

《ダイオフロック》 Q & A

2021年7月
三浦工業株式会社
三浦環境科学研究所

(1)―JIS― 公的な方法として使用できるのでしょうか？	
JIS K0312:2020	ダイオフロックは、JIS K0312:2020 の分散型固相吸着－凝集剤として記載されています。
適合性試験結果証明書 (メーカーズペック)	- ダイオフロックがこれらの抽出固相の条件を満足していることを証明しています。 - 証明書が必要な場合は、弊社にご請求いただくか、弊社ホームページからダウンロードしてください。 (参照)技術情報(TR-DFK-003: http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html)
計量証明書の発行	特定計量証明事業者の認定(MLAP)を取得し、計量証明書を発行することができます。
作業手順書(SOP)	- 試験方法を JIS K0312:2020 にし、作業手順書(SOP)を作成します。 - 抽出操作手順の詳細は、「ダイオフロック取扱説明書」の「取扱いの注意」、「ダイオフロック使用方法およびダイオキシ類抽出法の概要」、「ダイオキソフロック使用時の注意点」などを参考にして作成してください。
特定計量証明事業者の 認定(MLAP)を取得	- 試験方法を JIS K0312:2020として申請、取得してください。 - 既に取得済みの場合は、試験方法を JIS K0312:2020 に変更し、変更届を認定機関に提出してください。
弊社の例	試験方法を JIS K0312:2020 として、特定計量証明事業者の認定(MLAP)を更新しました。 (認定番号: N-0131-01)
(2)―保管― 保管方法はどのようにすればよい？	
保管	ダイオフロックは高温、多湿、光を避けて保管します。
保管方法	高温、多湿、光を避けてデシケーター内(温度:10～25℃, 湿度:25%以下)保管してください。
使用期限	箱に記載しています。
開封後	- ダイオフロックは、開栓した時点でお客様の責任において管理いただく必要があります。 - ダイオフロックへのほこりや汚れ等の付着を避け、すみやかにご使用ください。 - 開栓後直ちに使用しない場合、性能が発揮できない恐れがあります。
(3)―メリット― 他の方法との比較は？	
ダイオフロックの特徴	ダイオフロックは高効率、高精度の分析を実現します。
JIS規定の抽出用固相	ダイオフロックは、JIS K0312:2020 の分散型固相吸着－凝集剤として記載されています。
高い回収率	内標準物質の高い回収率を達成しています。
抽出・分析の効率化	- 準備、抽出などの操作の簡便化、迅速化を実現します。 - 使用溶媒量を大幅に削減します。
分析精度の向上	ダイオフロックはブランクフリーを保証します。(5Lの試料水にダイオフロック1本を使用した場合) 環境水用: 0.01 pg-TEQ未満/L 排水用: 0.04 pg-TEQ未満/L
(4)―ブランク― ブランク管理はどのようにするのか？	
ブランク	ダイオフロックはブランクフリーを保証します。
ダイオフロックの ブランクデータ	- ロットごとに抜き取り検査を行い、性能試験証明書を作成しております。 - 弊社HPに性能試験証明書を掲載しておりますので、商品箱に記載してあるロット番号を確認いただき、ダウンロードして下さい。 (http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/examination.html) ※製品出荷より約半年分をHPに掲載しております。それ以前の性能試験証明書が必要な場合は弊社までお問い合わせください。

(5)―使用方法― ダイオフロックの使用方法は？

試料水	・環境基準適用の試料水にはダイオフロック(環境水用)を、排水基準適用の試料水にはダイオフロック(排水用)を使用します。 ・試料水のpHが6～9の範囲にある水試料に適用し、pHが6～9の範囲外であった場合には予め調整します。 (参照)技術情報(TR-DFK-001:http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html) ・ダイオフロック1本当たり適用できる試料水量は5Lまでです。
pHが低い場合	・pHが6以下の場合フロックが生成されにくくなり、ダイオキシン類の回収率低下を招くことがあります。 ・ダイオキシン類を含まないアルカリ試薬(炭酸ナトリウム粉末、希水酸化ナトリウム溶液など)を使用し、pHを6～9に調整してください。
pHが高い場合	・pHが9以上の場合フロックが生成されやすくなり、溶存しているダイオキシン類を捕集できず回収率低下を招くことがあります。 ・ダイオキシン類を含まない酸試薬(希硫酸、希塩酸など)を使用し、pHを6～9に調整してください。
試料水の温度	・試料水の温度が低いとフロックが生成されにくいので、冷蔵保存していた試料は、室温に戻してから操作を行ってください。
ダイオフロックの使用量	・試料水5Lまでにつき1本のダイオフロックを使用します。 ・排水基準(排水用)または環境基準(環境水用)を満足している通常の試料水であれば、5Lに対してダイオフロック1本で大丈夫なように設計しています。
ダイオフロックの凝集性能	・0.5 μmのガラス繊維ろ紙でろ過したろ液をODSに通したときに目詰まりを引き起こすような物質(微小な懸濁物質、溶存有機物、コロイド等)を効率的に捕集できるように凝集法を用いています。 ・ダイオフロックの凝集性能(カタログスペック)は、濁度500の水では処理後の濁度が5未満に、濁度4500の水では濁度40未満となります。
特殊試料の場合	・工程水、下水流入水のような特殊な試料に関しては従来法との比較や回収率確認等の妥当性確認が必要です。 ・排水、溶出試験(底質、土壌)、下水流入水の検討結果は、「水中ダイオキシン類捕集剤(ダイオフロック®)の捕集条件の検討」(第15回環境化学討論会講演要旨集、2006)に発表しています。 (参照)技術情報(TR-DFK-P06:http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html)
クリーンアップスパイク	・クリーンアップスパイクを予め添加します。
クリーンアップスパイク用内標準物質	・抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、ダイオキシン類を定量するための基準とするために添加する内標準物質です。 ・アセトン溶液で添加します。
クリーンアップスパイクの添加方法	・ダイオフロックの添加前の試料に、クリーンアップスパイクを一定量添加します。 ・試料を複数の試料容器に採取した場合は、各容器に濃度がほぼ均一となるように内標準物質を加え、合計した添加量を記録します。
(弊社の例)	・クリーンアップスパイク添加量40 μL (4～7塩化物:400 μg, 8塩化物:800 μg)を複数の試料瓶(ガロン瓶)にほぼ均等になるように添加しています。
ダイオフロックの添加	・ダイオフロックを試料水に添加します。
ダイオフロックの準備	・試料水5Lまでにつき1本のダイオフロックを準備します。
ダイオフロックの添加	・ダイオフロックを開封し、ヘキサン洗浄水をラベル上部付近まで注入します。 ・キャップをして数秒間強く振り混ぜた後、試料水にダイオフロックを添加します。 ・ビンに残ったダイオフロックをヘキサン洗浄水で洗いこみます。
試料水の攪拌(1回目)	・ダイオフロックを試料水全体に拡散させるように穏やかに攪拌します。 ・添加直後の振とうは強振しないで、ダイオフロックが全体に拡散する程度にしてください。 ・ダイオフロック添加直後に試料容器を強振すると、フロック生成速度が速くなりすぎ、溶存しているダイオキシン類を十分に捕集できない可能性があります。 ・pHが6～9の範囲になるように調整します。
静置	・50分以上静置し、フロックを生成させ、沈降させます。 ・静置時間が50分以下の場合、フロックの生成が不十分となり回収率が低下する可能性があります。 ・水質により、静置時間が50分より長く必要とするものもあります。
試料水の攪拌、静置(2回目)	・静置後フロックの生成を促す為、数秒間強く攪拌し、10分以上静置します。 ・フロック生成を促す為の強振は縦や横に振るのではなく、試料水が回転するように振ることで大きなフロックが生成されやすくなります。

ろ過	・デカンテーションによりろ過をしてフロックを捕集する。
フロックの捕集	・保留粒子径0.5 μm程度のガラス繊維ろ紙を用い、デカンテーションによってろ過を行い、ろ紙上にフロックを捕集します。 ・ろ過速度に制限はありません。 ・ダイオフロック1本に対して、ϕ90mm以上のガラス繊維ろ紙を1枚以上使用してろ過します。 (注) ガラス繊維ろ紙1枚に対して多くのフロックを捕集したり、フロックを一箇所に集中して捕集したり、小径のろ紙に捕集すると吸着剤として添加している活性炭の密度が高くなり、ソックスレー抽出時に回収率低下を招くことがあります。
ろ過装置	・弊社では効率よくろ過捕集するため、ろ過装置に次のものを使用しています。 吸引ポンプ:ダイヤフラムポンプ(到達真空度:約10hPa) ロート:ブフナーロート(ϕ90mmろ紙用)
(6)―抽出― ダイオキシン類抽出方法は？	
抽出	・捕集したフロックからダイオキシン類を抽出します。
捕集したフロックの乾燥	・ろ紙上に捕集したフロックを風乾します。 ・乾燥が不十分な場合は抽出率が低下するなど、抽出率が不安定になる恐れがあります。 ・乾燥時の二次汚染に注意してください。 ・水分が残っている場合にはディーンスターク形ソックスレーを使用してください。 ・土壌粒子を大量に含む試料水では、乾燥させすぎることによって土壌粒子に覆われたダイオキシン類の抽出効率が低下することがあるため、完全に乾燥させるのではなく、水分をある程度含む状態でディーンスターク形ソックスレーを使用して抽出を行うことを推奨します。 (参考)技術情報(TR-DFK-005: http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html)
ソックスレー抽出	・トルエン溶媒を用いてソックスレー抽出(16時間以上)を行います。 ・ソックスレー抽出時に500 mlのソックスレー1本あたり、ダイオフロック排水用で3本(～15L分)まで、ダイオフロック環境水用で10本(～50L分)まで同時に抽出可能です。それ以上の本数の抽出を行う場合にはソックスレー抽出器を複数ご使用ください。 (参照)技術情報(TR-DFK-002: http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html) 注意:本数は目安です。ソックスレー抽出器の形状等により少なくなる場合もあります。
試料容器洗浄	・試料容器内壁をトルエンまたはジクロロメタンにて洗浄し、脱水後抽出液に合わせます。
粗抽出液	・濃縮、定容し粗抽出液を得ます。
(7)―小容量処理―	
ガロン瓶で処理したい	・採水容器にガロン瓶を使用しているが、捕集・抽出処理はどのようにすればよいですか。
ダイオフロックの添加量	・試料水5Lまでにつき1本のダイオフロック、つまり試料水3Lには1本添加してください。 ・フロックの捕集、ソックスレー抽出などの注意点は通常の使用方法和同様です。
薬剤の小分け使用	・ダイオフロック1本中の薬剤を複数に分取して使用してもよいですか。
ダイオフロックの薬剤成分	・ダイオフロックは吸着固相、凝集剤、沈降助剤など粒子径、比重の異なる複数の薬剤の混合物です。 ・薬剤を均一に分取することが困難ですので、試料水5Lまでにつき1本のダイオフロック全量を添加してください。
(8)―実際の分析事例― 分析時に疑問がありましたらご相談ください。(弊社技術にて原因調査いたします。)	
凝集しない	・凝集剤にPACを使用していますので、水質によっては凝集しないことがあります。
海水	・海水中のナトリウムイオンの影響によるものと考えられ、凝集してもフロックが大きく成長しないため、沈降しません。 ・海水試料については、ダイオキシン類の回収が十分にあり、分析には支障がないことを確認した例があります。結果は、「固相吸着および凝集を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発」(環境化学 Vol.15, No.4, pp.783-793, 2005)に発表しています。 ・溶出試験において海域の底質試料では凝集しない可能性があります。 (参照)技術情報(TR-DFK-P05: http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html)
pH 緩衝能の小さい試料水	・地下水などの溶存物質の少なく、pH 緩衝能の小さい試料水では、ダイオフロック添加後のpH が低下し凝集剤の作用範囲を超え、フロックの形成が進まなくなることがあります。 ・ダイオフロックを使用した時に起こる凝集不良の改善方法として炭酸ナトリウム水溶液を適量添加する方法が有効です。 (参照)技術情報(TR-DFK-001: http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html)
でんぷん等を含む水	・でんぷん等の中性の物質やプラスにチャージした物質はフロックに取り込まれません。

分析時の失敗	・ 分析時に最も注意しなければならない失敗例です。
ガラス繊維ろ紙に捕集したフロックの水分除去不足	・ 【結果】クリーンアップスパイクの回収率が低下します。 ・ 【状況】クリーンアップスパイクの回収率を同族体ごとに見た場合、特に高塩素化合物の低下率が顕著になりました。 ・ 【原因】抽出操作前のガラス繊維ろ紙に捕集したフロックの水分除去が不完全であったことが原因と思われます。 ・ 【対策】(6)―抽出―を参照し、以下の点に注意して水分除去を行ってください。 ・ ガラス繊維ろ紙に捕集したフロックは、風乾又は40～50℃で数時間穏やかに加熱乾燥し、水分除去を行うこと ・ 乾燥時の二次汚染に注意すること ・ 水分が残っている場合にはディーンスターク形ソックスレーを使用すること (参照)技術情報(TR-DFK-005: http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html)
活性炭密度が高くなることによる抽出効率低下	・ 【結果】クリーンアップスパイクの回収率が低下します。 ・ 【状況】クリーンアップスパイクの回収率を同族体ごとに見た場合、特に高塩素化合物の低下率が顕著になりました。 ・ 【原因】ガラス繊維ろ紙1枚に対して多くのフロックを捕集したり、フロックを一箇所に集中して捕集したり、小径のろ紙に捕集し、活性炭密度が高くなったことが原因です。 ・ 【対策】(5)―使用方法― (7)―大容量処理―を参照し、使用方法を守ってください。 ・ ダイオフロック1本に対して、φ90mm以上のガラス繊維ろ紙を1枚以上使用してろ過すること ・ ソックスレー抽出の際、500 mlのソックスレー1本あたりの同時抽出可能なダイオフロック本数(排水用で3本(～15L分)まで、環境水用で10本(～50L分)まで)以内とし、それ以上の本数を抽出する場合にはソックスレー抽出器を複数使用すること (参照)技術情報(TR-DFK-002: http://www.miuraz.co.jp/e_science/doc/index.html) 注意: 本数は目安です。ソックスレー抽出器の形状等により少なくなる場合もあります。
SS分が多い場合 (試料ビンの底に積もるぐらいの量)	・ 【結果】吸引ろ過速度が遅くなります。また、クリーンアップスパイクの回収率が低下する場合もあります。 ・ 【状況】吸引ろ過速度が遅くなり、ろ過に時間がかかります。また、クリーンアップスパイクの回収率が全体的に低くなる場合があります。 ・ 【原因】ダイオフロックの吸着能力以上のSS分、有機溶存態が試料中にあると、ダイオキシン類を十分に捕集できなくなることが原因です。 ・ 【対策】ダイオフロックを投入する前に、事前にろ過を行いある程度SS分を取り除いた後、ろ液にダイオフロックを投入し、通常処理を行ってください。