

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 E2 における妥当性評価

## ～土壌試料～

## 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でき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<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 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

土壌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:<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- PCDD/DFs 17種、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- 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 $\mu$ 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 $\times$ 190mm 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 $\times$ 50mm 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 $\mu$ 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 $^{\circ}$ C (1 分保持) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/分 $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 2 $^{\circ}$ C/分 $\rightarrow$ 260 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/分 $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C (3.5 分保持)

注入口温度は、250 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C、イオン化電流 500 $\mu$ 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 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-013-01 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 土壌試料～

表-1 土壤 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 土壤 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 土壤 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

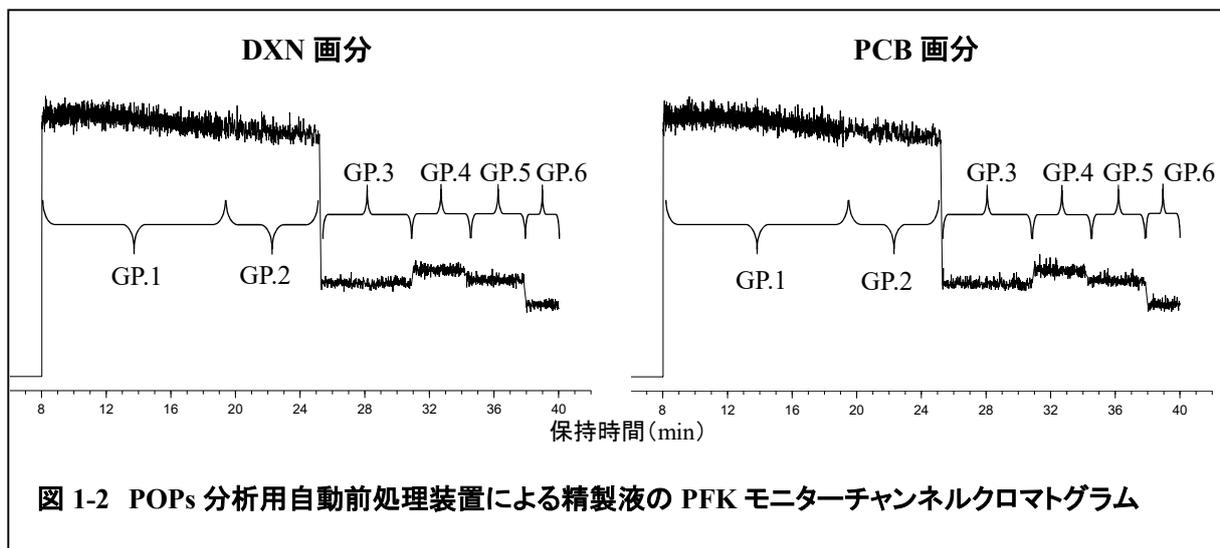
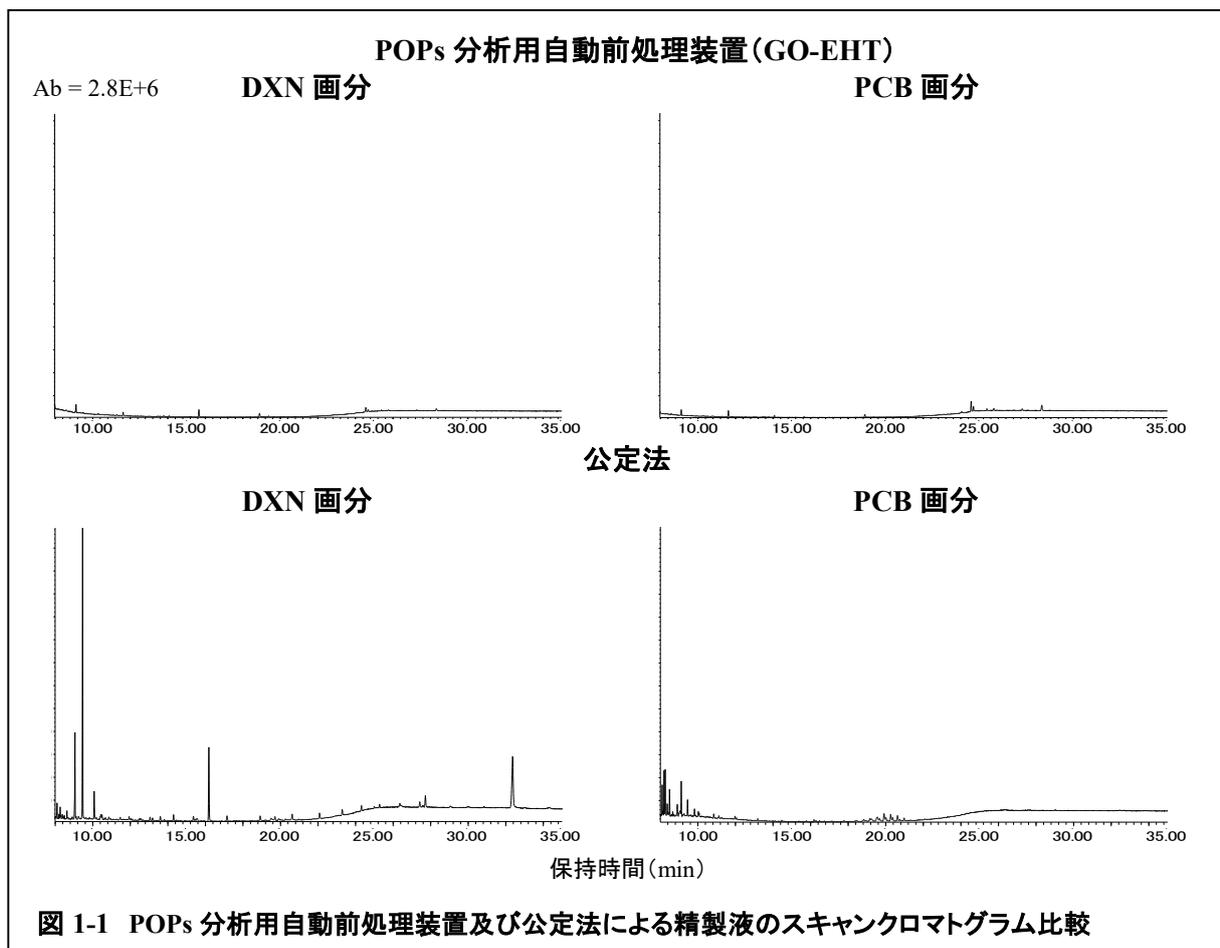
表-4 土壤 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

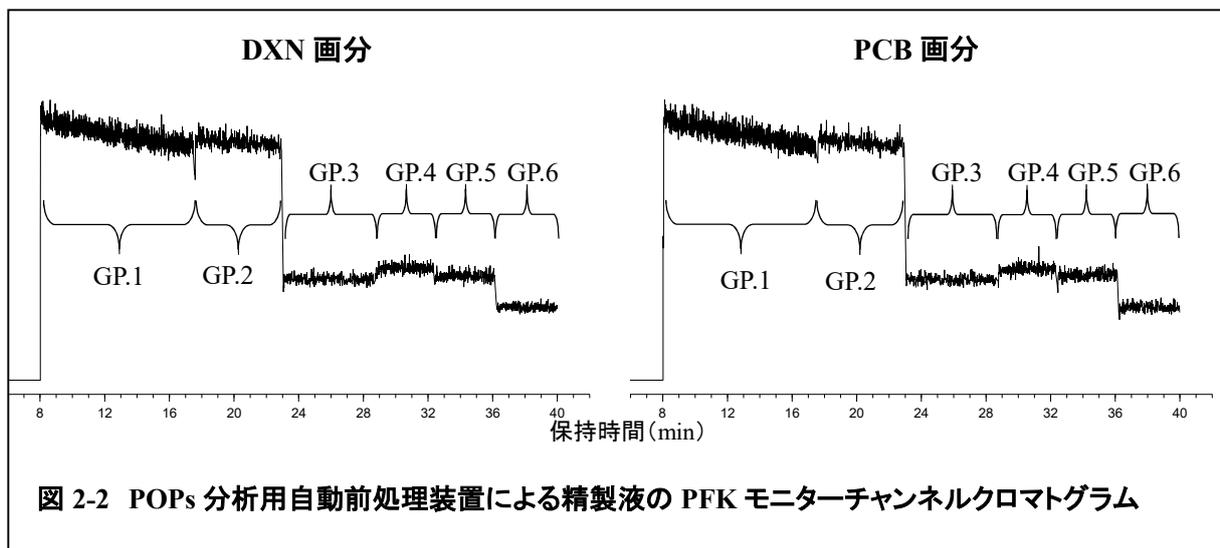
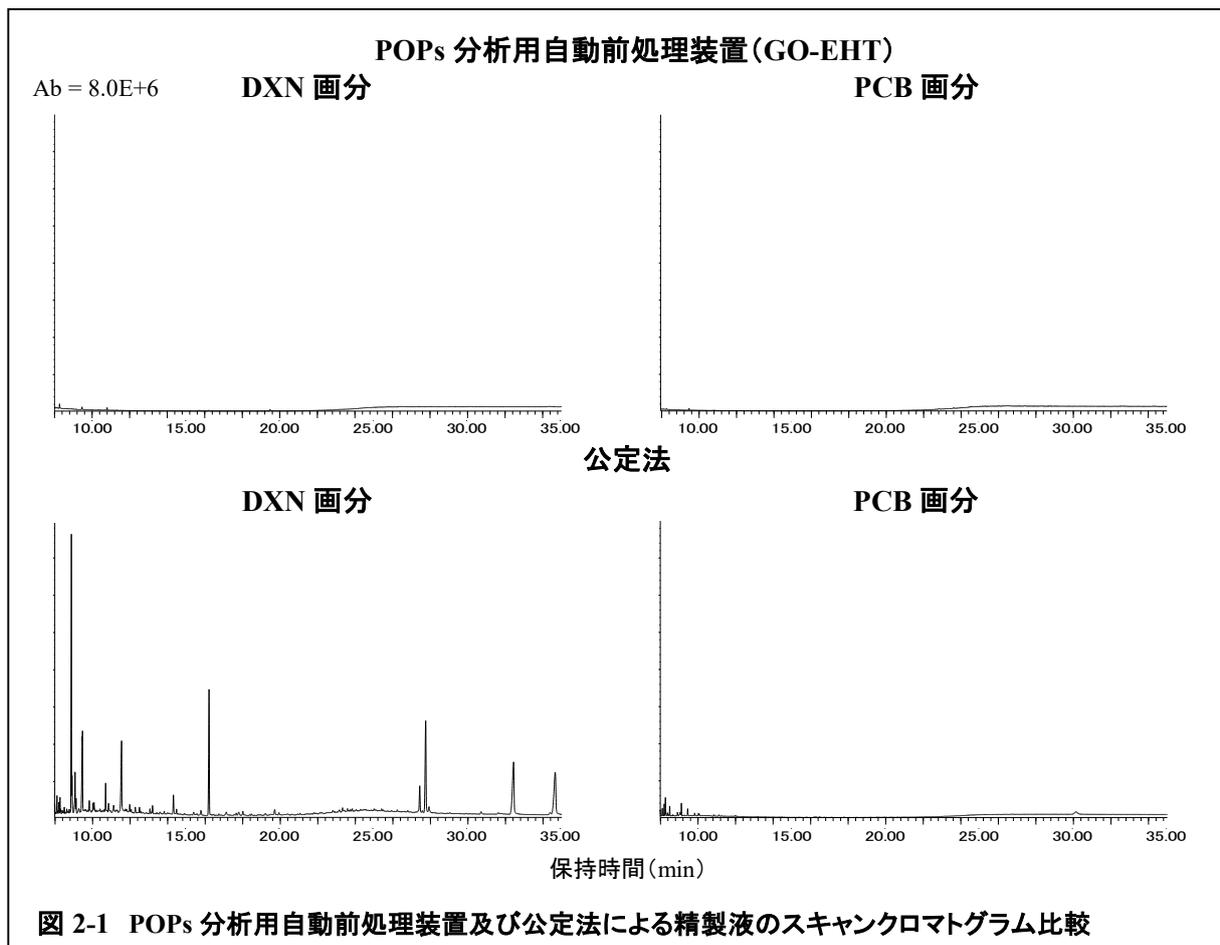
表-5 土壤 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

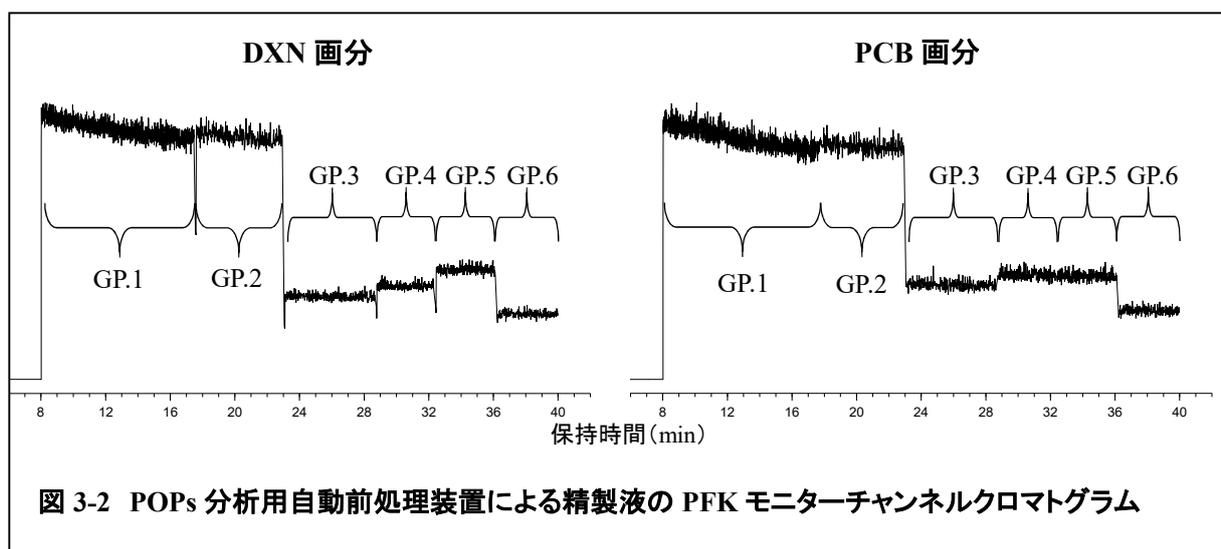
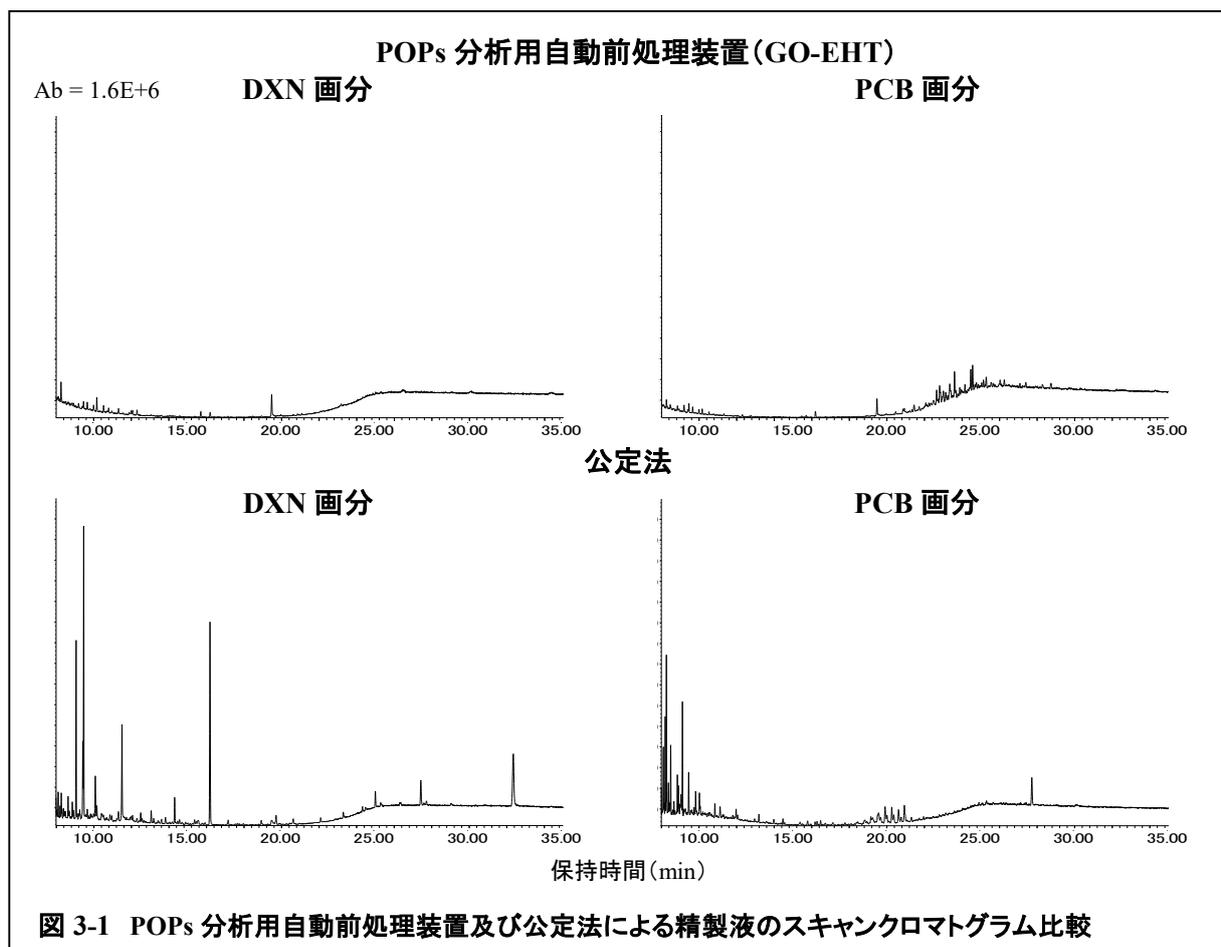
土壤 A 採取地点の試料(精製効果)



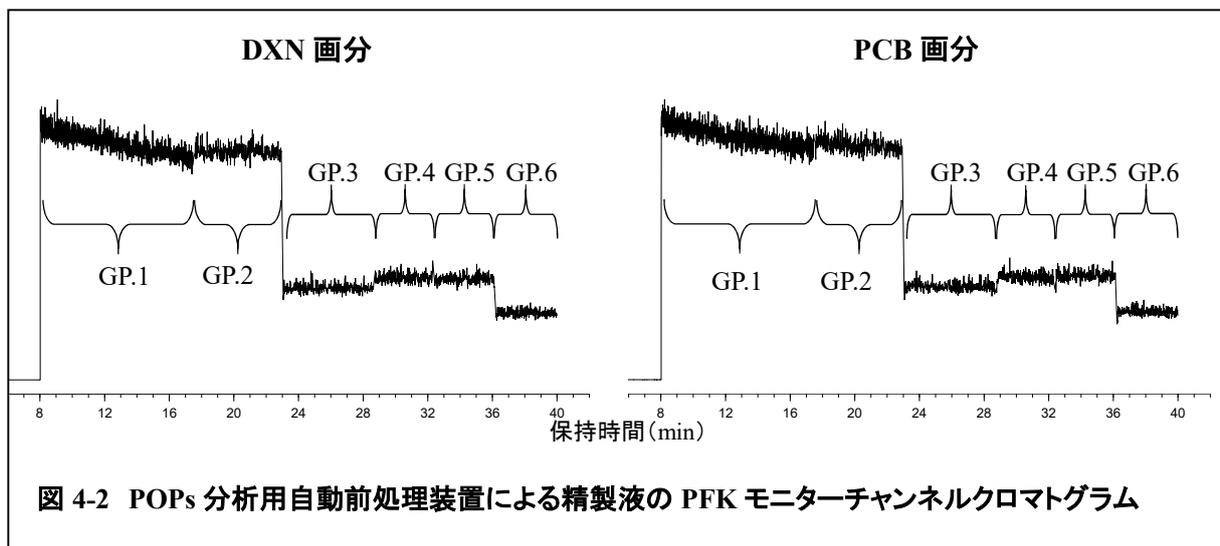
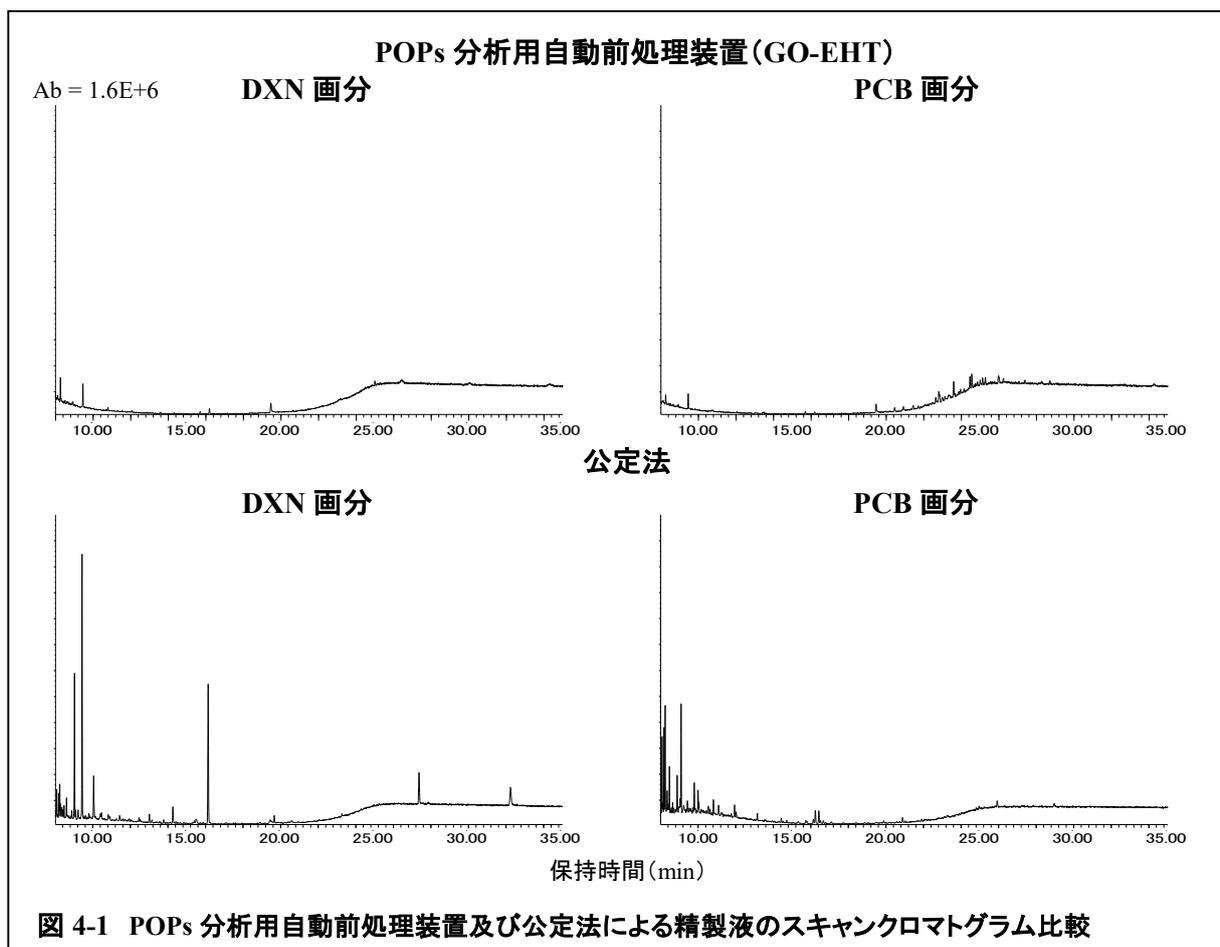
土壤 B 採取地点の試料(精製効果)



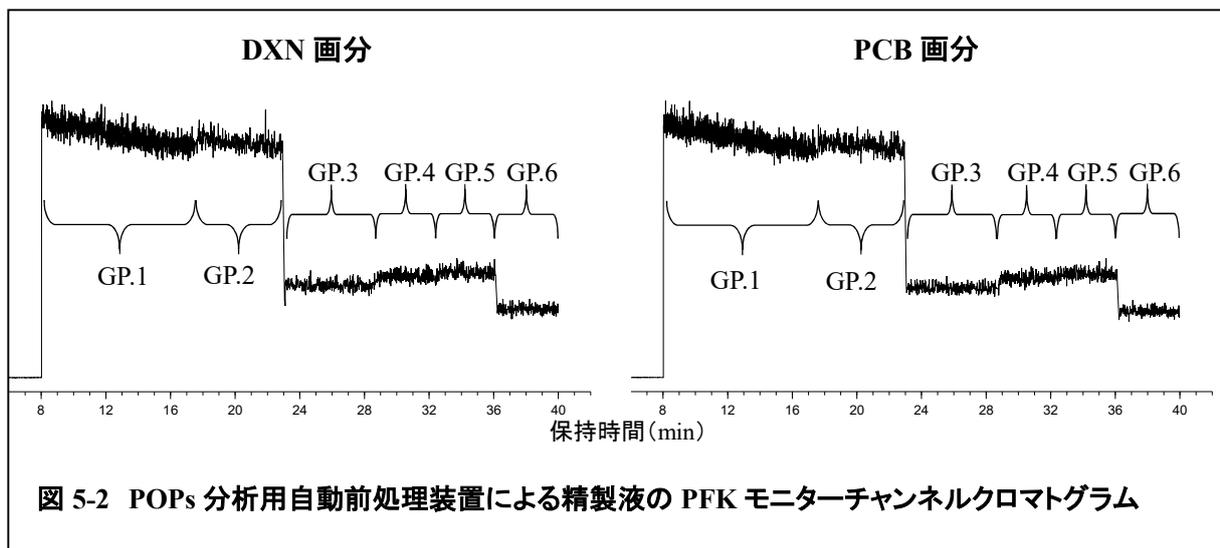
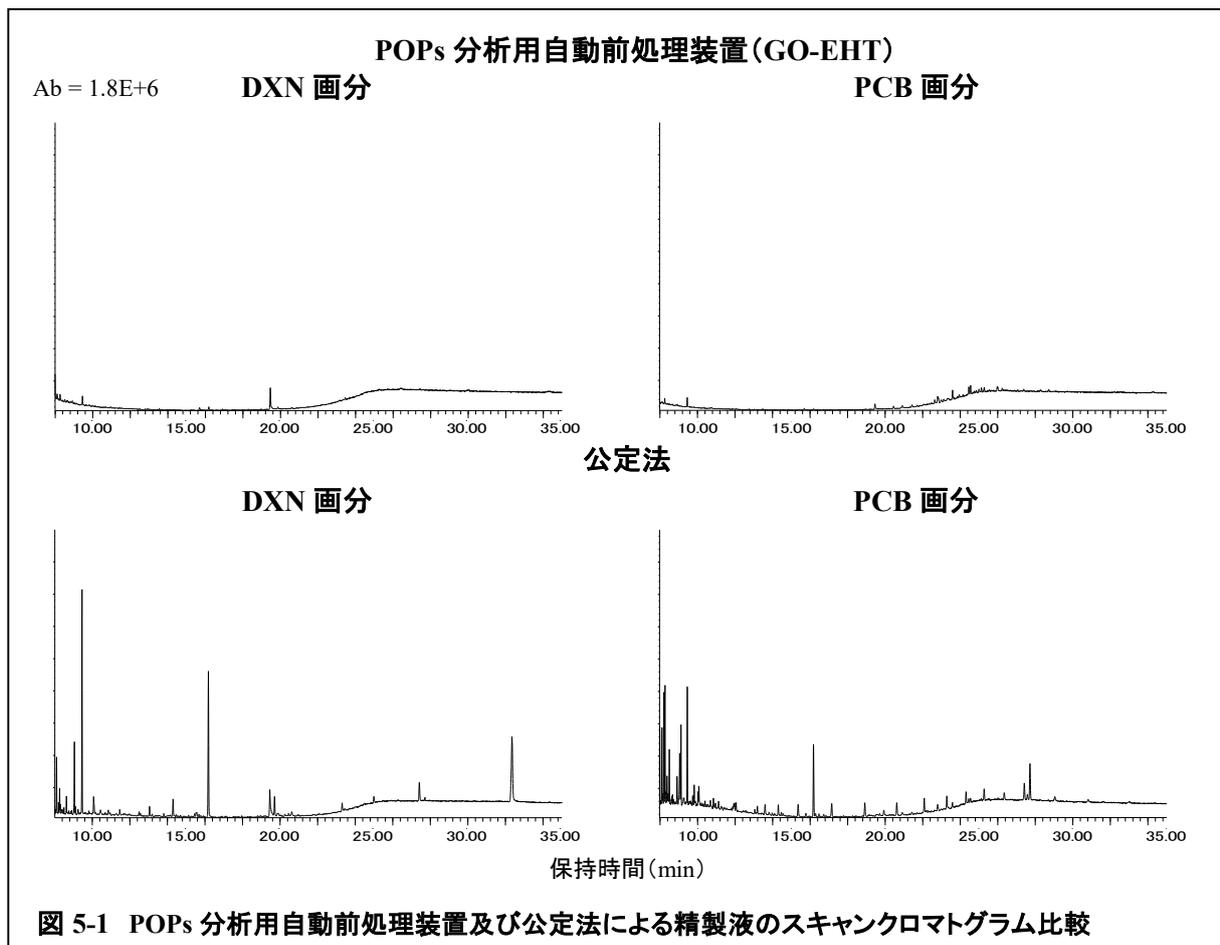
土壤 C 採取地点の試料(精製効果)



土壤 D 採取地点の試料(精製効果)



土壤 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>