

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

～底質試料～

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

底質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-014-01 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 底質試料～

表-1 底質 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-A		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
DXN 画分	2,3,7,8-TeCDD	105	102	112	106	104	106	102	-	112	4
	1,2,3,7,8-PeCDD	102	95	99	107	99	100	95	-	107	4
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	114	112	119	109	106	112	106	-	119	4
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	112	106	109	106	102	107	102	-	112	3
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	104	102	106	104	103	104	102	-	106	1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	107	108	105	107	100	106	100	-	108	3
	OCDD	108	101	101	108	106	105	101	-	108	4
	2,3,7,8-TeCDF	109	106	116	112	109	110	106	-	116	3
	1,2,3,7,8-PeCDF	103	100	103	109	104	104	100	-	109	3
	2,3,4,7,8-PeCDF	103	99	101	106	102	102	99	-	106	3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	107	105	105	109	104	106	104	-	109	2
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	104	101	101	103	100	102	100	-	104	1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	108	102	104	104	100	104	100	-	108	3
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	111	106	109	107	105	108	105	-	111	2
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102	95	99	103	100	100	95	-	103	3
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	107	100	100	103	99	102	99	-	107	3
	OCDF	107	100	101	104	104	103	100	-	107	3
PCB 画分	3,4,4',5-TeCB #81	104	101	106	108	107	105	101	-	108	3
	3,3',4,4'-TeCB #77	105	98	102	106	105	103	98	-	106	3
	3,3',4,4',5-PeCB #126	103	98	106	105	104	103	98	-	106	3
	3,3',4,4',5,5'-HxCB #169	102	94	100	107	98	100	94	-	107	5
	2',3,4,4',5-PeCB #123	104	102	105	106	100	104	100	-	106	2
	2,3',4,4',5-PeCB #118	100	100	104	105	98	102	98	-	105	3
	2,3,3',4,4'-PeCB #105	101	101	104	104	98	102	98	-	104	2
	2,3,4,4',5-PeCB #114	106	104	105	108	101	105	101	-	108	2
	2,3',4,4',5,5'-HxCB #167	102	100	102	103	97	101	97	-	103	3
	2,3,3',4,4',5-HxCB #156	96	94	99	100	92	96	92	-	100	3
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #157	95	91	98	97	91	95	91	-	98	4
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189	95	94	97	98	91	95	91	-	98	3

表-2 底質 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 底質 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

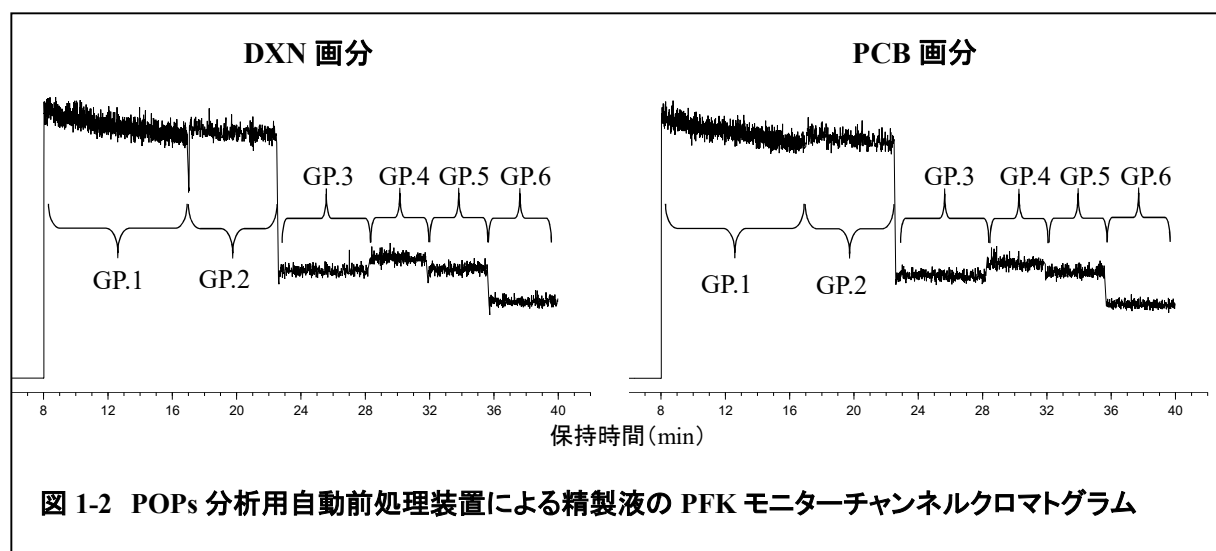
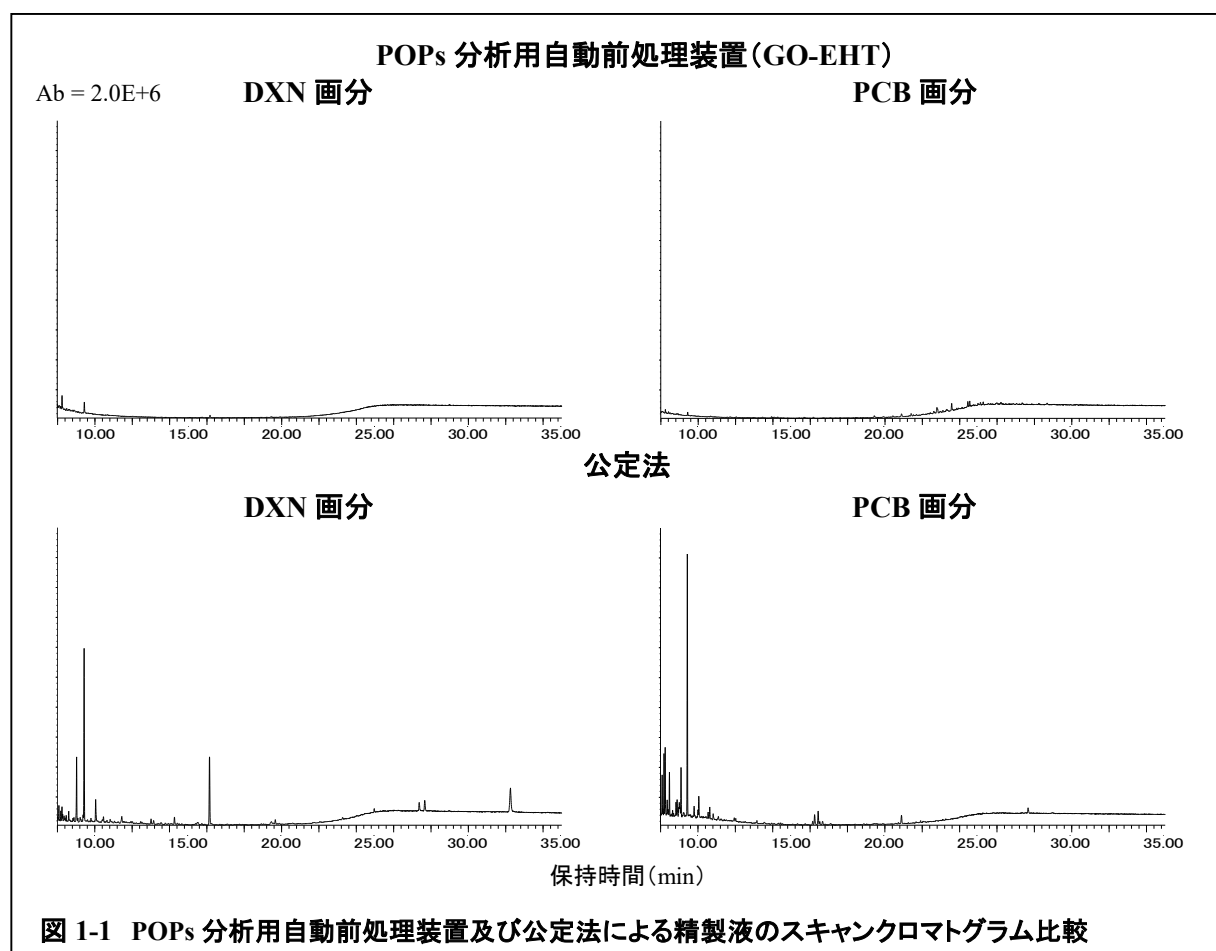
表-4 底質 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

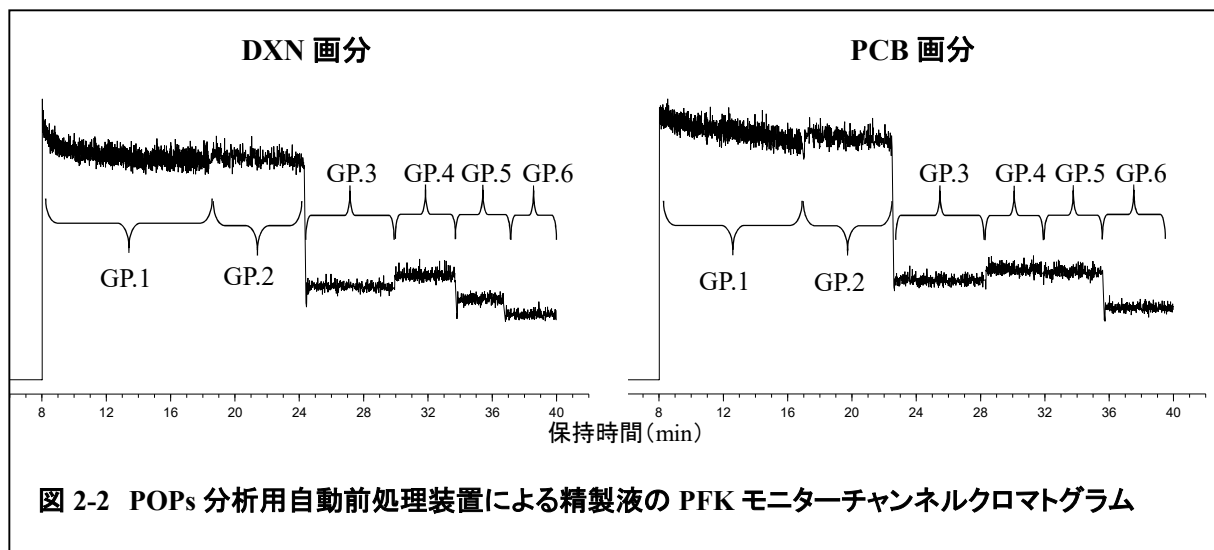
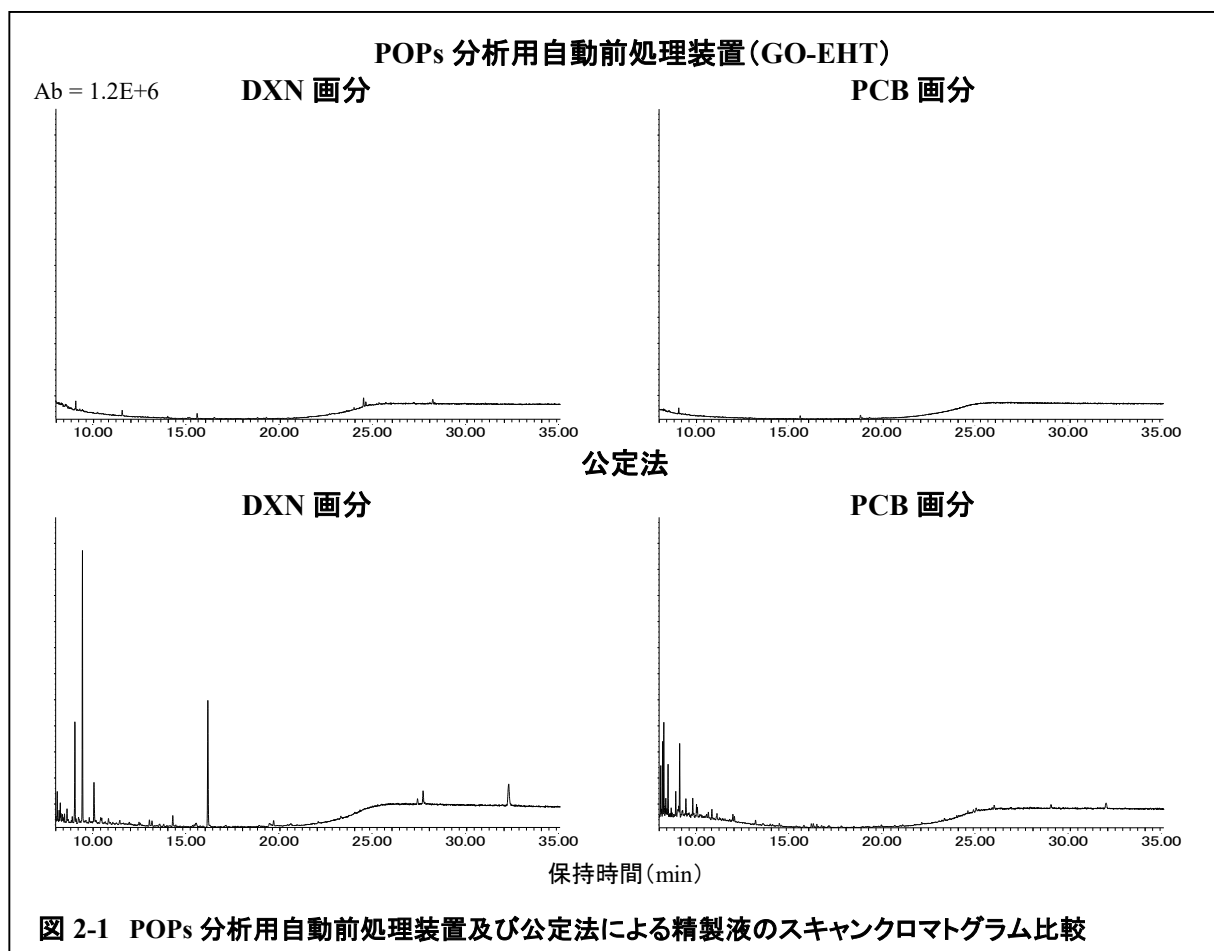
表-5 底質 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

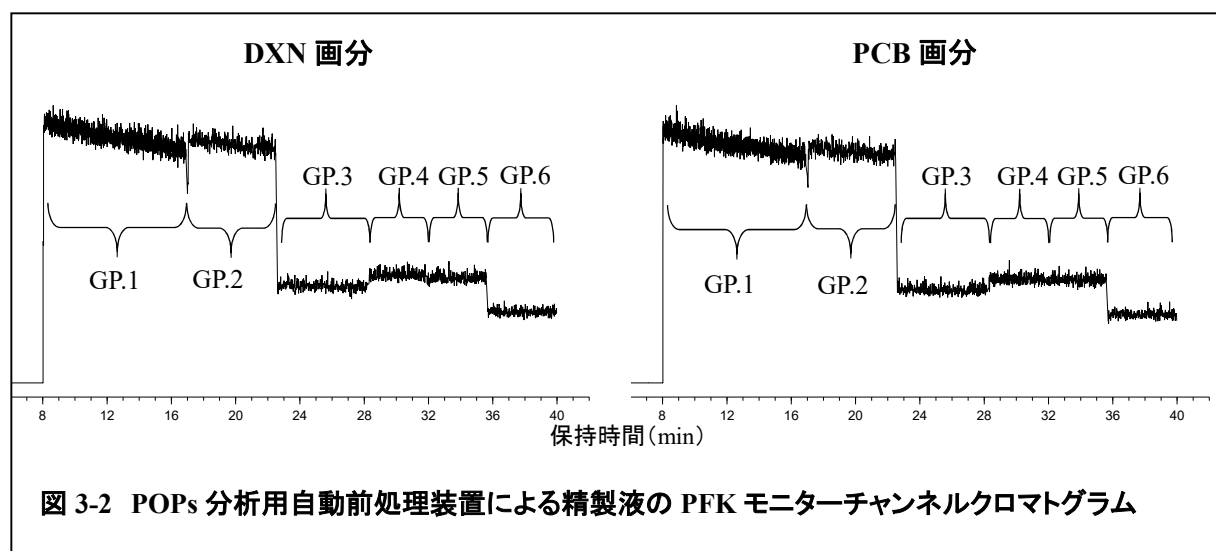
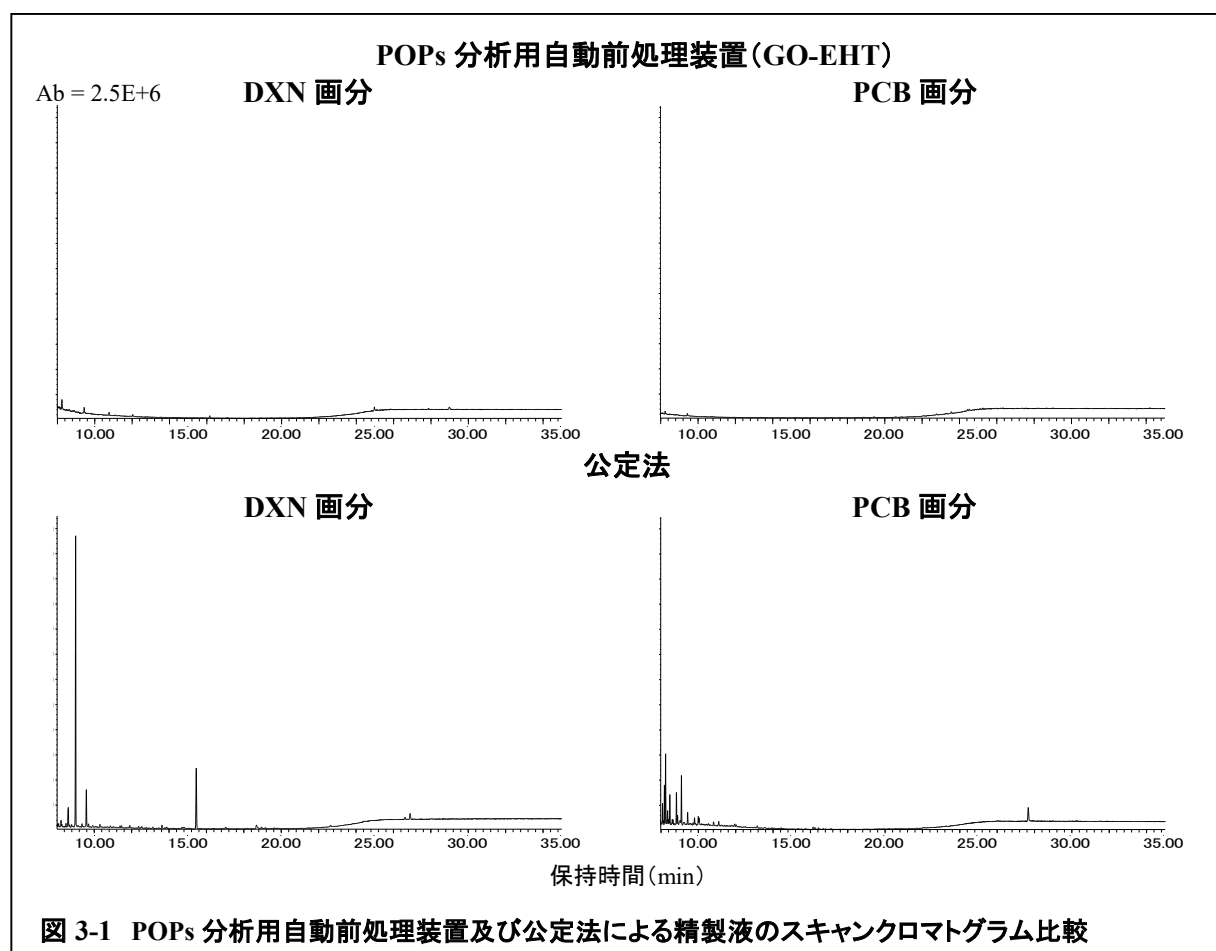
底質 A 採取地点の試料(精製効果)



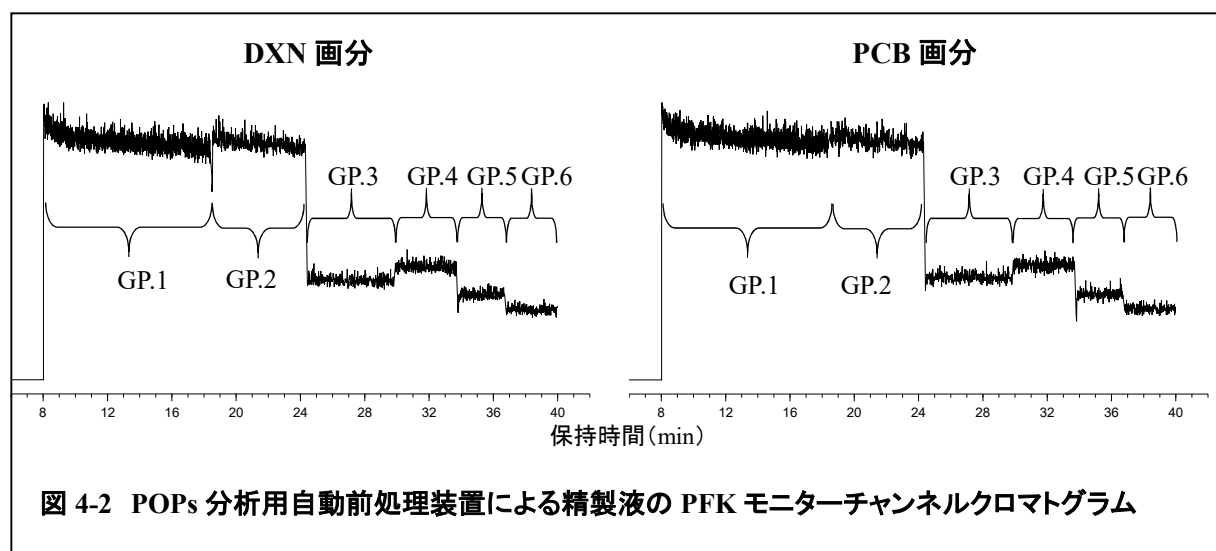
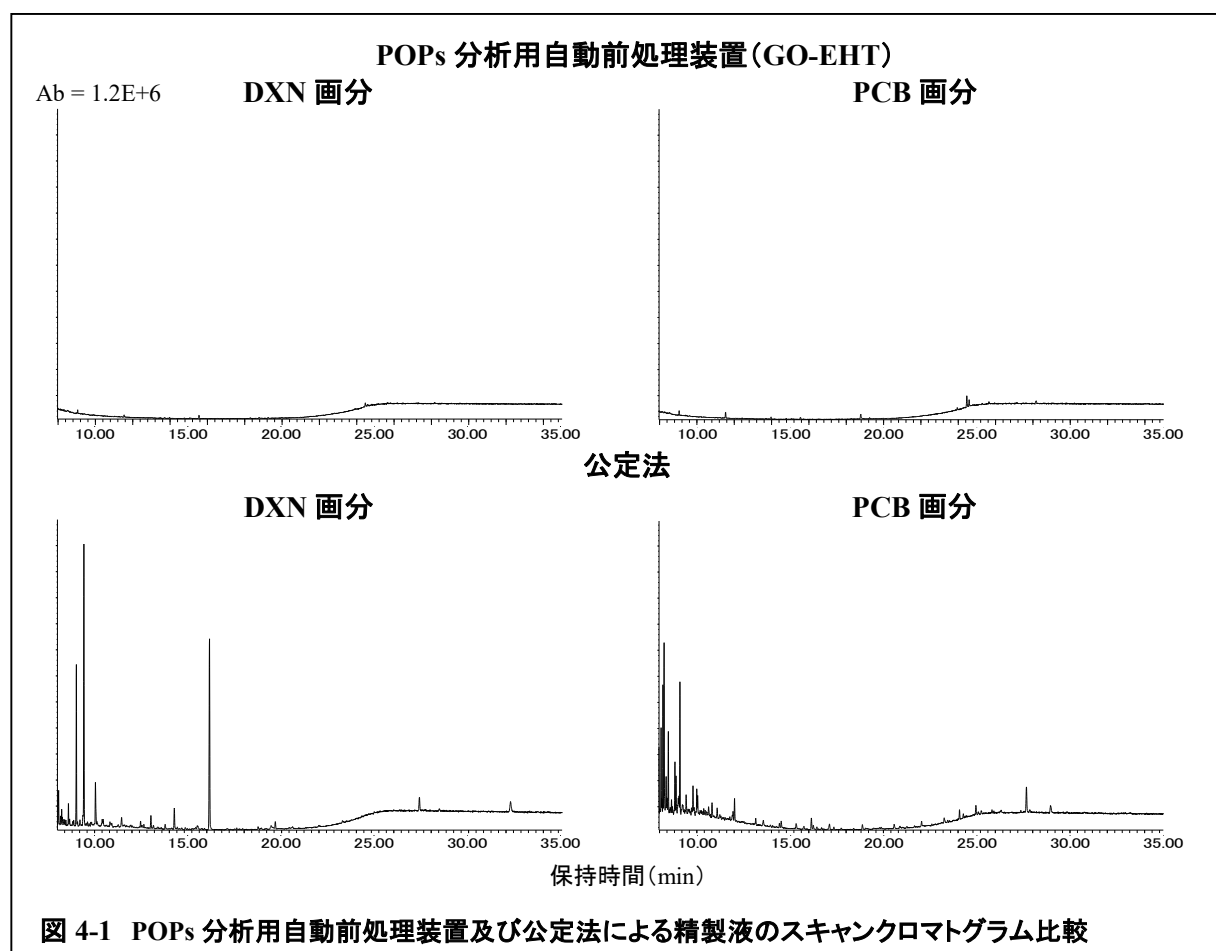
底質 B 採取地点の試料(精製効果)



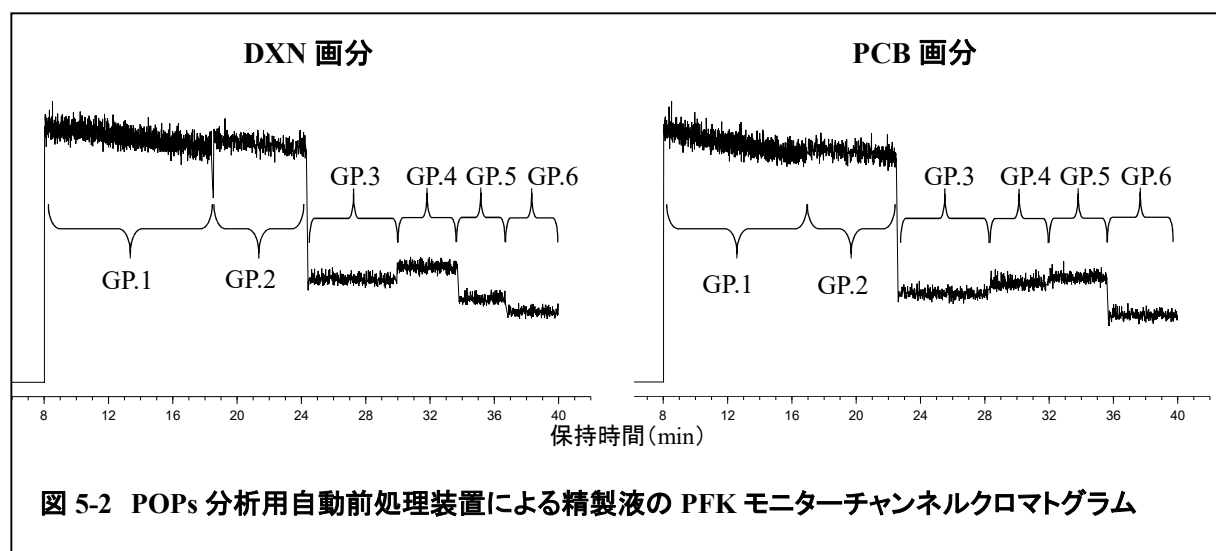
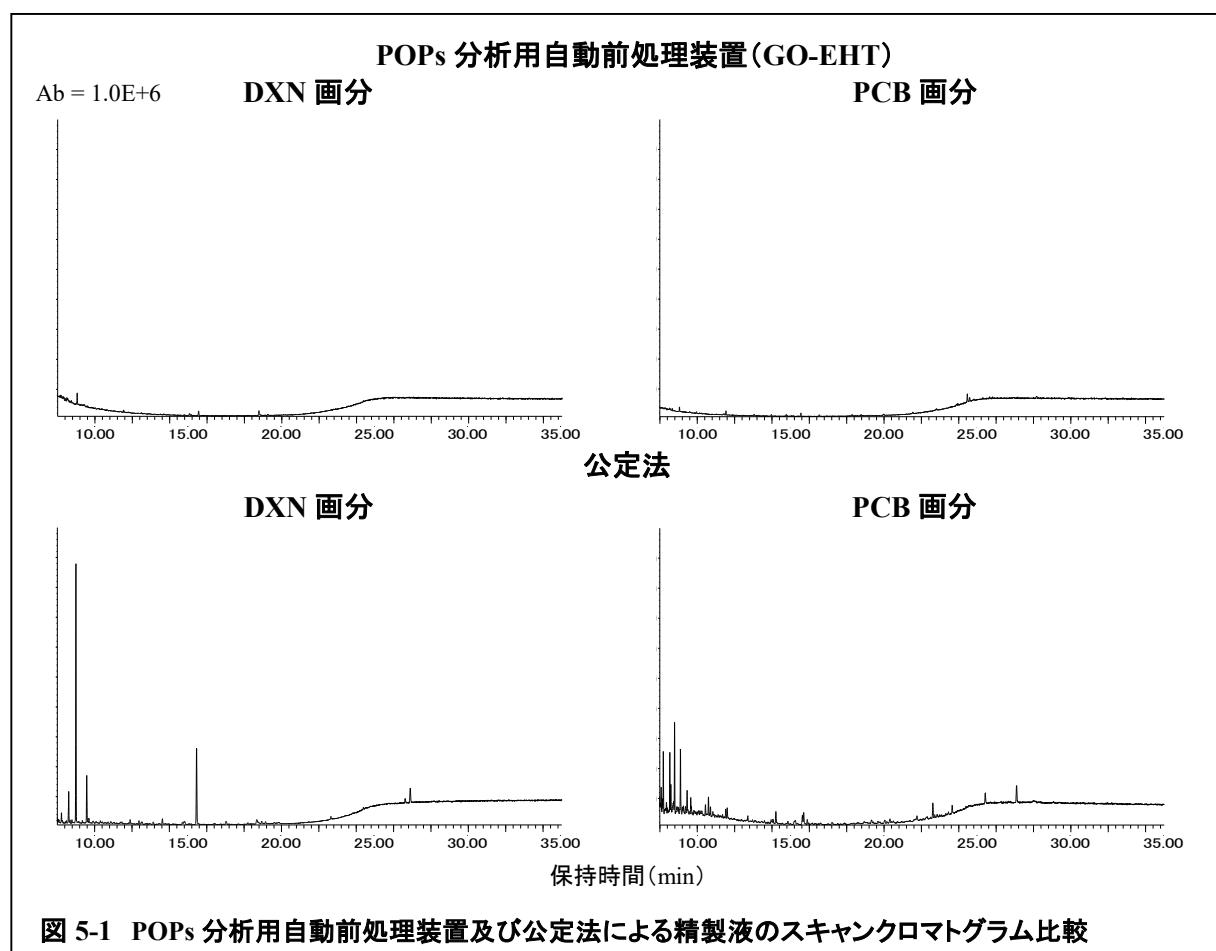
底質 C 採取地点の試料(精製効果)



底質 D 採取地点の試料(精製効果)



底質 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>