

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 E1 における妥当性評価

～排ガス試料～

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 E1 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

排ガス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 80 分後、約 1.2mL に濃縮されたトルエン精製液を回収し、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 40mL(前捨て)、第 2 画分ヘキサン 40mL、第 3 画分 25%ジクロロメタン/ヘキサン 30mL を通液させた後、カラムを逆にし、第 4 画分トルエン 60mL を通液させ、最後に第 2 画分と第 3 画分、第 4 画分を混合し、シリンジスパイクを添加した後、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 270 $^{\circ}\text{C}$ 、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、グループ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 18E1 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 18E1 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-008-01 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 排ガス試料～

表-1 排ガス A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 排ガス B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 排ガス C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

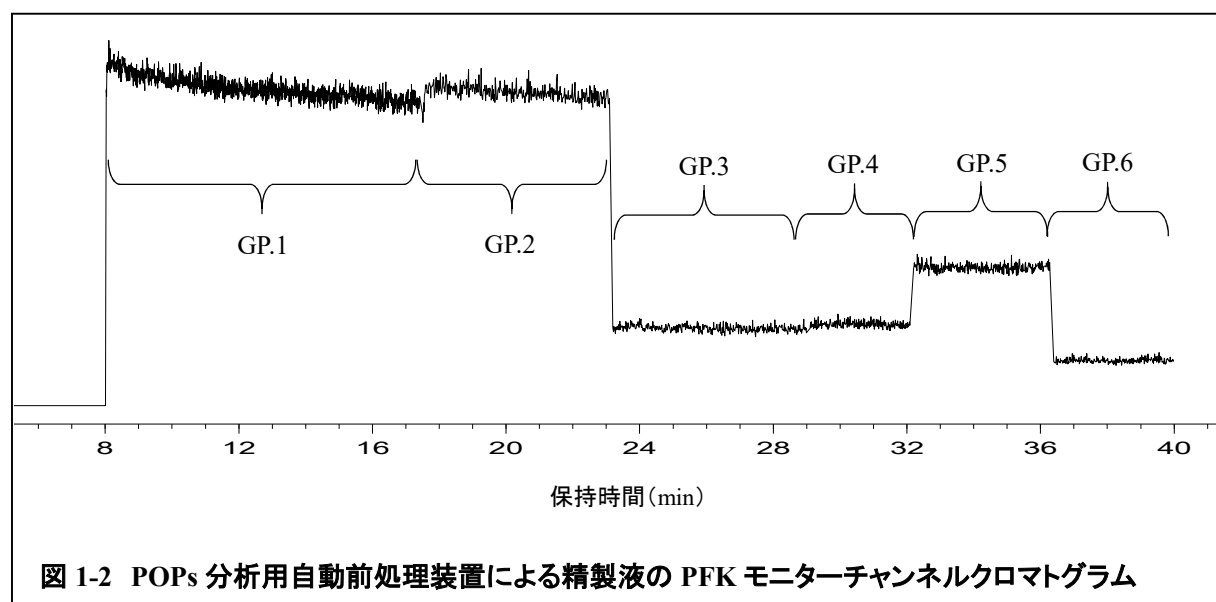
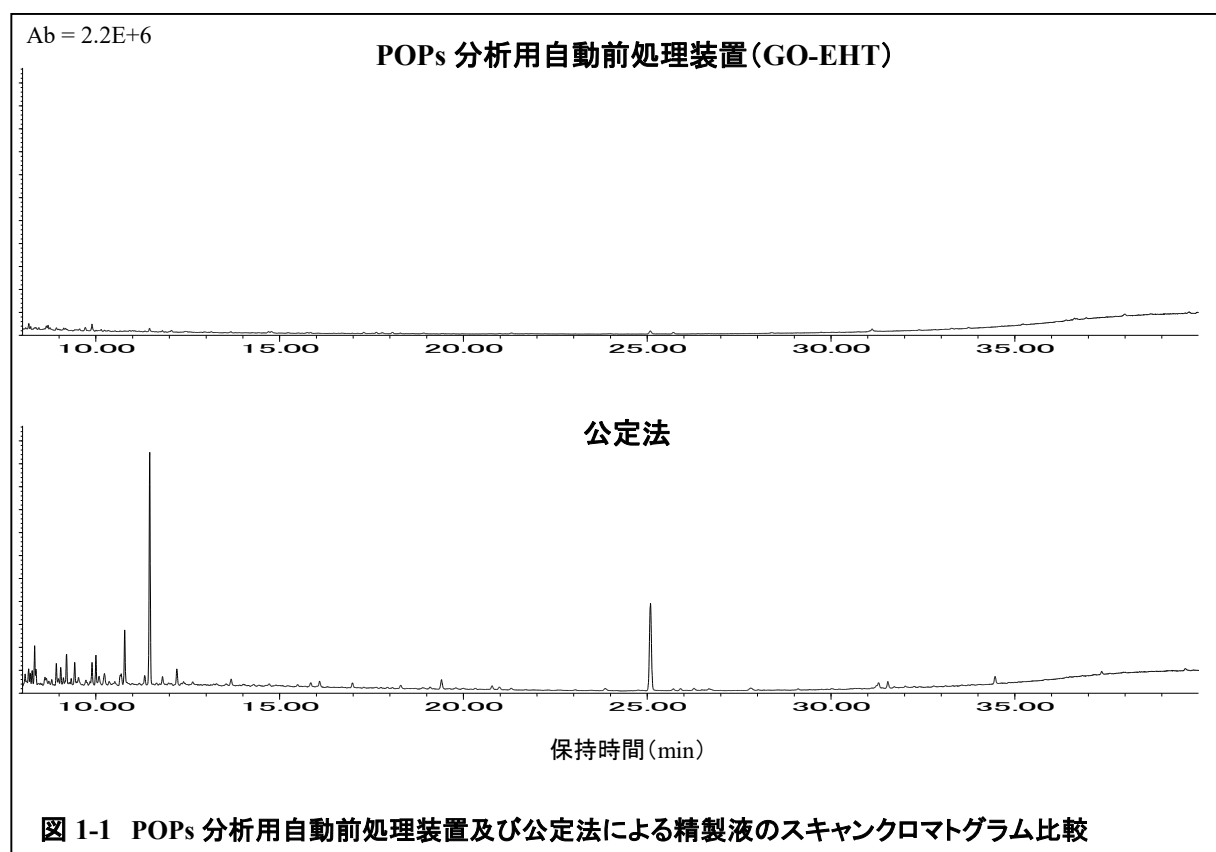
表-4 排ガス D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排ガス-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		96	94	102	98	94	97	94	-	102	3
1,2,3,7,8-PeCDD		104	109	103	115	110	108	103	-	115	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD		105	99	116	107	104	106	99	-	116	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD		108	97	115	112	98	106	97	-	115	8
1,2,3,7,8,9-HxCDD		98	90	103	99	95	97	90	-	103	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		105	104	106	105	96	103	96	-	106	4
OCDD		94	96	94	100	96	96	94	-	100	2
2,3,7,8-TeCDF		103	99	105	105	101	103	99	-	105	2
1,2,3,7,8-PeCDF		102	100	100	118	101	104	100	-	118	8
2,3,4,7,8-PeCDF		103	95	104	115	100	103	95	-	115	7
1,2,3,4,7,8-HxCDF		101	95	105	103	98	100	95	-	105	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		104	95	106	106	99	102	95	-	106	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		94	93	97	95	98	95	93	-	98	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF		104	95	111	107	96	103	95	-	111	7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		100	99	102	101	94	99	94	-	102	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		104	104	100	104	100	102	100	-	104	2
OCDF		91	93	91	98	92	93	91	-	98	3
3,4,4',5-TeCB	#81	100	98	105	103	97	101	97	-	105	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	111	101	115	115	100	108	100	-	115	7
3,3',4,4',5-PeCB	#126	99	97	103	100	93	98	93	-	103	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	96	100	116	99	103	96	-	116	8
2',3,4,4',5-PeCB	#123	93	97	97	97	91	95	91	-	97	3
2,3',4,4',5-PeCB	#118	99	97	100	111	97	101	97	-	111	6
2,3,3',4,4',5-PeCB	#105	105	95	110	109	97	103	95	-	110	7
2,3,4,4',5-PeCB	#114	101	99	104	104	92	100	92	-	104	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	99	92	103	101	90	97	90	-	103	6
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	103	97	109	107	94	102	94	-	109	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	103	94	99	112	96	101	94	-	112	7
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	104	98	101	115	99	104	98	-	115	7

表-5 排ガス E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

排ガス A 採取地点の試料(精製効果)



排ガス B 採取地点の試料(精製効果)

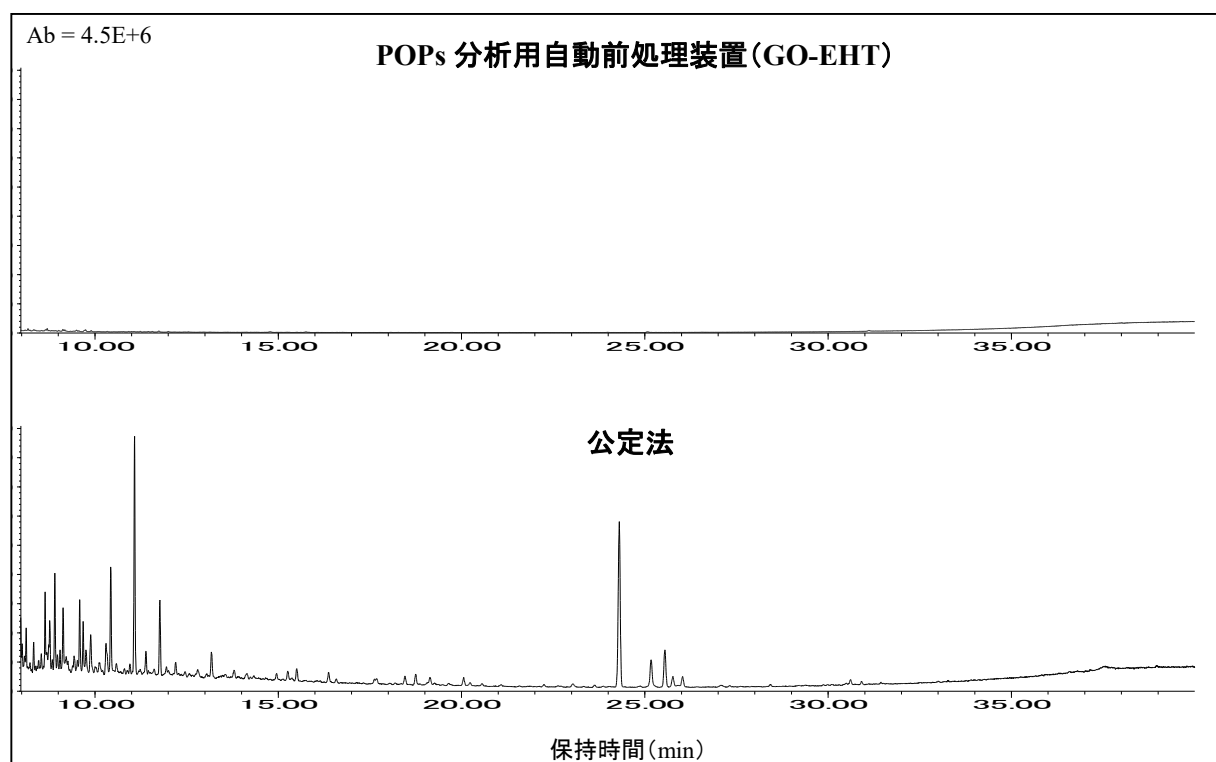


図 2-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

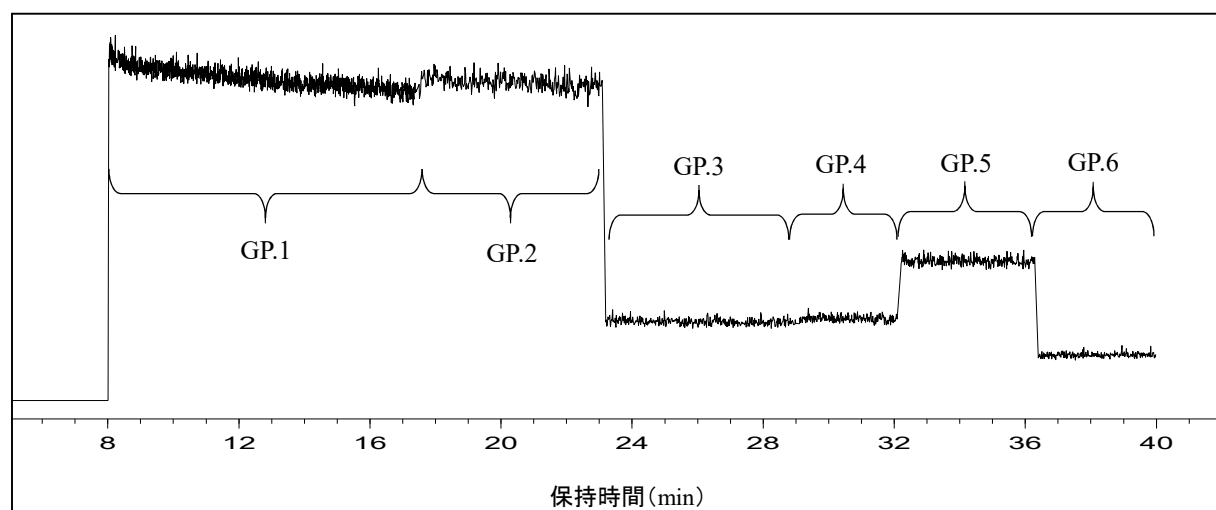
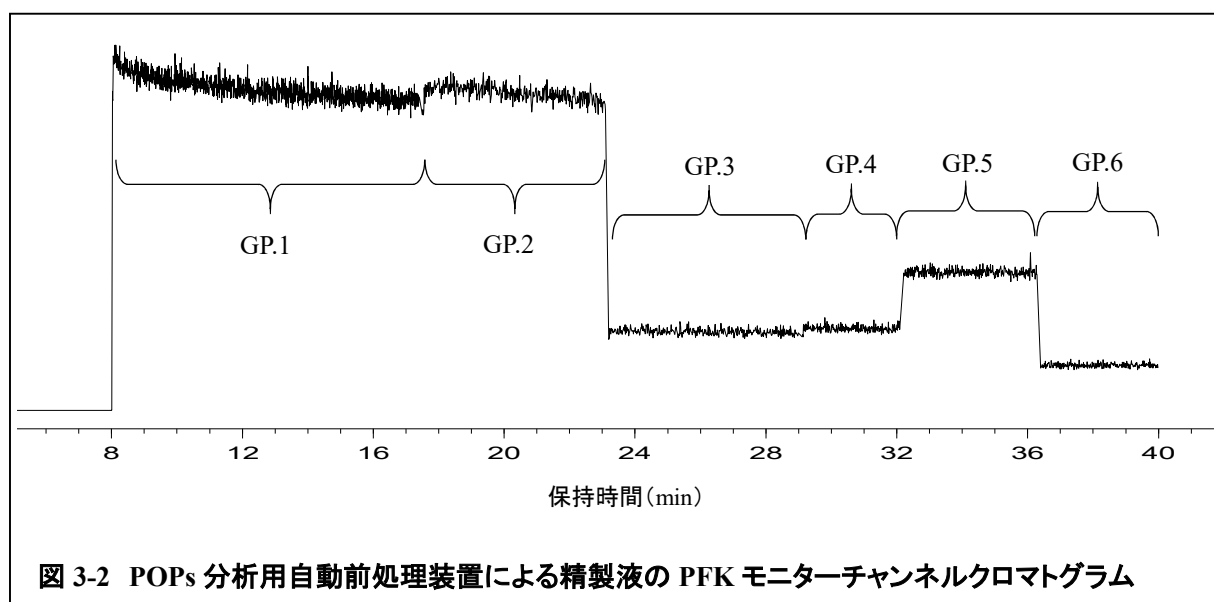
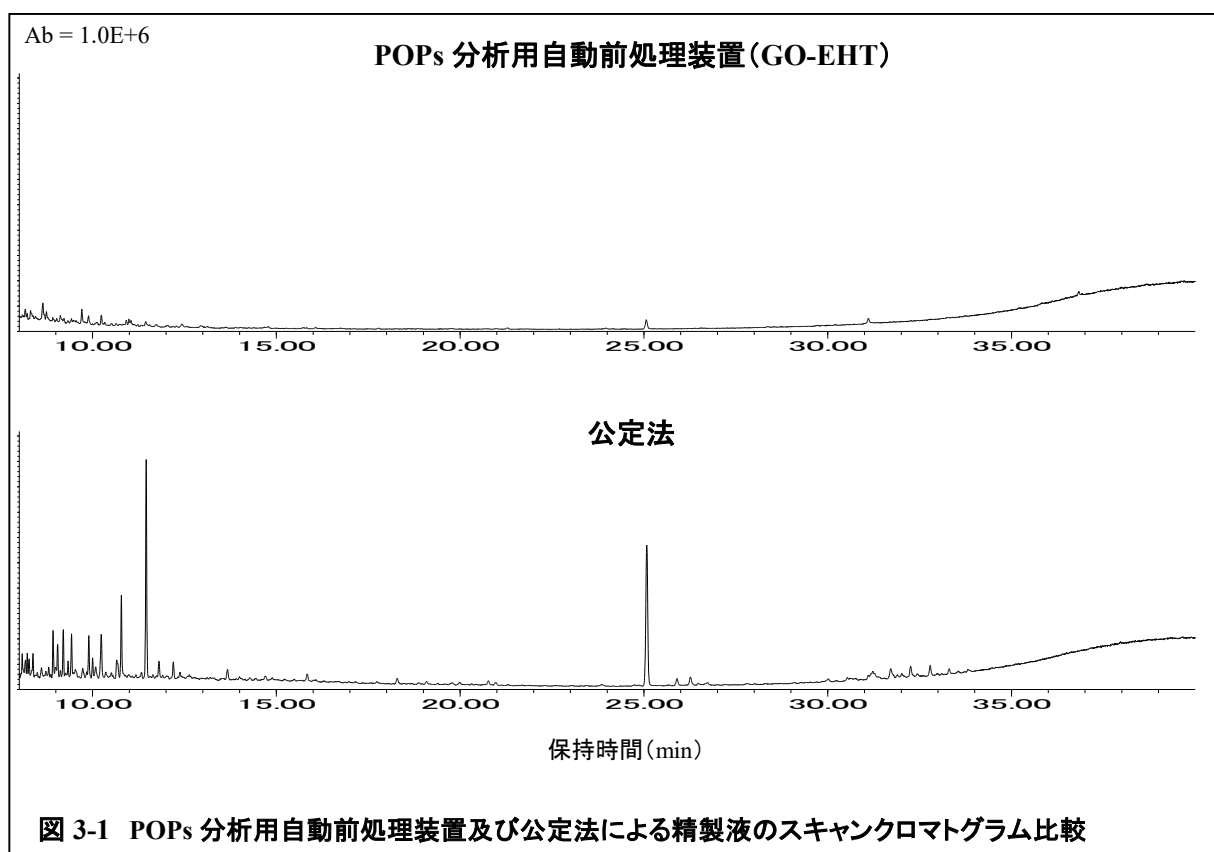


図 2-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

排ガス C 採取地点の試料(精製効果)



排ガス D 採取地点の試料(精製効果)

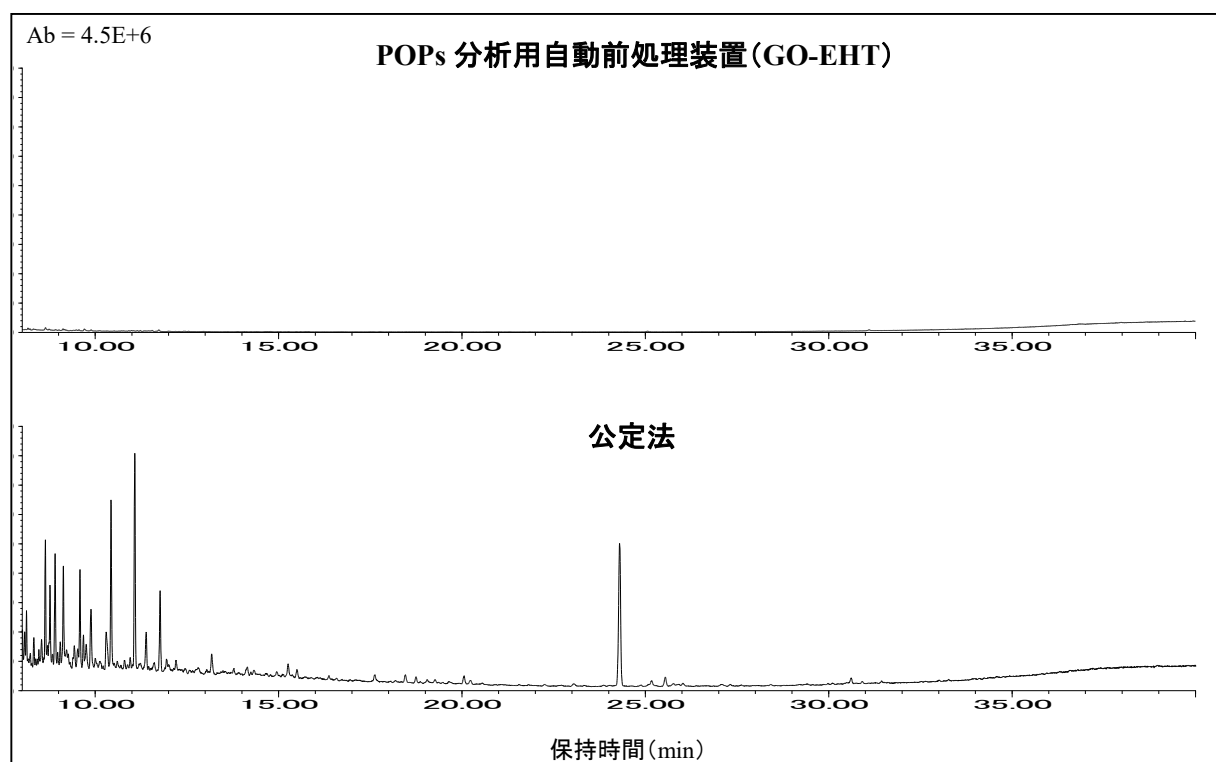


図 4-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

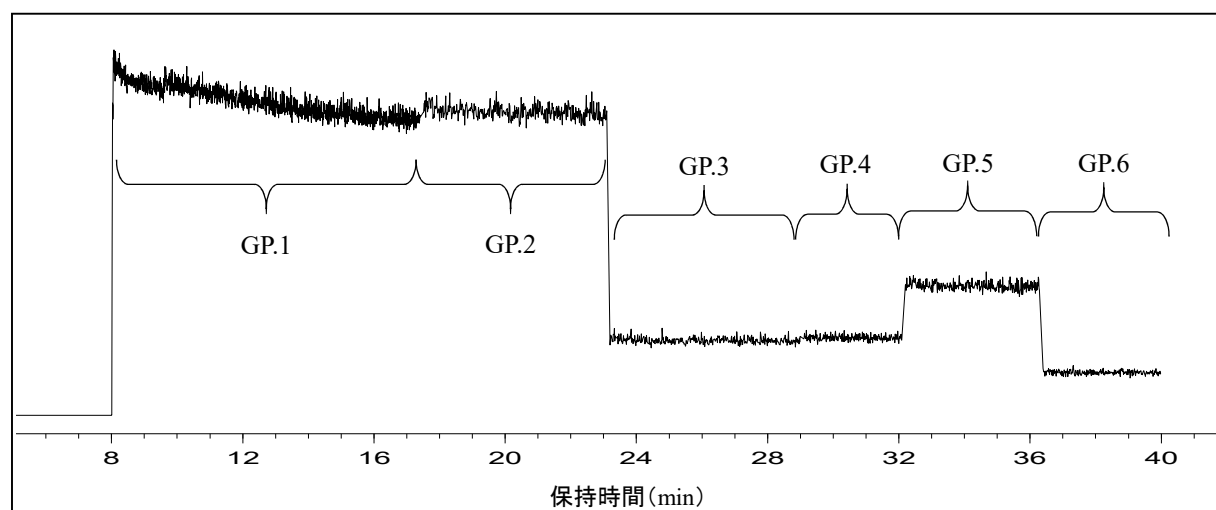


図 4-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

排ガス E 採取地点の試料(精製効果)

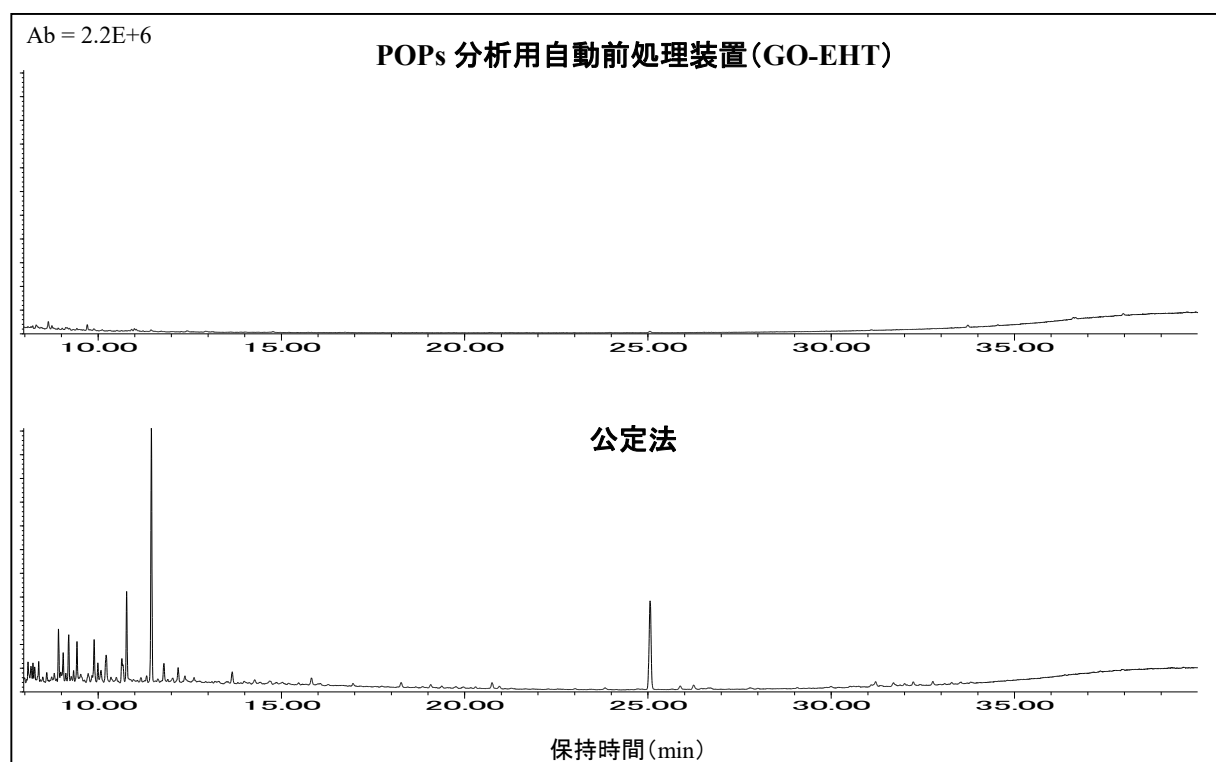


図 5-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

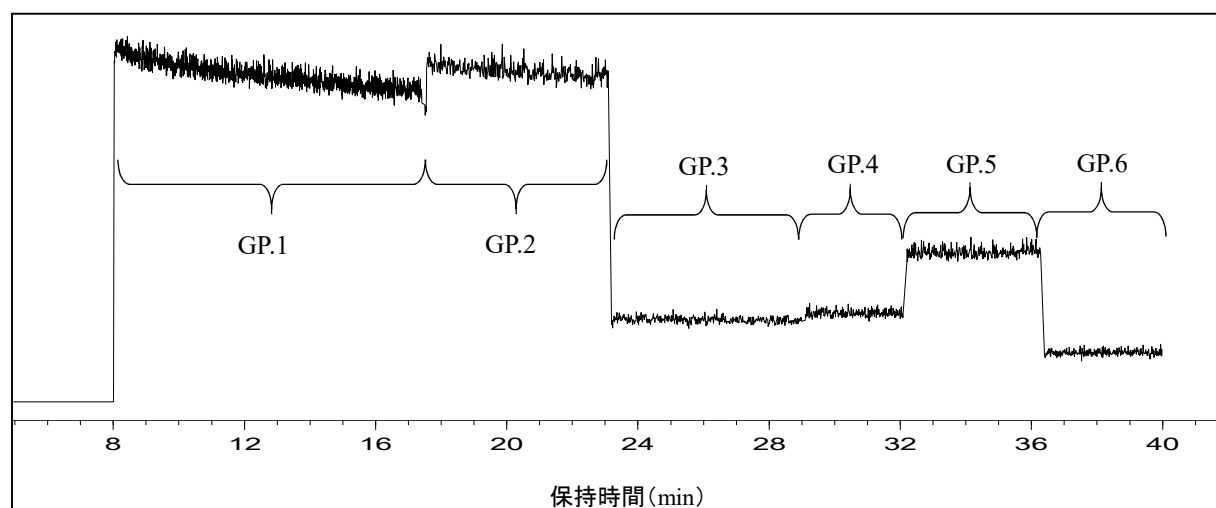


図 5-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

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>