

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

2022/2/1

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

～排水試料～

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

排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 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-010-01 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 排水試料～

表-1 排水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 排水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 排水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

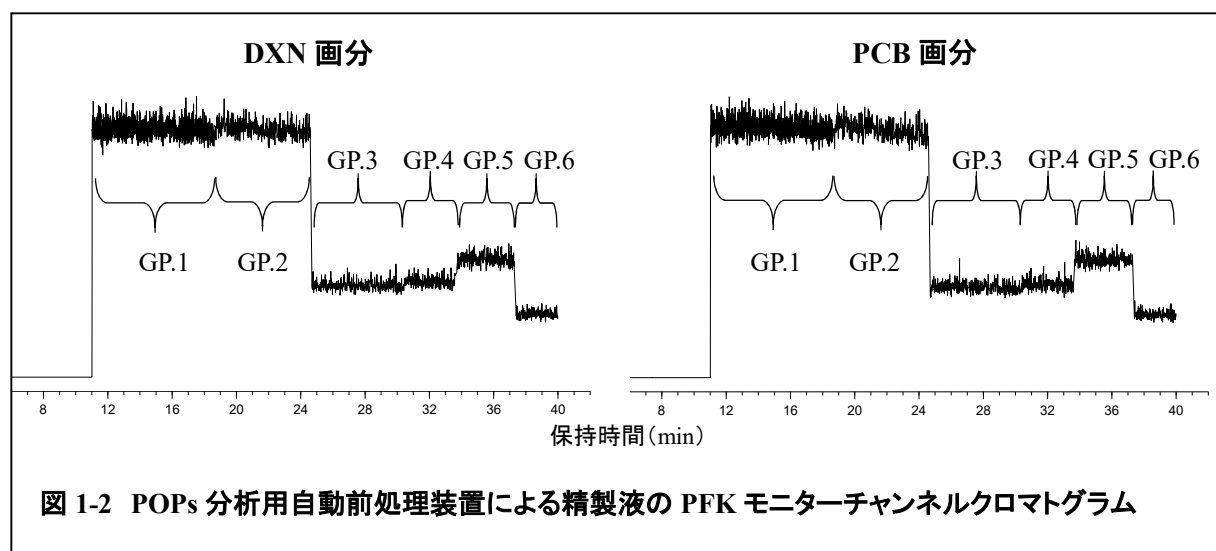
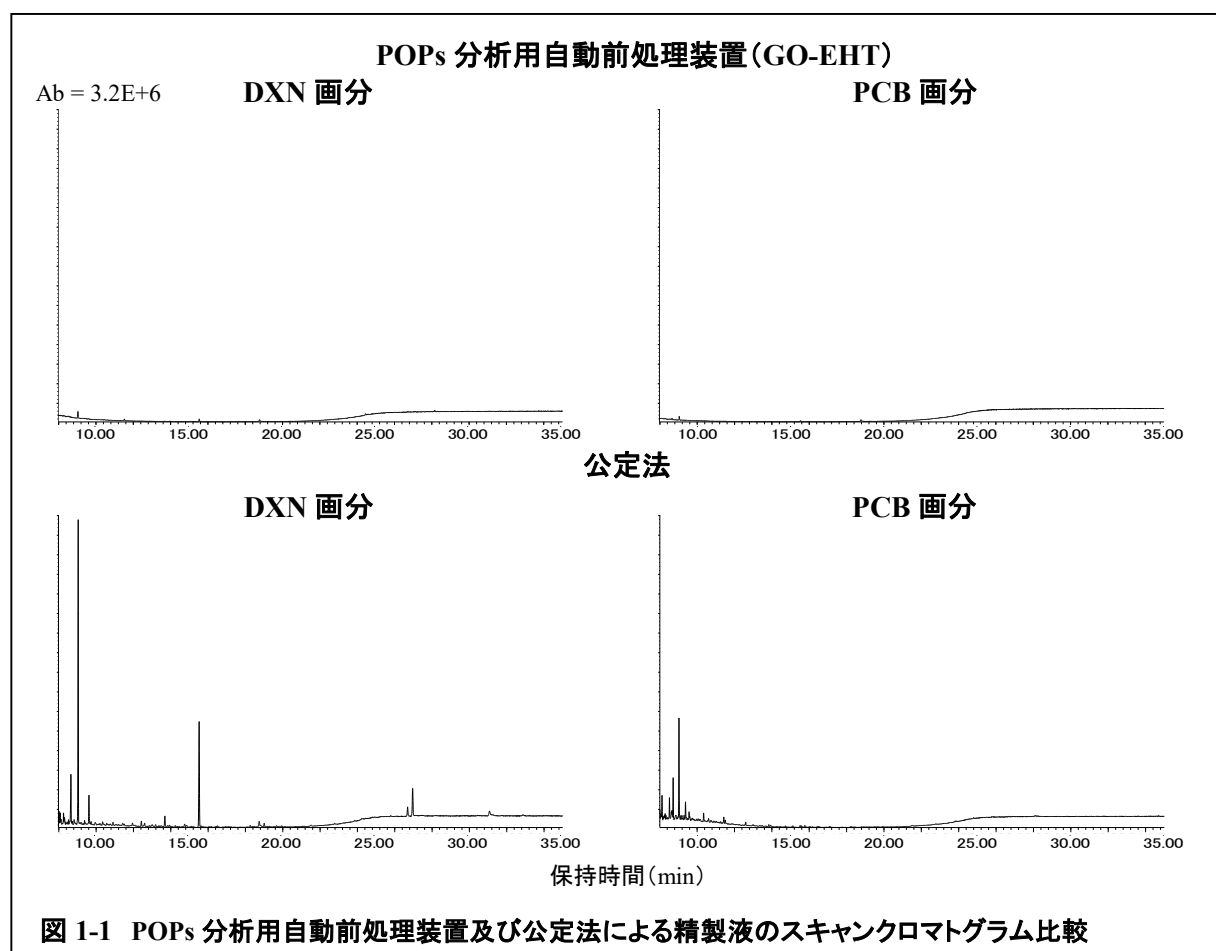
表-4 排水 D 地点における繰返し試験結果(回収率%)

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

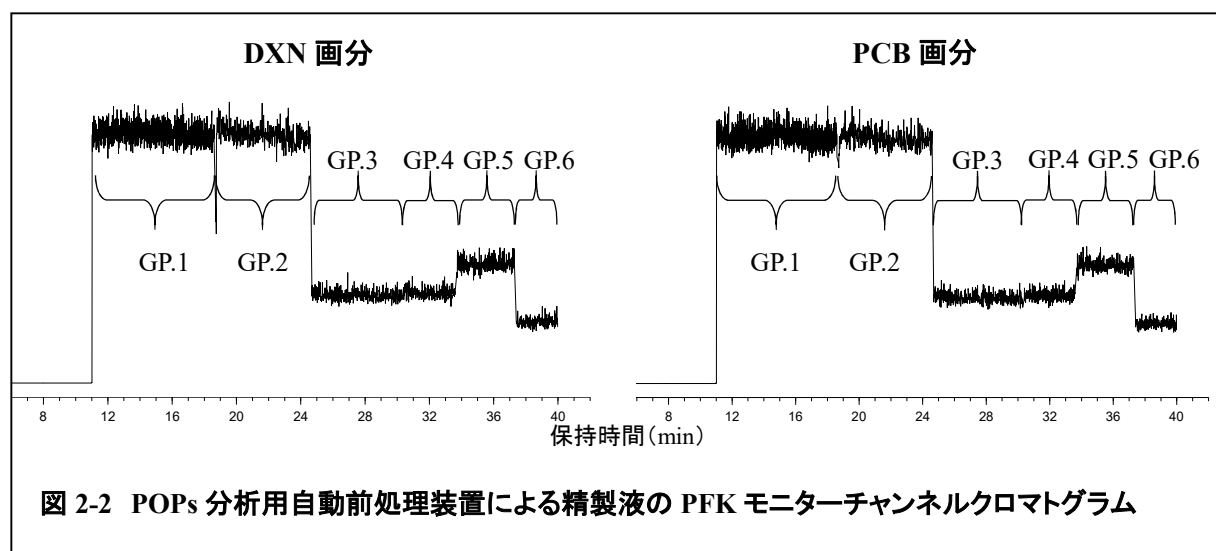
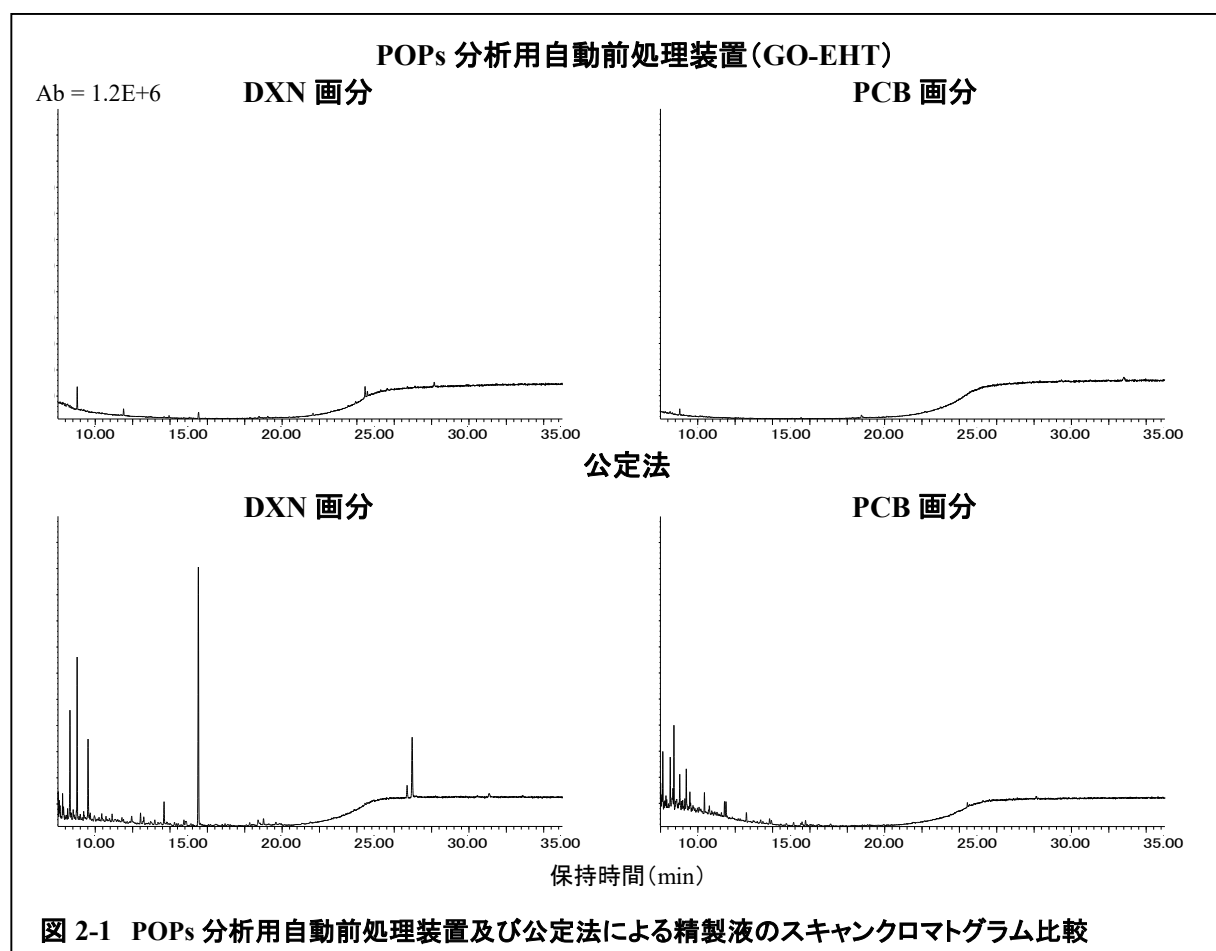
表-5 排水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

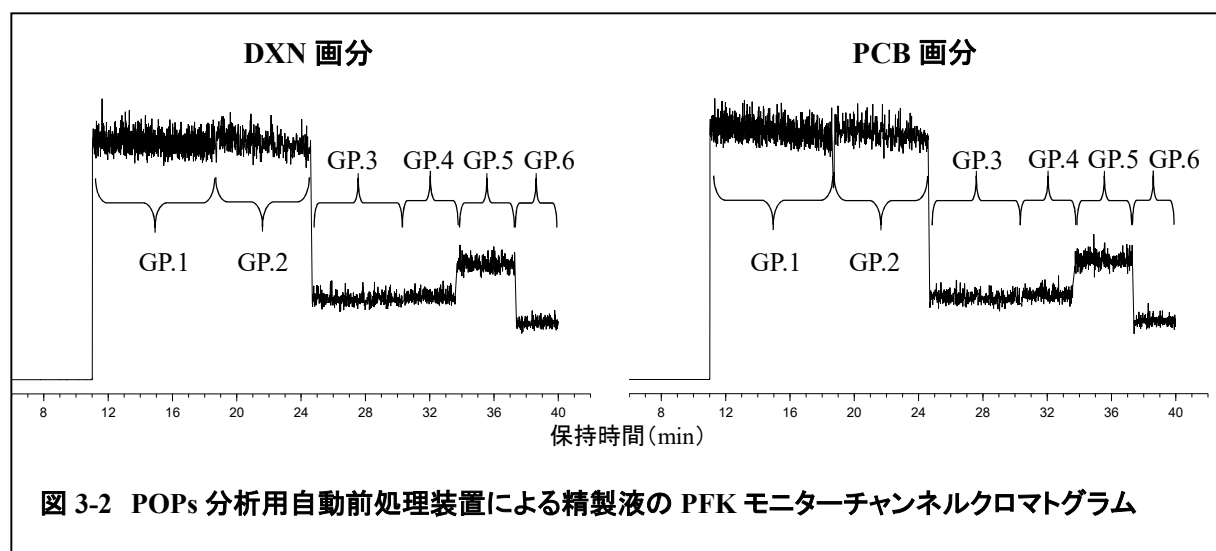
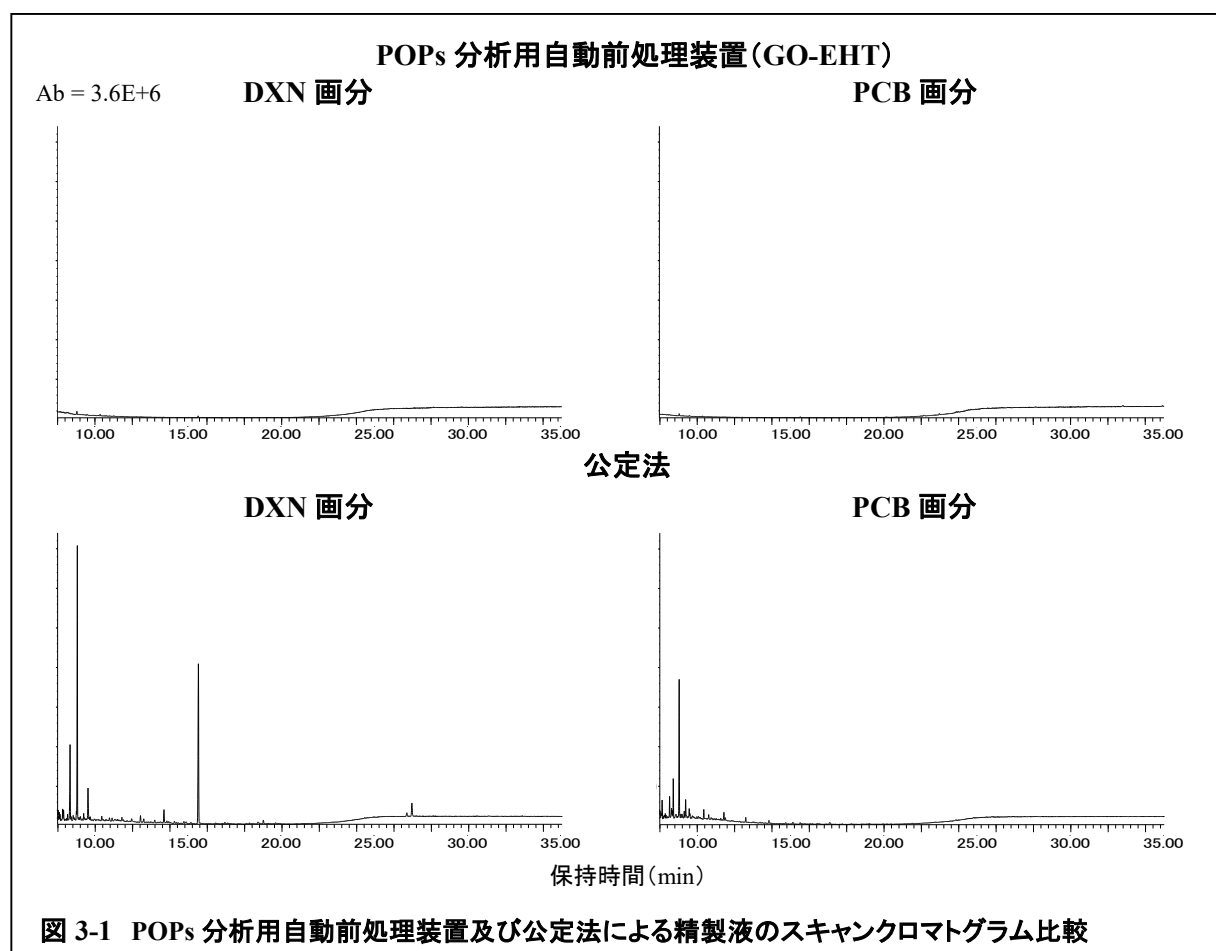
排水 A 採取地点の試料(精製効果)



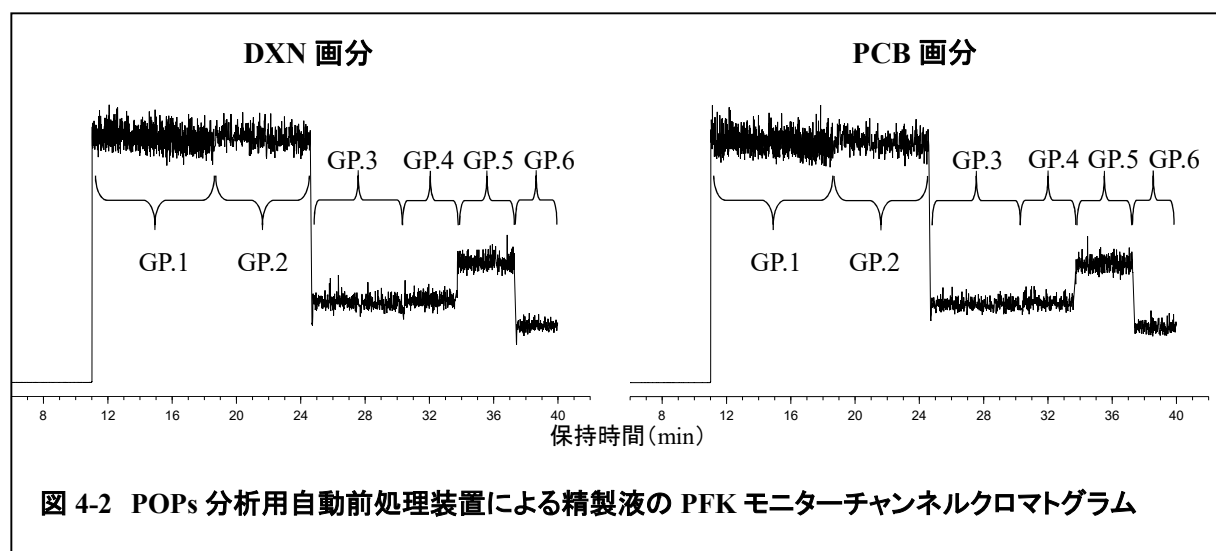
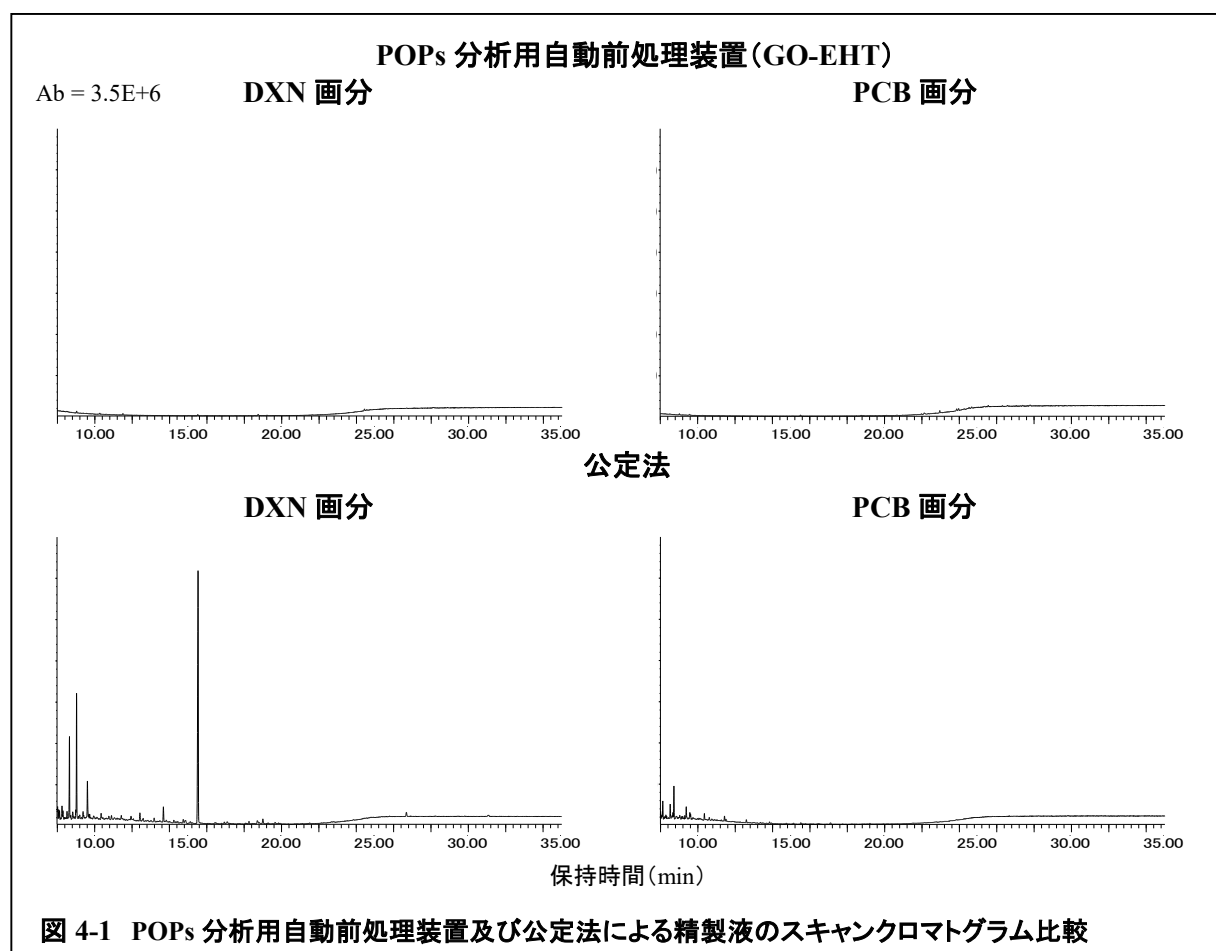
排水 B 採取地点の試料(精製効果)



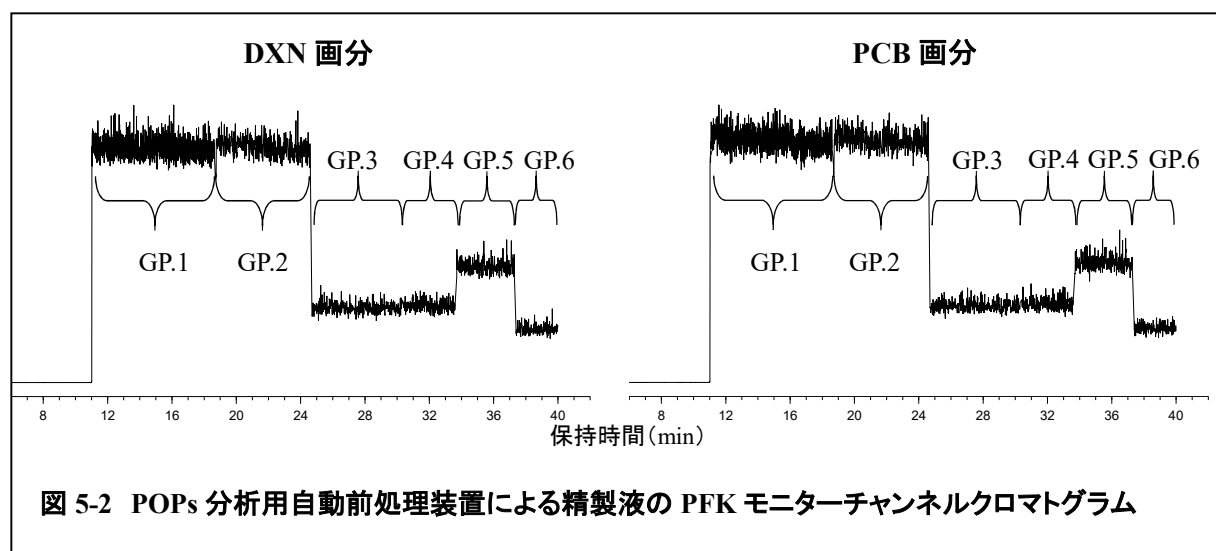
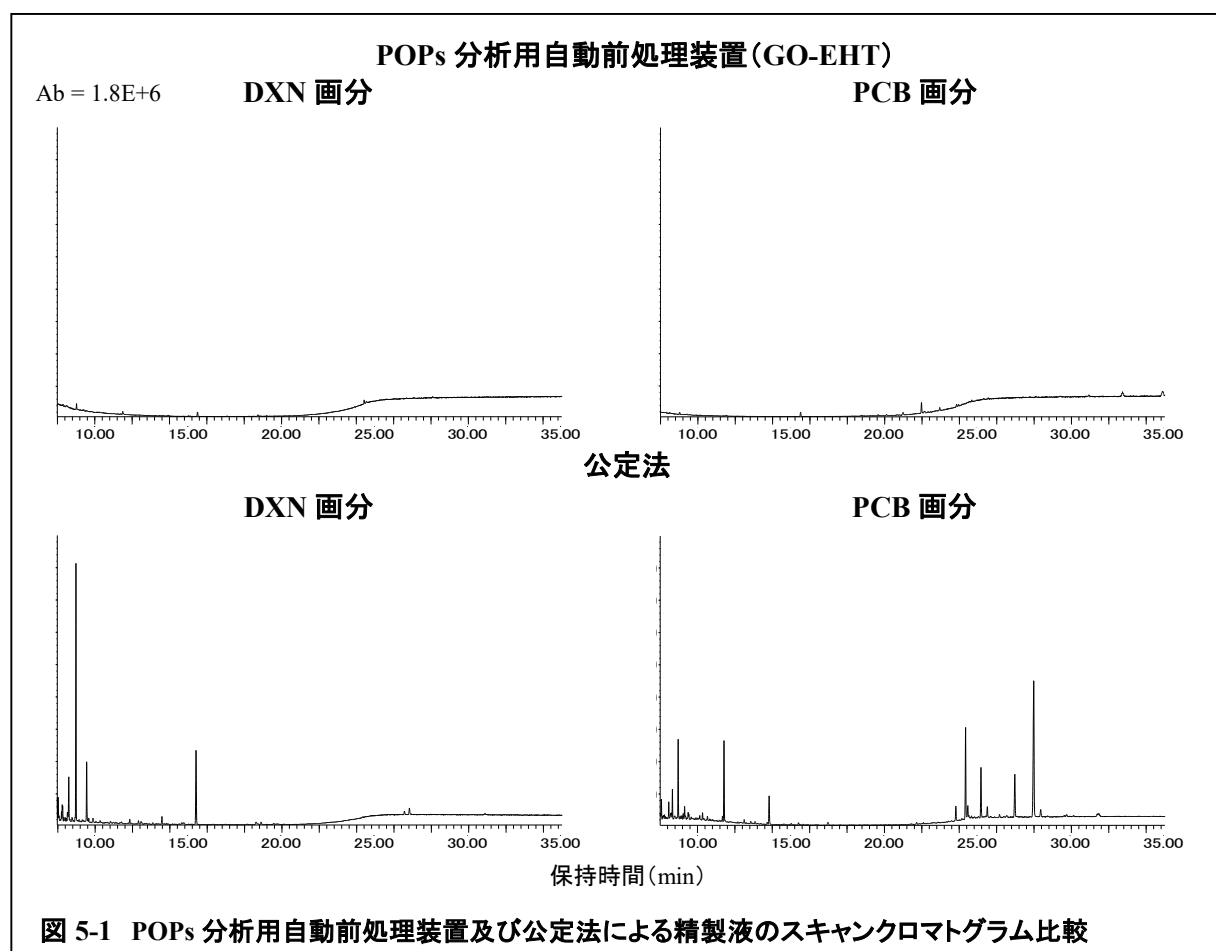
排水 C 採取地点の試料(精製効果)



排水 D 採取地点の試料(精製効果)



排水 E 採取地点の試料(精製効果)



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>