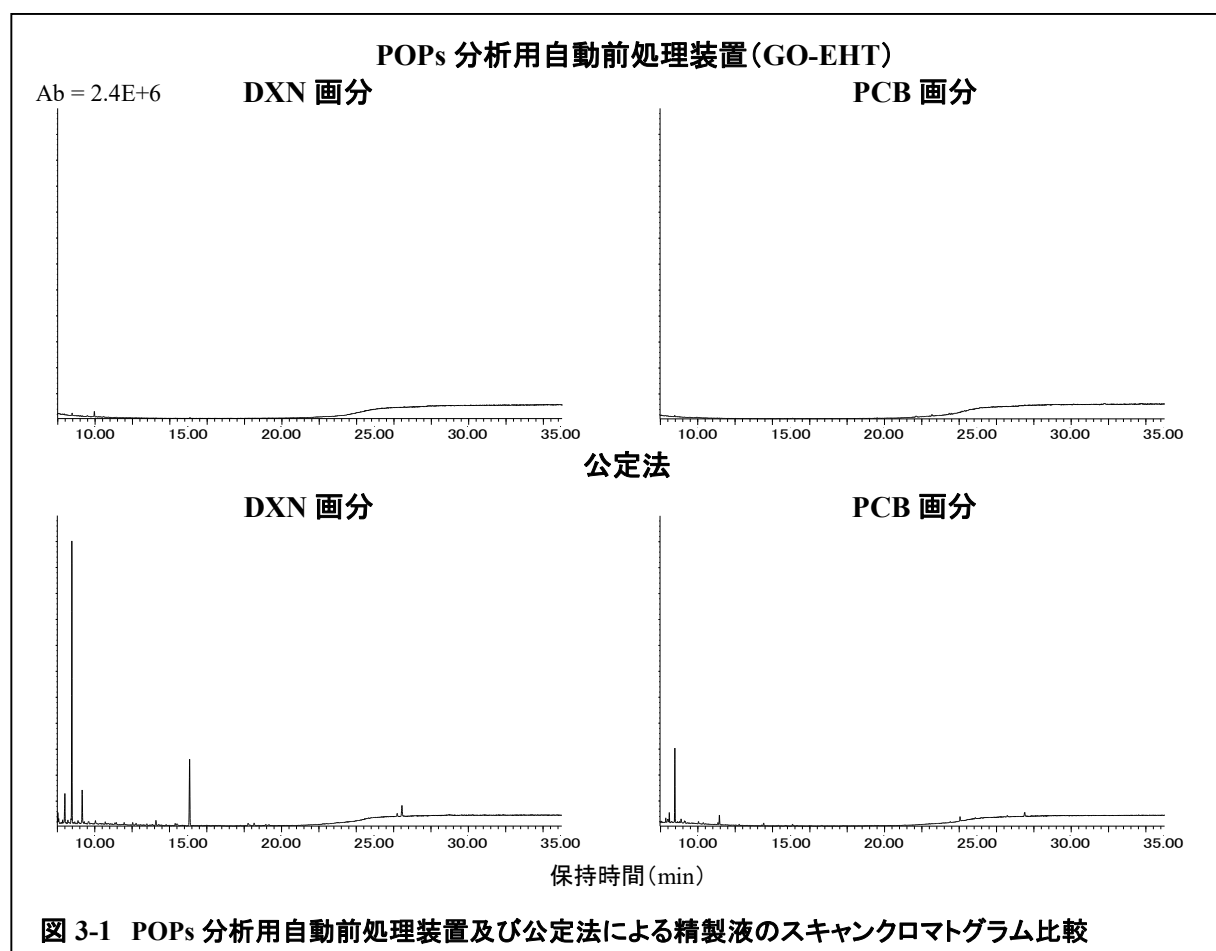
環境大気 A 採取地点の試料(精製効果)



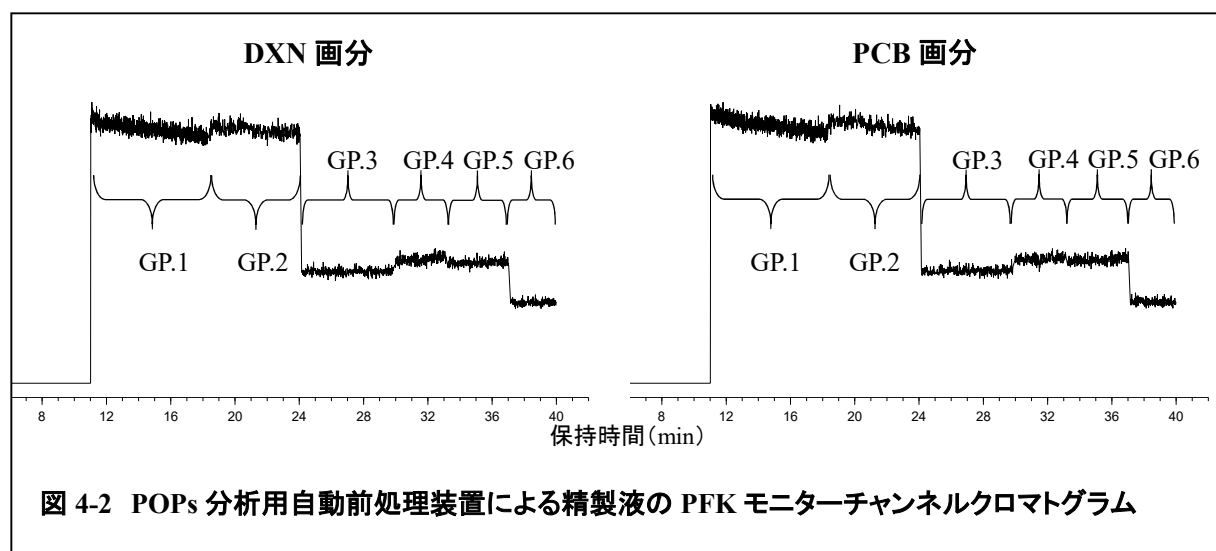
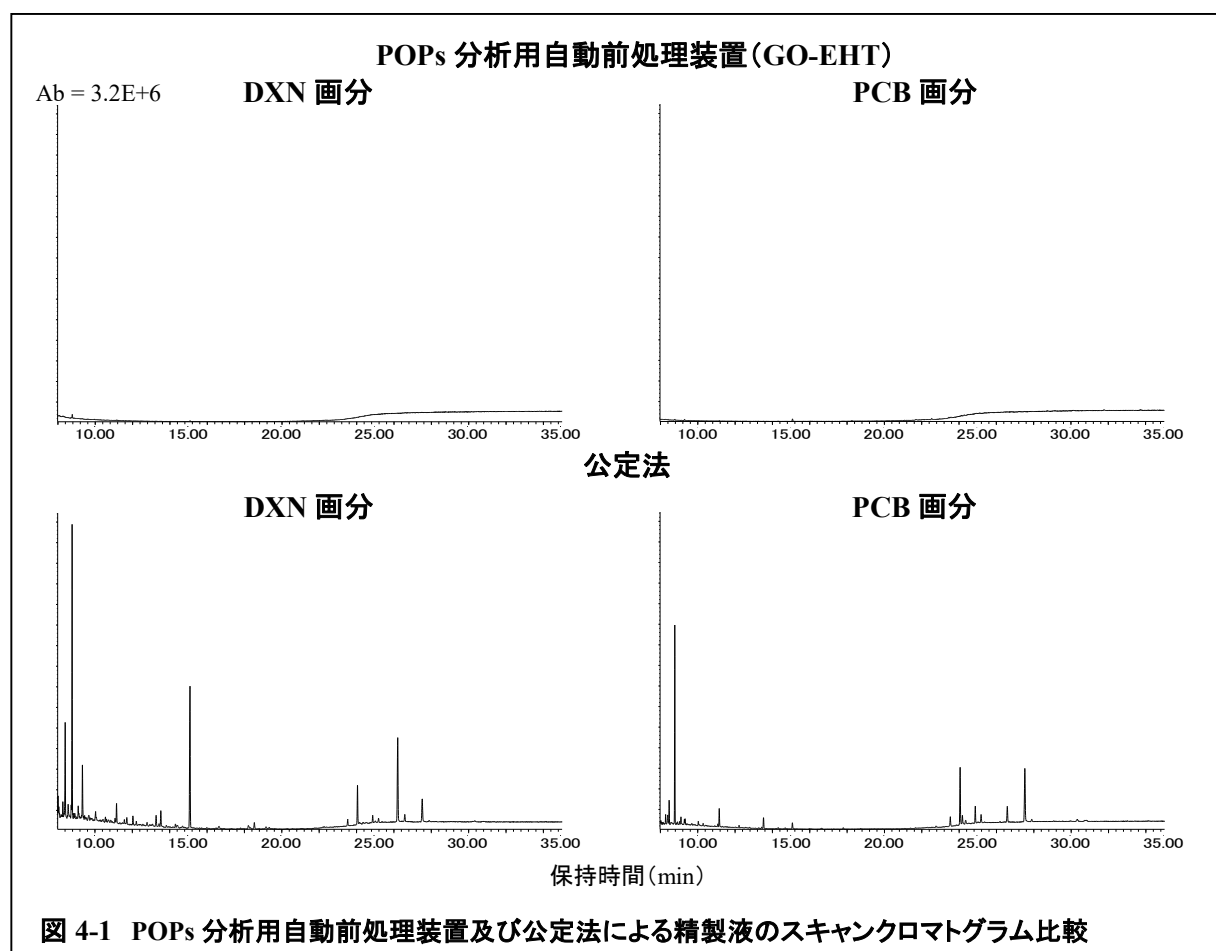
環境大気 B 採取地点の試料(精製効果)



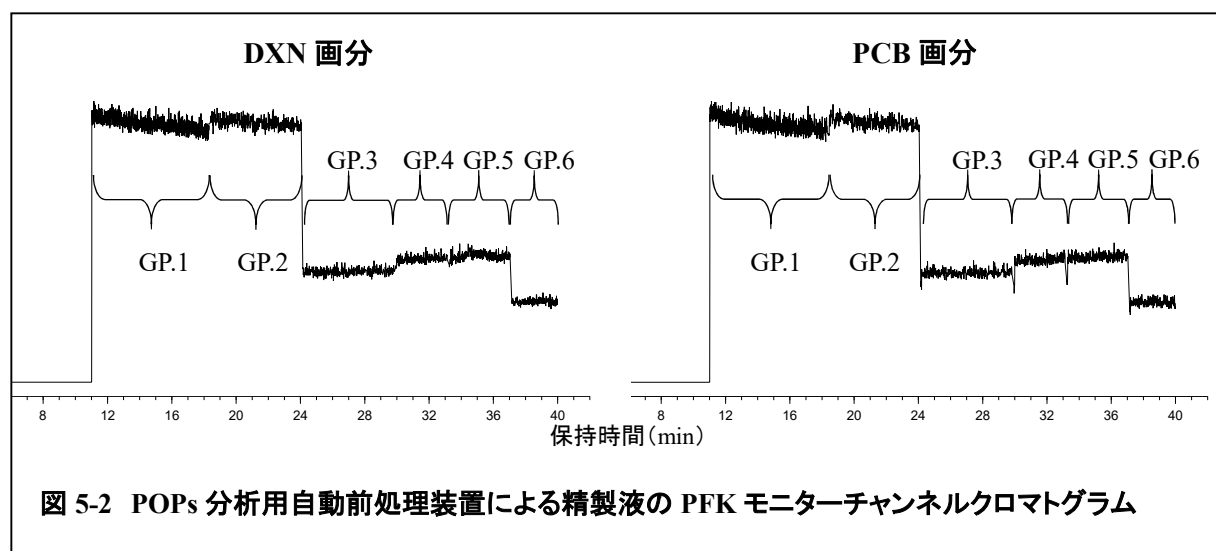
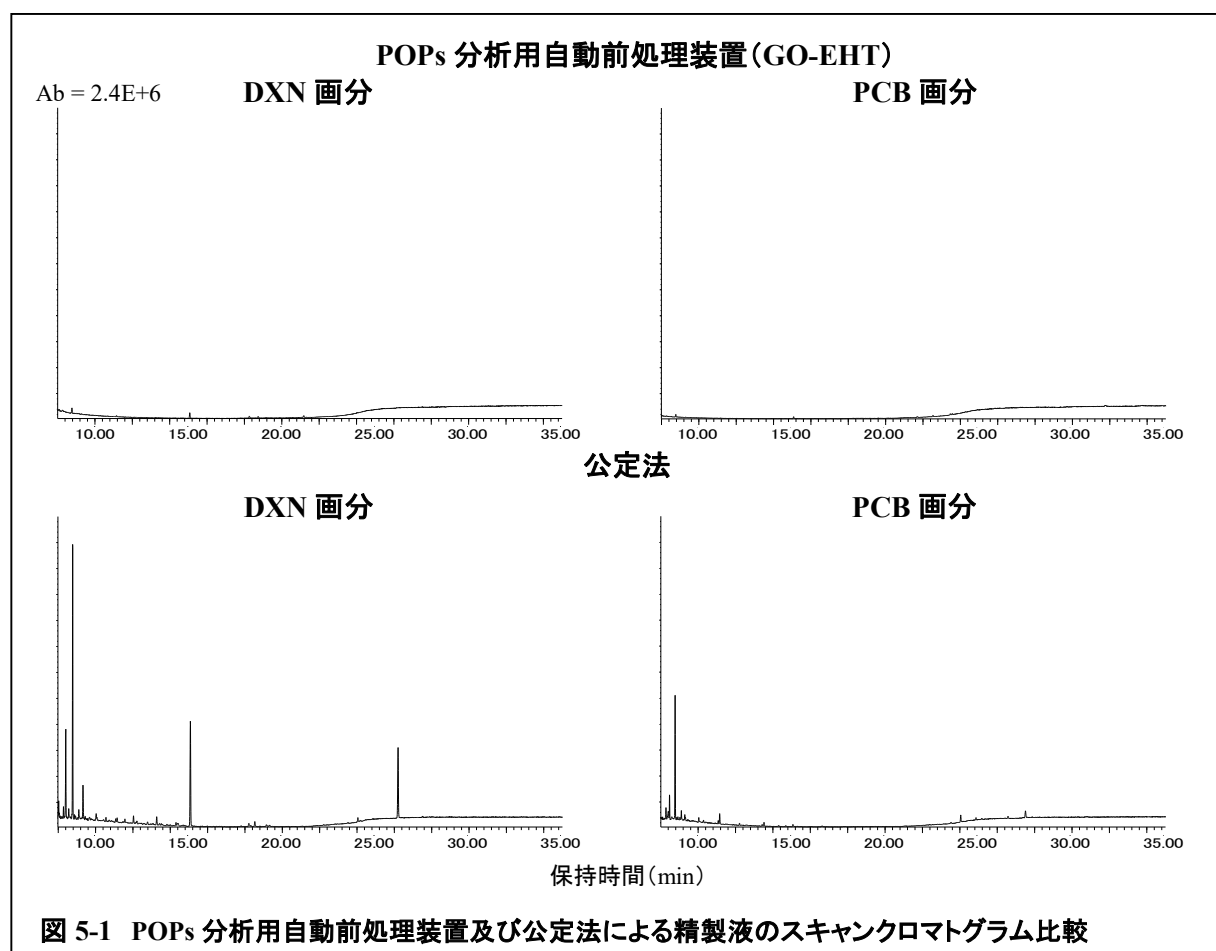
環境大気 C 採取地点の試料(精製効果)



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)



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>