

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 E2 における妥当性評価 ～飛灰試料～

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⁽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

飛灰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/HRMS(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°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 290°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なっており、グループごとの PFK のモニターコード数は、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 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-009-01 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 飛灰試料～

表-1 飛灰 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-A		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
DXN 画分	2,3,7,8-TeCDD	105	110	107	110	104	107	104	-	110	3	
	1,2,3,7,8-PeCDD	107	108	108	114	108	109	107	-	114	3	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	117	111	107	109	109	111	107	-	117	3	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	111	109	109	105	107	108	105	-	111	2	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	115	111	110	109	107	110	107	-	115	2	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	109	107	109	113	101	108	101	-	113	4	
	OCDD	96	98	99	100	93	97	93	-	100	3	
	2,3,7,8-TeCDF	113	118	110	120	110	114	110	-	120	4	
	1,2,3,7,8-PeCDF	105	104	106	112	101	106	101	-	112	4	
	2,3,4,7,8-PeCDF	104	105	103	109	103	105	103	-	109	2	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	99	98	101	102	102	101	98	-	102	2	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	106	106	105	107	105	106	105	-	107	1	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	111	107	104	104	105	106	104	-	111	3	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	113	112	107	107	107	109	107	-	113	3	
PCB 画分	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	104	103	103	109	99	103	99	-	109	3	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	101	106	102	108	101	104	101	-	108	3	
	OCDF	95	101	102	101	92	98	92	-	102	4	
	3,4,4',5-TeCB	#81	97	96	98	100	100	99	96	-	100	2
	3,3',4,4'-TeCB	#77	97	96	99	100	99	98	96	-	100	2
	3,3',4,4',5-PeCB	#126	99	104	98	102	100	100	98	-	104	3
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	105	102	102	110	105	105	102	-	110	3
	2',3,4,4',5-PeCB	#123	100	98	99	101	96	99	96	-	101	2
	2,3',4,4',5-PeCB	#118	95	95	97	99	91	95	91	-	99	3
	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	95	96	98	99	92	96	92	-	99	3
HxCB 画分	2,3,4,4',5-PeCB	#114	97	95	99	99	94	97	94	-	99	2
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	94	90	95	96	93	94	90	-	96	3
	2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	97	95	98	100	96	97	95	-	100	2
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	92	91	93	91	92	92	91	-	93	1
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	97	93	96	95	93	95	93	-	97	2

表-2 飛灰 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-B		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		104	106	106	100	107	105	100	-	107	2
1,2,3,7,8-PeCDD		100	101	102	102	102	101	100	-	102	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD		117	110	107	113	113	112	107	-	117	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD		120	111	110	116	117	115	110	-	120	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		118	111	106	112	111	112	106	-	118	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		108	105	103	103	107	105	103	-	108	2
OCDD		96	97	95	96	98	97	95	-	98	1
<hr/>											
2,3,7,8-TeCDF		109	114	110	106	113	110	106	-	114	3
1,2,3,7,8-PeCDF		105	103	104	99	104	103	99	-	105	2
2,3,4,7,8-PeCDF		100	99	100	100	101	100	99	-	101	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF		104	103	103	102	106	104	102	-	106	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF		103	101	101	101	104	102	101	-	104	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF		111	107	104	107	110	108	104	-	111	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF		115	108	108	111	111	110	108	-	115	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		106	101	100	102	102	102	100	-	106	2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		98	100	96	99	100	99	96	-	100	1
OCDF		94	97	93	94	97	95	93	-	97	2
<hr/>											
3,4,4',5-TeCB	#81	101	101	102	100	104	102	100	-	104	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	106	103	105	103	106	104	103	-	106	1
3,3',4,4',5-PeCB	#126	105	107	102	104	113	106	102	-	113	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	100	102	99	103	102	99	-	103	2
<hr/>											
2',3,4,4',5-PeCB	#123	101	100	98	109	97	101	97	-	109	5
2,3',4,4',5-PeCB	#118	101	101	99	104	96	100	96	-	104	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	99	100	97	108	93	100	93	-	108	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	100	96	96	108	95	99	95	-	108	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	96	98	93	103	94	97	93	-	103	4
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	97	101	97	113	96	101	96	-	113	7
2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	#157	94	96	92	116	91	98	91	-	116	10
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	95	91	106	94	96	91	-	106	6

表-3 飛灰 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-4 飛灰 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD		104	109	106	108	111	108	104	-	111	2	
1,2,3,7,8-PeCDD		112	118	115	100	115	112	100	-	118	6	
1,2,3,4,7,8-HxCDD		107	113	119	111	113	113	107	-	119	4	
1,2,3,6,7,8-HxCDD		105	114	114	98	103	107	98	-	114	7	
1,2,3,7,8,9-HxCDD		107	111	112	106	112	110	106	-	112	2	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		105	110	111	110	108	109	105	-	111	2	
OCDD		103	96	105	109	110	105	96	-	110	5	
<hr/>												
2,3,7,8-TeCDF		109	116	114	103	118	112	103	-	118	5	
1,2,3,7,8-PeCDF		112	113	113	111	116	113	111	-	116	2	
DXN 画分	2,3,4,7,8-PeCDF	115	112	113	102	114	111	102	-	115	5	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	110	98	107	105	113	107	98	-	113	5	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	104	100	101	101	107	103	100	-	107	3	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	111	119	112	116	112	114	111	-	119	3	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	102	107	114	107	107	108	102	-	114	4	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	101	112	108	108	108	107	101	-	112	4	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	110	104	110	105	111	108	104	-	111	3	
	OCDF	103	101	103	106	110	105	101	-	110	3	
	3,4,4',5-TeCB	#81	100	100	101	100	103	101	100	-	103	1
	3,3',4,4'-TeCB	#77	101	103	101	103	105	103	101	-	105	1
PCB 画分	3,3',4,4',5-PeCB	#126	100	110	101	100	108	104	100	-	110	5
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	105	110	107	102	107	107	102	-	110	3
	2',3,4,4',5-PeCB	#123	99	95	98	98	99	98	95	-	99	2
	2,3',4,4',5-PeCB	#118	97	96	95	96	99	97	95	-	99	2
	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	97	93	95	92	97	95	92	-	97	3
	2,3,4,4',5-PeCB	#114	97	93	94	98	101	97	93	-	101	3
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	94	96	94	90	99	95	90	-	99	3
	2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	103	103	102	98	110	103	98	-	110	4
	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	#157	100	100	98	98	108	101	98	-	108	4
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	102	102	100	94	107	101	94	-	107	5

表-5 飛灰 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

飛灰 A 採取地点の試料(精製効果)

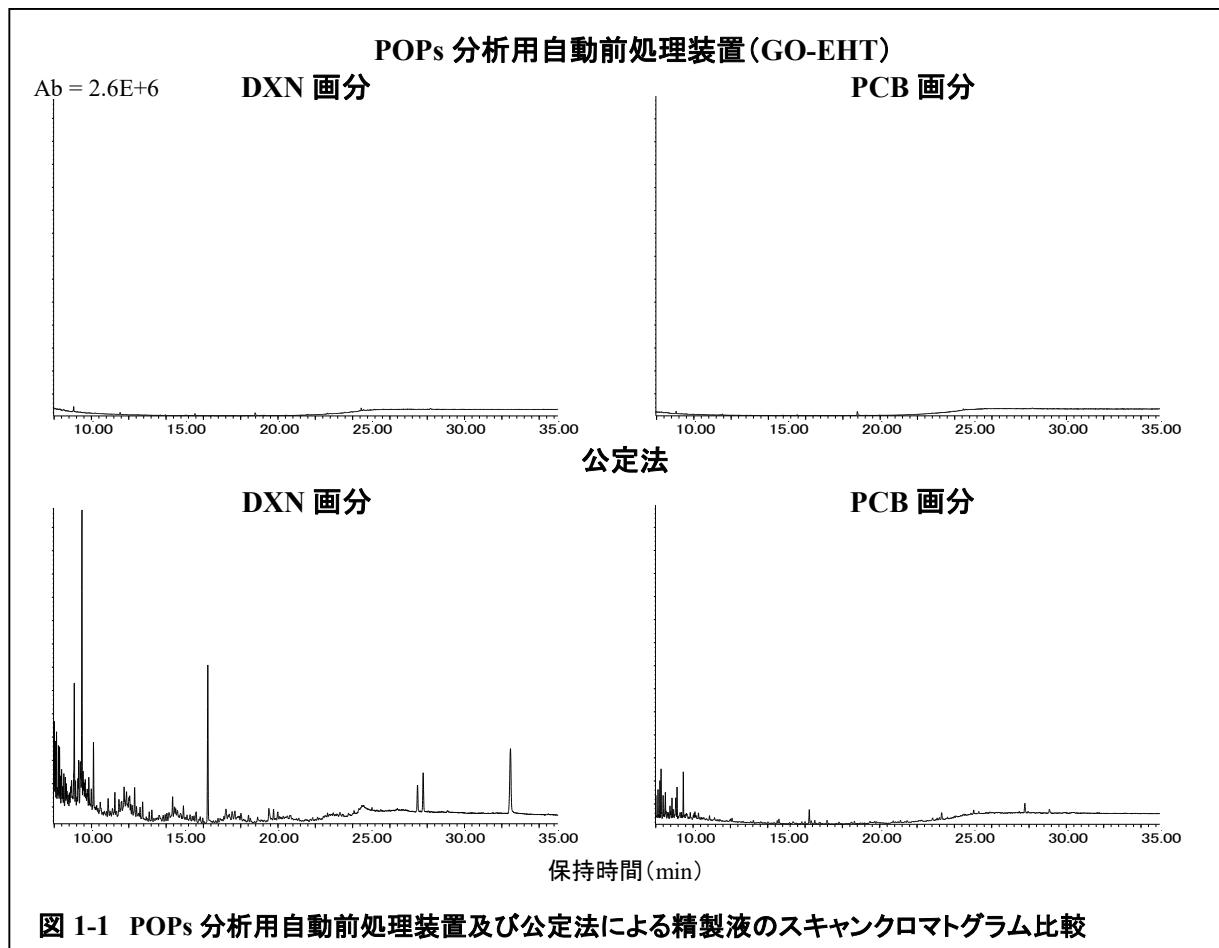


図 1-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

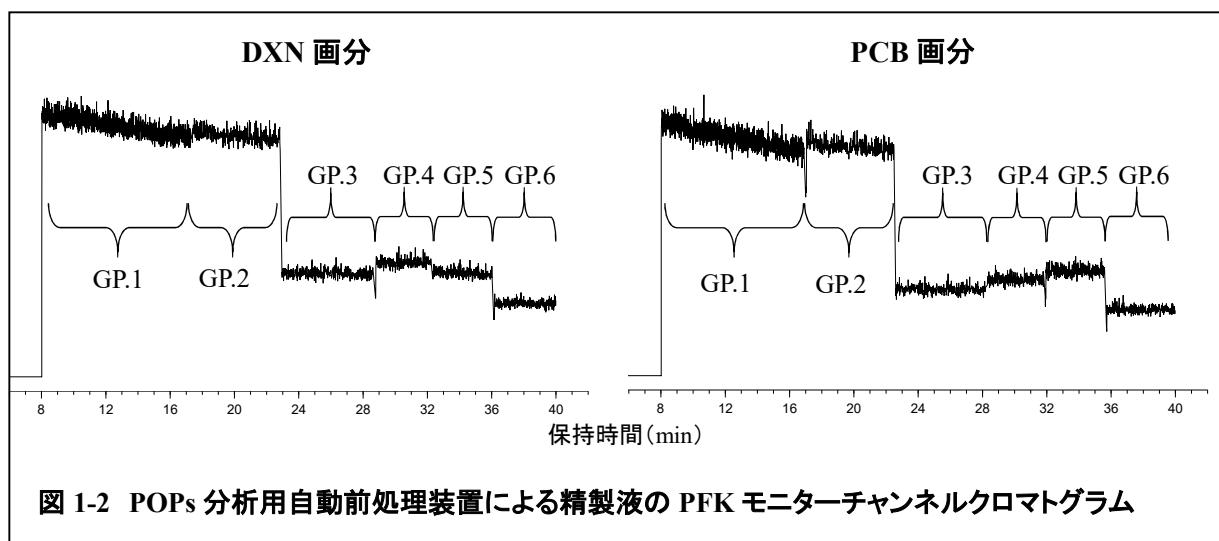
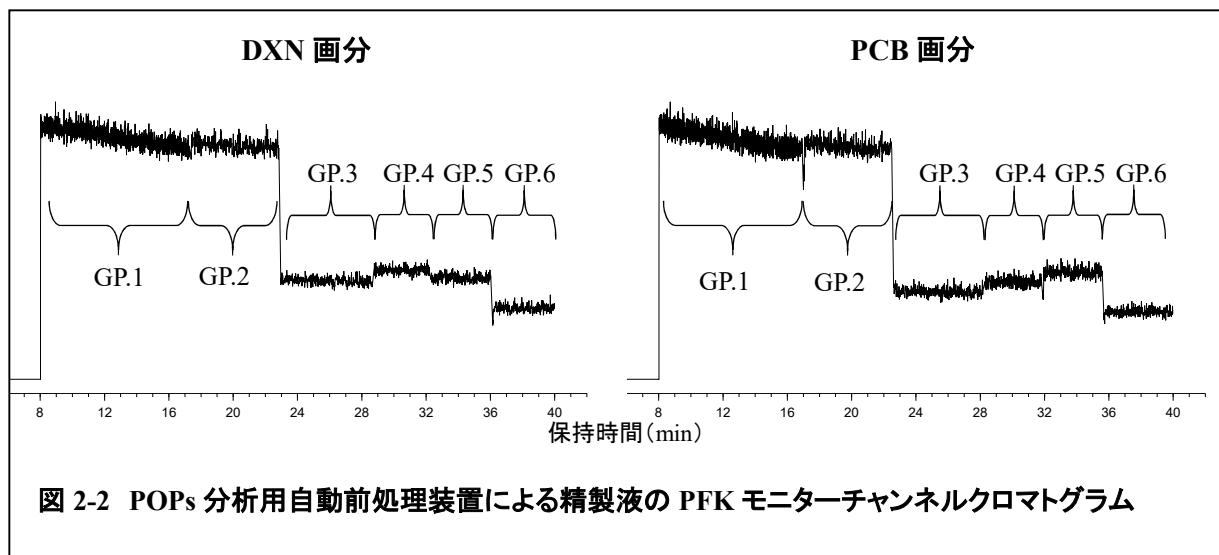
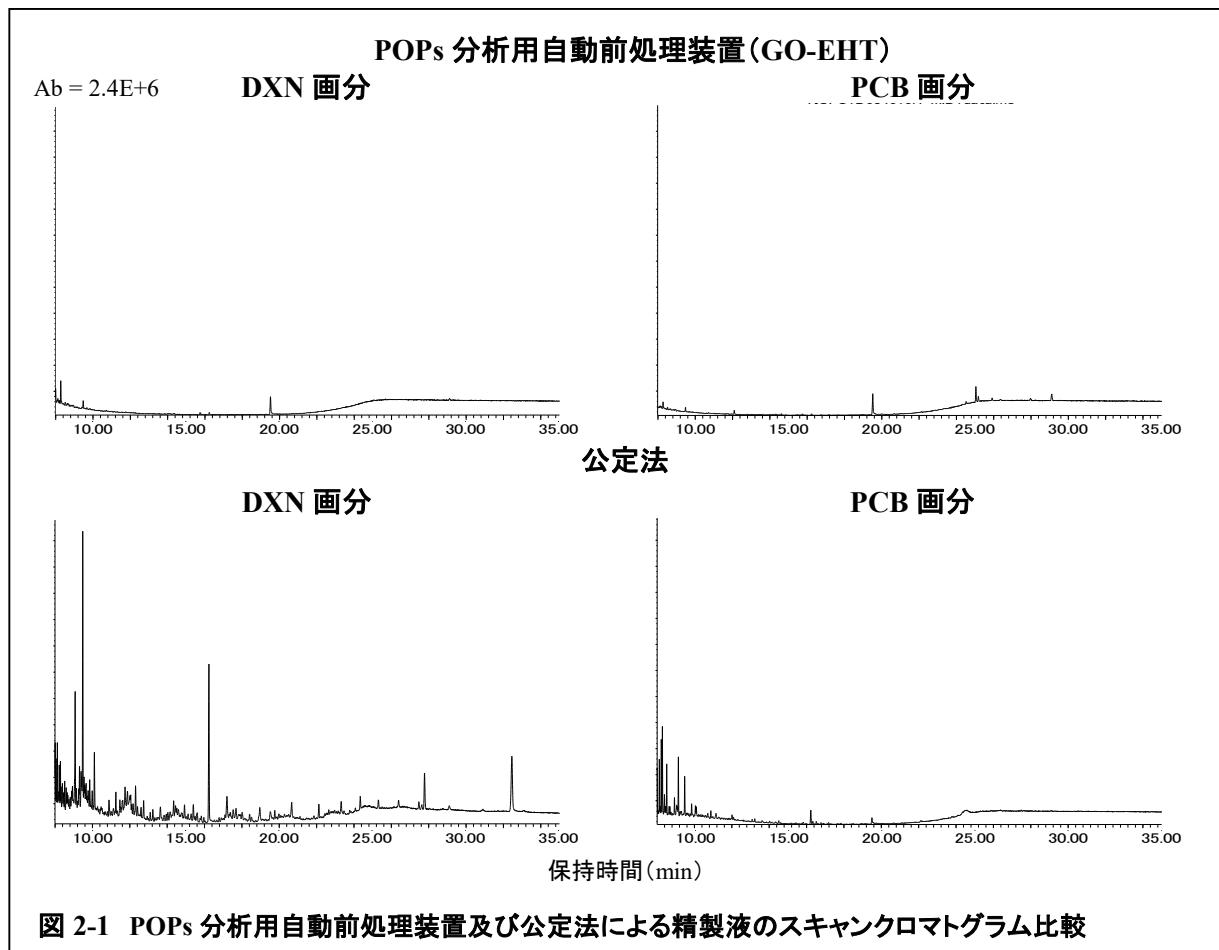


図 1-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

飛灰 B 採取地点の試料(精製効果)



飛灰 C 採取地点の試料(精製効果)

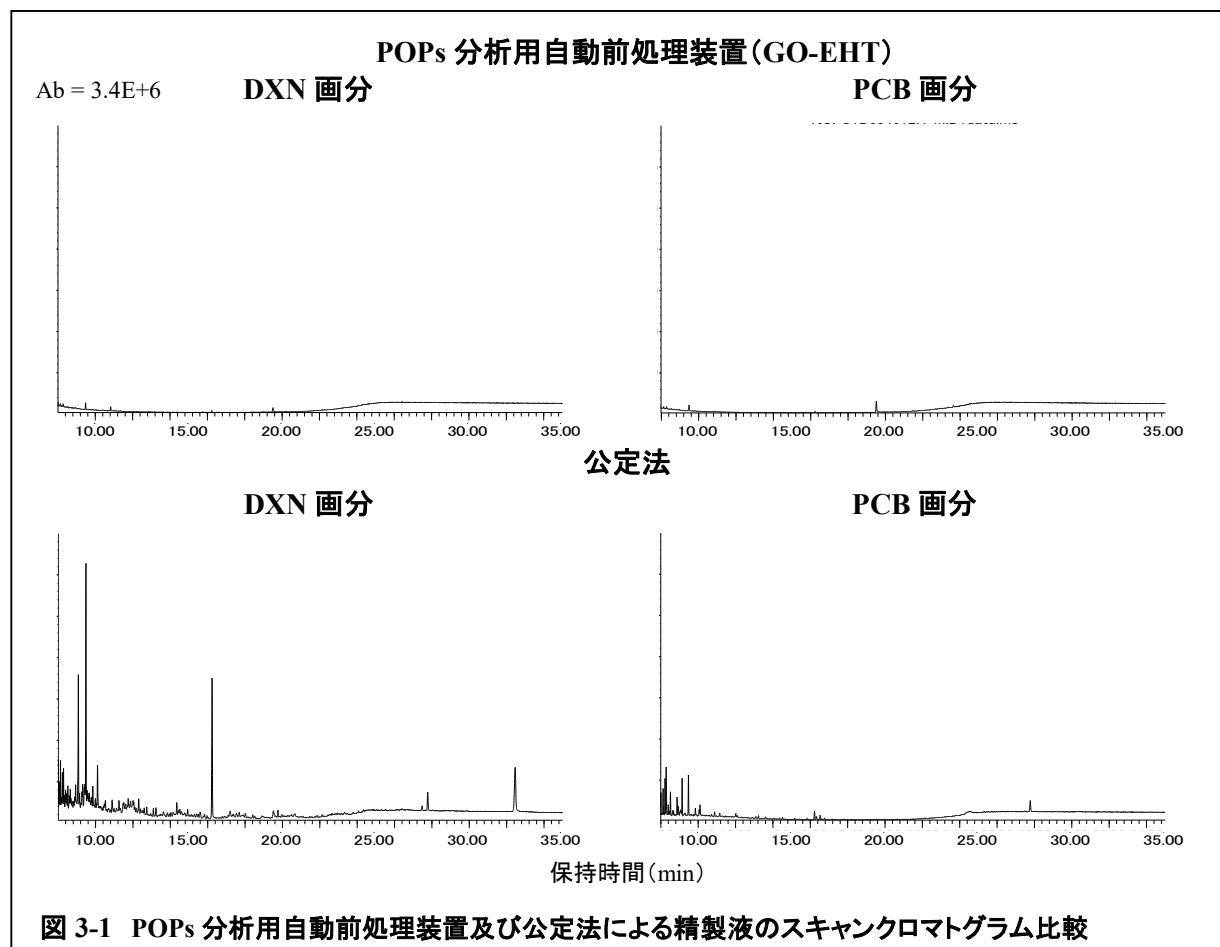


図 3-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

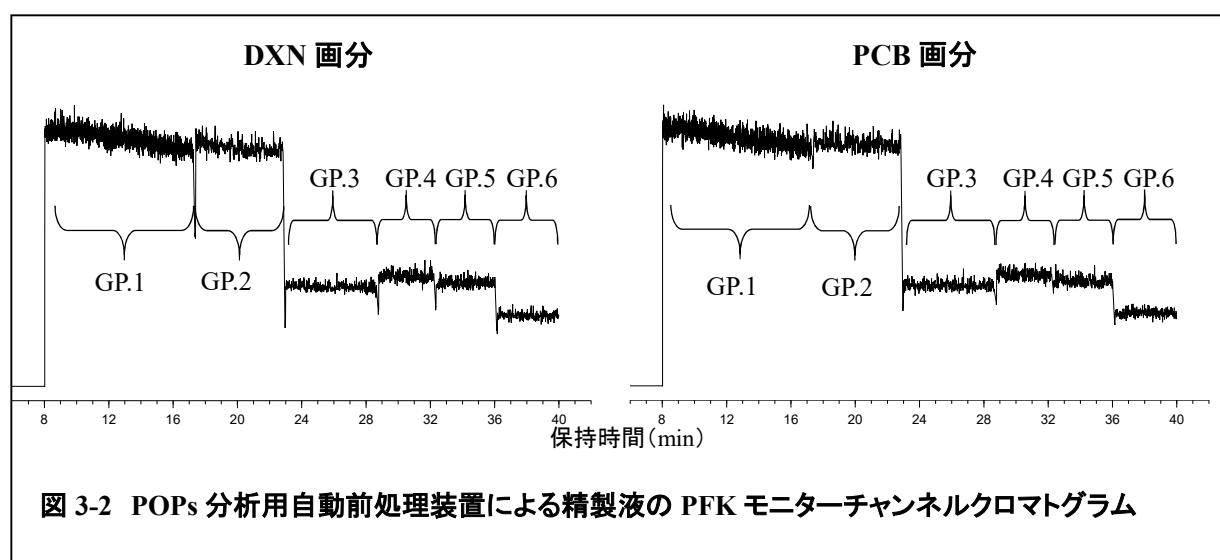


図 3-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

飛灰 D 採取地点の試料(精製効果)

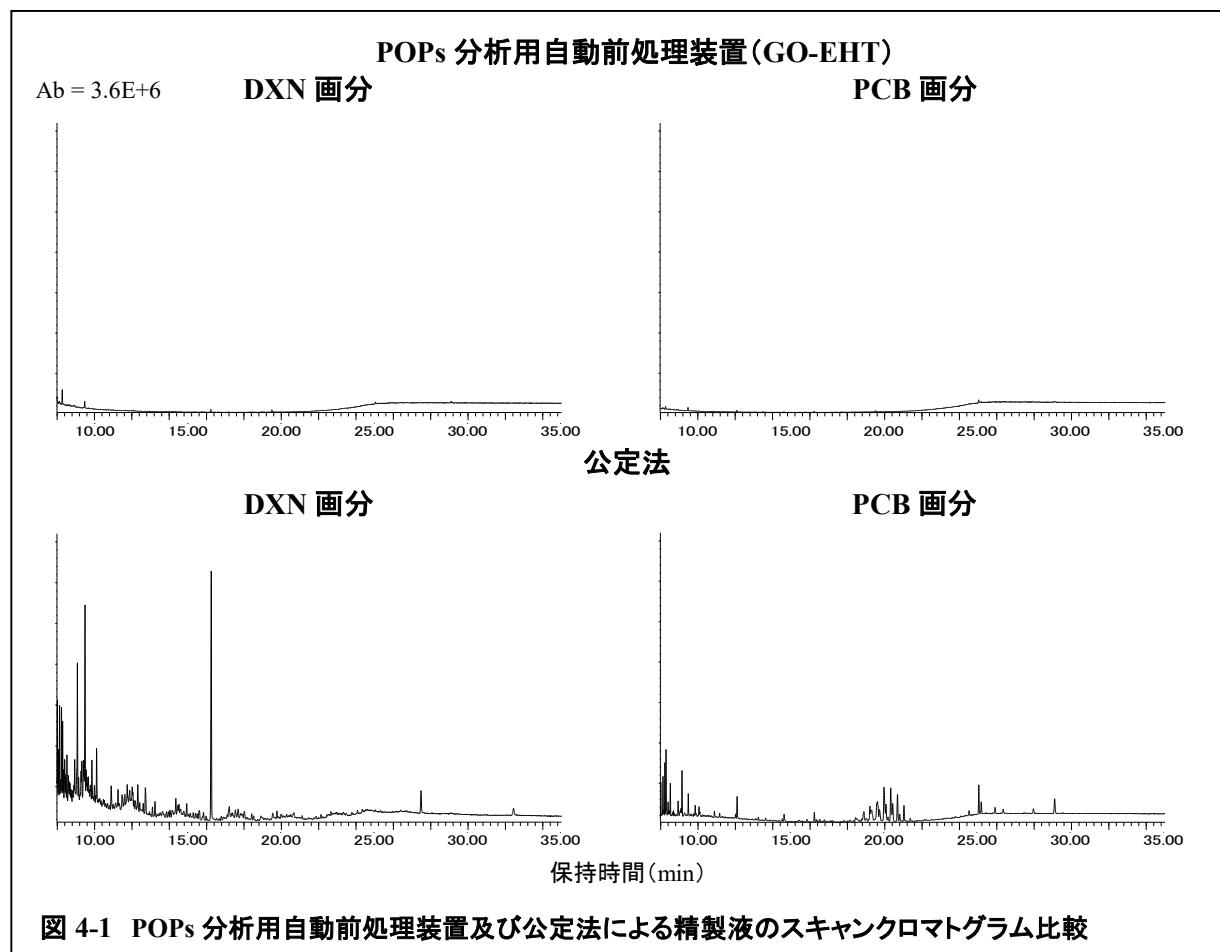


図 4-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

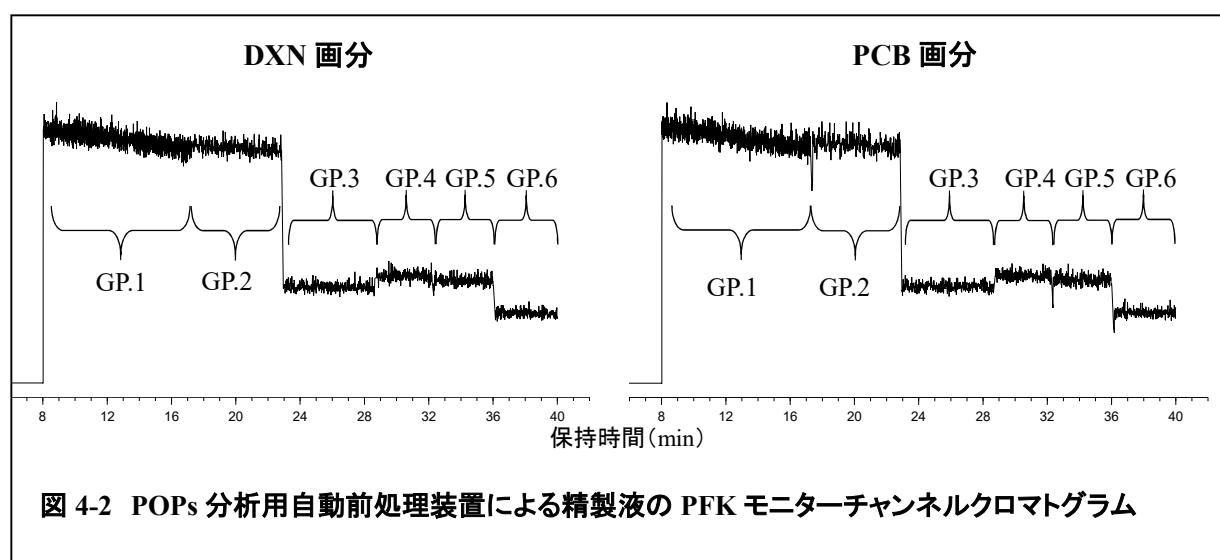


図 4-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

飛灰 E 採取地点の試料(精製効果)

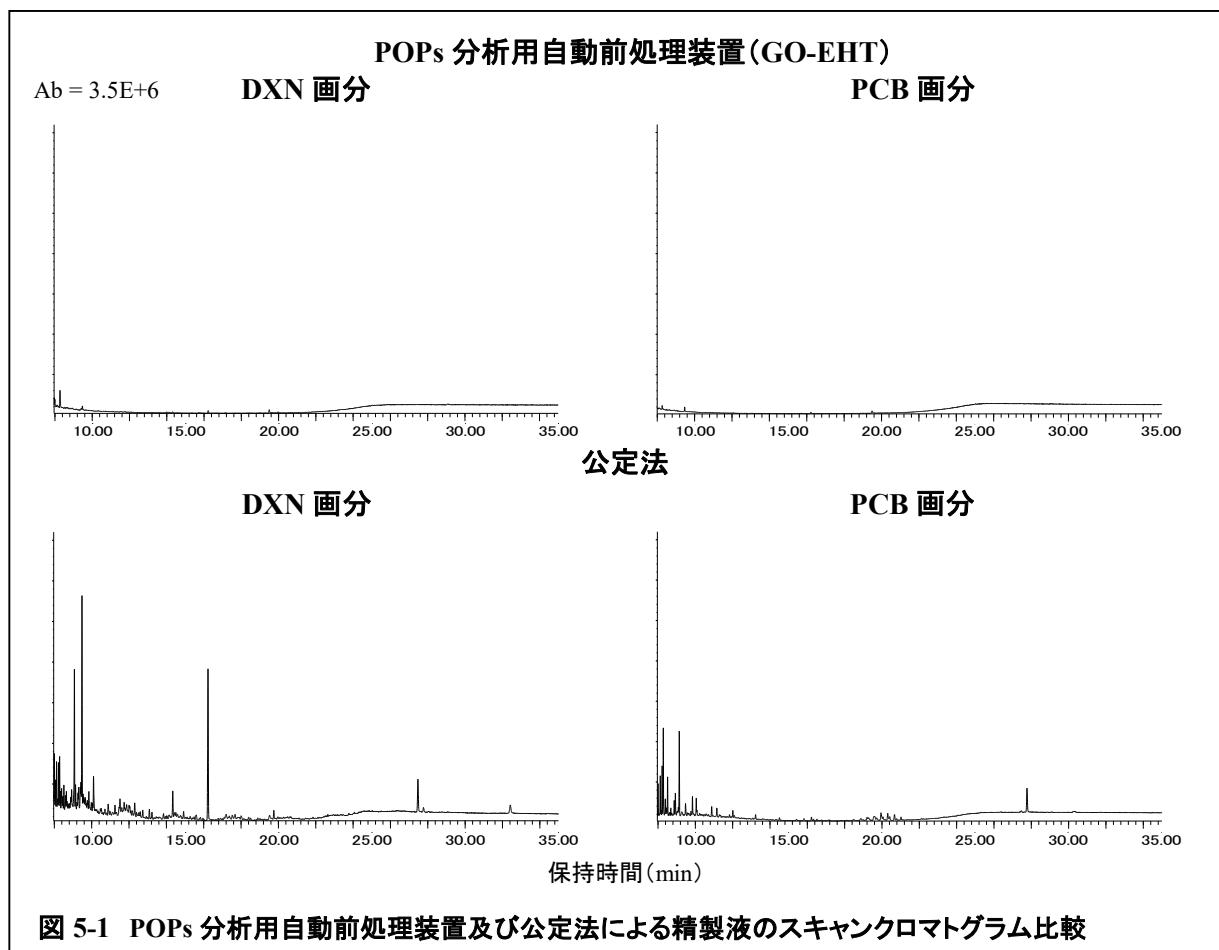


図 5-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

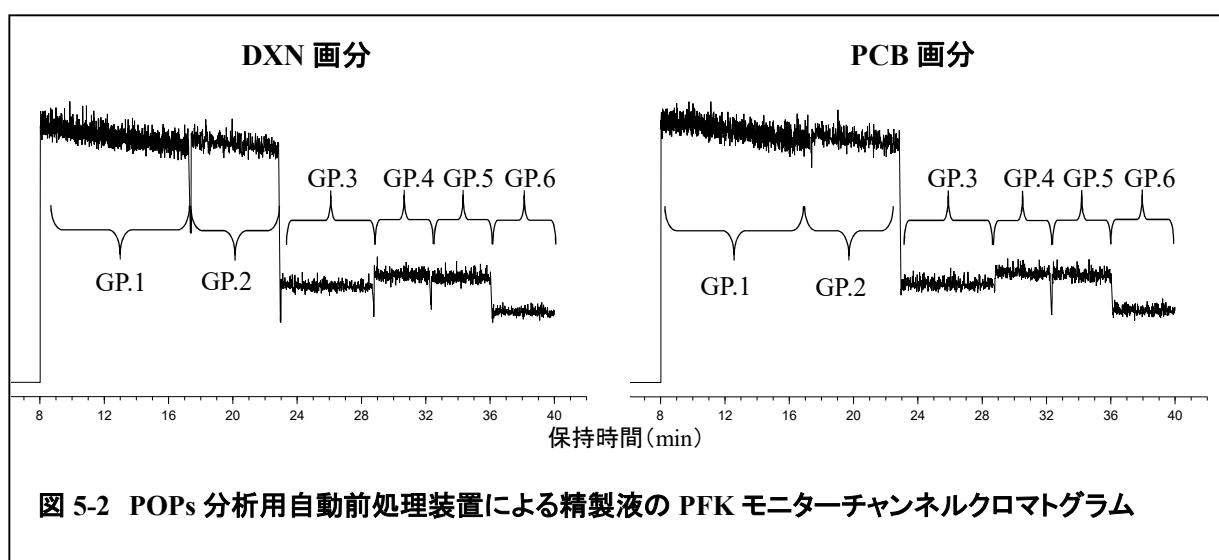


図 5-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

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>