

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 PCDEs の影響評価

1. はじめに

ダイオキシン類分析における妨害成分の一つにポリ塩化ジフェニルエーテル(以下、PCDEs)がある。PCDEs は、GC/MS 測定時の電子イオン化(EI)において、2 つの塩素が開裂したフラグメントイオンを生成するが、そのフラグメントイオンの質量数は、PCDFs のモニターイオンと同じ質量数であるため、質量分析計では分離できない。さらに、GC 分析カラムによっては、PCDEs と PCDFs を分離することができない異性体もある。そのため、**JIS K 0312:2020 解説 8 その他の解説事項 d) その他の精製操作(6.4.7)**にも記載がある様に、“濃縮液を、PCDDs 及び PCDFs 測定用(DL-PCBs のノンオルト体が含まれる場合もある)と DL-PCBs 測定用とに分画せずに測定を行う場合、試料に含まれたポリ塩化ジフェニルエーテル(PCDE)のフラグメントイオンが、PCDFs のモニターイオンに影響を及ぼすことがあるので注意が必要である。”

POPs 分析用自動前処理装置(GO-EHT)(以下、GO-EHT)を用いた GO カラムセット 18 E1 処理では、PCDDs、PCDFs、DL-PCBs を一つの溶出液で測定する仕様のため、PCDEs を多量に含む試料におい

ては、ヘキサン廃液への PCDEs の溶出だけでは不十分となり、PCDFs に PCDEs が上乗せされて定量値を過大評価してしまったり、溶出時間の近い PCDEs を PCDFs と間違えてアサインしてしまう可能性があり、注意が必要である。一方、GO カラムセット 18 E2 処理では、溶出液を DXN 画分(PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs)と PCB 画分(モノオルト体 DL-PCBs)に分画(ジクロロメタンを使用することなく、ヘキサンとトルエンのみで分画)することが可能である。本レポートでは、PCDEs を多量に含んだ試料に対して GO-EHT を用いた GO カラムセット 18 E1 処理と GO カラムセット 18 E2 処理および多層シリカゲルカラムと活性炭分散シリカゲルを用いた分画処理(以下、公定法)を行ない、各処理のクロマトグラムにおける PCDEs の影響や分離の確認および GO カラムセット 18 E2 と公定法の定量値を比較した結果について報告する。

2. 試験方法

試料溶液の調製

PCDEs を多く含む土壌試料をダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成 21 年 3 月改定)に

従い、トルエンを用いてソックスレー抽出を行い粗抽出液を調製した。粗抽出液を一定量(10 g-dry 相当)分取してヘキサンへ溶媒置換した後、ダイオキシン類内標準物質(クリーンアップスパイク： $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/DFs 17 種、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DL-PCBs 12 種)を添加し、各前処理に用いる試料溶液とした。

GO カラムセット 18 E1 による精製

試料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 GO-EHT に装着後、シーケンスをスタートさせた。約 80 分後、約 1.2 mL (PCDDs、PCDFs、DL-PCBs) 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。

GO カラムセット 18 E2 による精製

試料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 GO-EHT に装着後、シーケンスをスタートさせた。約 90 分後、約 1.0 mL の PCB 画分(モノオルト体 DL-PCBs)と 1.3 mL の DXN 画分(PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs)の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 にて測定した。

公定法による精製

多層シリカゲルカラムは、 $\phi 15 \times 190$ 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、 $\phi 9 \times 50$ mm のリバー操作が可能なガラスクロマト管を用いた。試料溶液を多層シリカゲルカラムに添加し、ヘキサン 80 mL を通液させたヘキサン精製液を約 1~2 mL 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 60 mL(前捨て)、第 2 画分 25%ジクロロメタン/ヘキサン

60 mL を通液させた後、カラムを逆にし、第 3 画分 トルエン 60 mL を通液させ、第 2 画分(モノオルト体 DL-PCBs)と第 3 画分(PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs)を濃縮し、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 にて測定した。

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 (60 m $\times$ 0.25 mm ID, TRAJAN 社製)および RH-12ms (60 m $\times$ 0.25 mm ID, INVENTX 社製)を用いて、クロマトグラムを得た。測定の昇温条件は、以下に示す。

BPX-DXN

150 $^{\circ}\text{C}$ (1 min 保持) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 220 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 260 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 320 $^{\circ}\text{C}$

RH-12ms

150 $^{\circ}\text{C}$ (1 min 保持) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 210 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 280 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 320 $^{\circ}\text{C}$

注入口温度は、290 $^{\circ}\text{C}$ 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 (1.7 mL/min) 設定で行なった。

二重収束質量分析計は、Thermo Scientific DFS DualData XL (Thermo Fisher Scientific 社製)を用いた。MS 測定はイオン源温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 、イオン化電流 1000 μA 、イオン化エネルギー 48 eV、最大イオン加速電圧 5 kV、分解能 10,000 以上でグルーピング方式により測定を行なった。

3. クロマトグラムおよび定量値の比較結果

各前処理方法から得られた BPX-DXN の PeCDFs のクロマトグラムを図 1 に、HxCDFs のクロマトグラムを図 2 に示した。

PCDEs を多量に含む試料のため GO-EHT を用いた GO カラムセット 18 E1 処理では PCDEs の大きな

ピークが確認され、定量に注意が必要であった。それに対し、GO-EHTを用いたGOカラムセット18 E2処理では「PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs」と「モノオルト体 DL-PCBs」が分画できることから PCDEs の影響を低減できていた。また、公定法から得られたクロマトグラムと同等であることから GO-EHTを用いたGOカラムセット18 E2処理はPCDEsの影響を公定法と同等に回避できると考えられる。

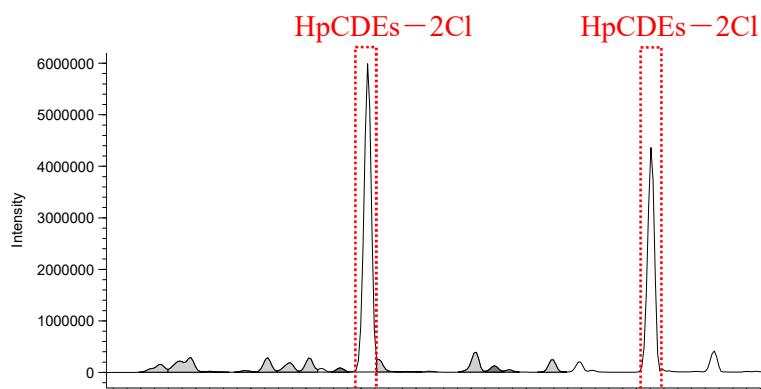
前処理法にGOカラムセット18 E2もしくは公定法を用いた際の定量結果を表1に示した。また、これらの定量結果に対しダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成21年3月改定)中の二重測定の評価を適用した結果もあわせて示した。二重測定の結果は、この試料においては2,3,7,8-位塩素置換異性体の中でPCDEsの影響を強く受けていた1,2,3,6,7,8-HxCDFと2,3,4,6,7,8-HxCDFのほか、すべてにおいてマニュアルに記載されている基準を満たしており、定量結果からも公定法と同等であることが確認できた。

以上のことから、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処理はPCDEsの影響を減少させる方法として有効であることが確認できた。

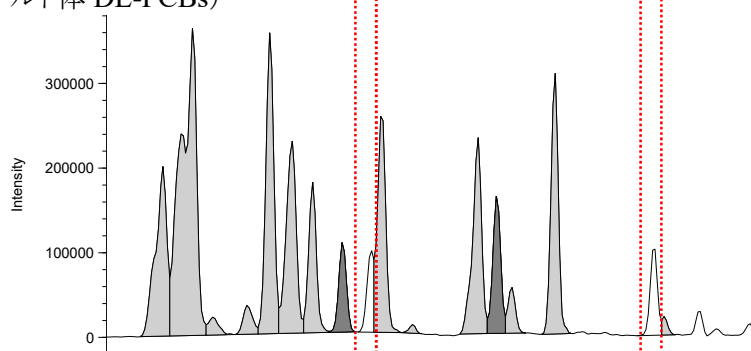
引用文献

- (1) ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル
(平成21年3月改定)
- (2) JIS K 0312²⁰²⁰ 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法
- (3) TR-GOC-006 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～土壌試料～
- (4) TR-GOC-013 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～土壌試料～

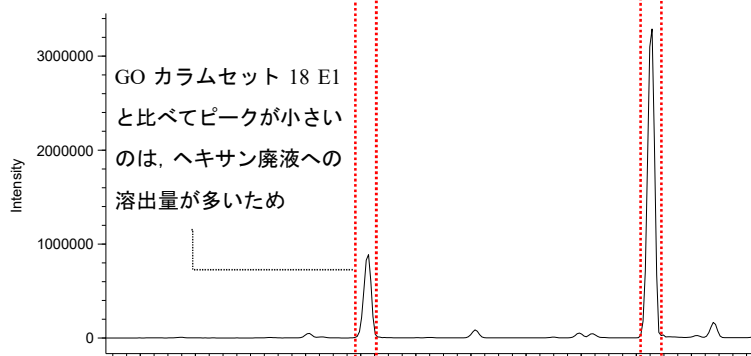
GO カラムセット 18 E1
(PCDDs、PCDFs、DL-PCBs)



GO カラムセット 18 E2
DXN 画分 (PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs)



GO カラムセット 18 E2
PCB 画分 (モノオルト体 DL-PCBs)



公定法
第3画分 (PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs)

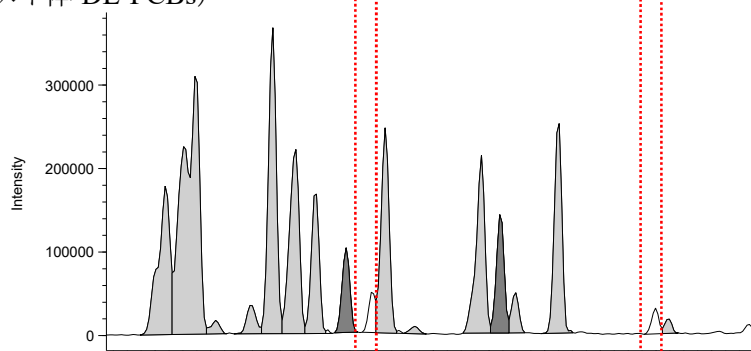
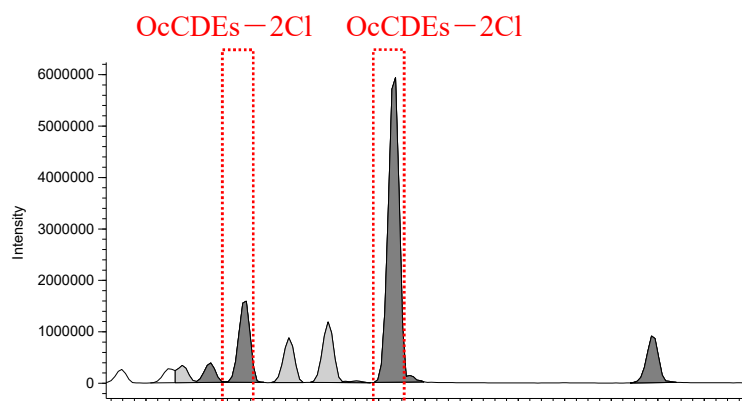
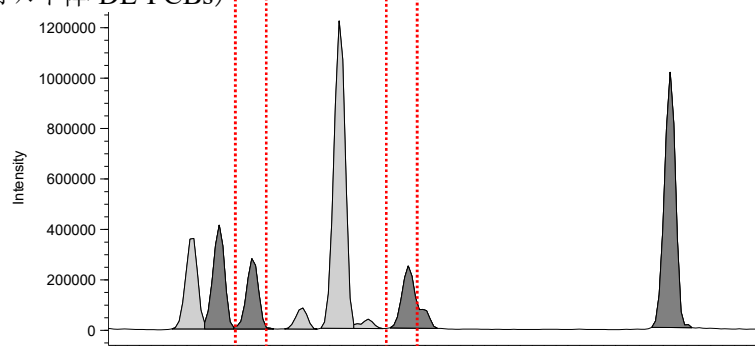


図1 BPX-DXN カラムを使用した PeCDFs のクロマトグラム結果

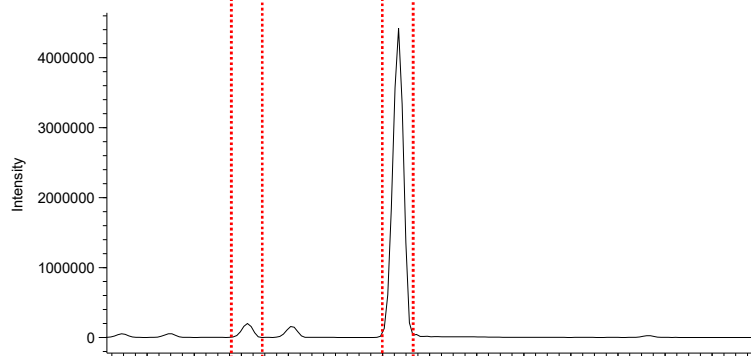
GO カラムセット 18 E1
(PCDDs、PCDFs、DL-PCBs)



GO カラムセット 18 E2
DXN 画分 (PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs)



GO カラムセット 18 E2
PCB 画分 (モノオルト体 DL-PCBs)



公定法
第 3 画分 (PCDDs、PCDFs、ノンオルト体 DL-PCBs)

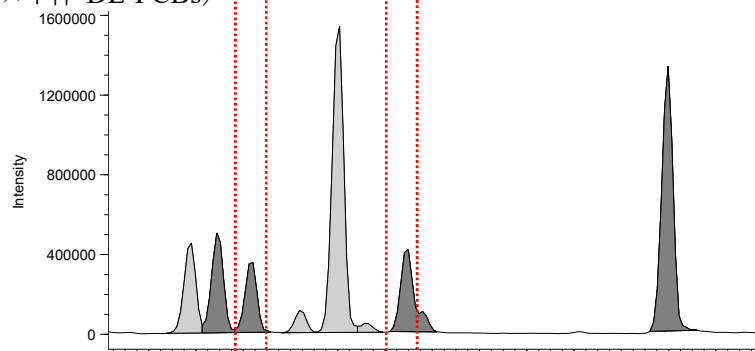


図 2 BPX-DXN カラムを使用した HxCDFs のクロマトグラム結果

表 1 GO カラムセット 18 E2 と公定法の測定値および二重測定評価結果 注 1)

	GOカラムセット18 E2		公定法		二重測定評価	
	実測 pg/g-dry	毒性等量 pg-TEQ/g-dry	実測 pg/g-dry	毒性等量 pg-TEQ/g-dry	実測 平均値の±30%	毒性等量 平均値の±15%
2,3,7,8-TeCDD	0.23		0.27		-8%	-
1,2,3,7,8-PeCDD	1.1		1.0		5%	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.1		1.0		5%	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.6		2.6		0%	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.3		2.2		2%	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	61		60		1%	-
OCDD	810		770		3%	-
2,3,7,8-TeCDF	1.9		1.9		0%	-
1,2,3,7,8-PeCDF	1.7		1.7		0%	-
2,3,4,7,8-PeCDF	2.1		2.2		-2%	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5.2		5.3		-1%	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3.5		3.7		-3%	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	(0.30)		(0.22)		15%	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF 注2)	4.8		4.1		8%	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25		25		0%	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5.9		5.3		5%	-
OCDF	110		110		0%	-
TeCDDs	36		36		0%	-
PeCDDs	20		18		5%	-
HxCDDs	27		27		0%	-
HpCDDs	100		100		0%	-
OCDD	810		770		3%	-
Total PCDDs	1000		950		3%	-
TeCDFs	42		46		-5%	-
PeCDFs	54		55		-1%	-
HxCDFs	72		73		-1%	-
HpCDFs	81		80		1%	-
OCDF	110		110		0%	-
Total PCDFs	360		370		-1%	-
Total PCDDs + PCDFs	1400		1300		4%	-
#81 3,4,4',5'-TeCB	0.83		0.81		1%	-
#77 3,3',4,4'-TeCB	10		9.6		2%	-
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	4.7		4.6		1%	-
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	1.2		1.2		0%	-
#123 2',3,4,4',5'-PeCB	3.8		3.4		6%	-
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	68		62		5%	-
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	37		36		1%	-
#114 2,3,4,4',5'-PeCB 注2)	1.2		1.2		0%	-
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	9.9		9.3		3%	-
#156 2,3,3',4,4',5'-HxCB	19		17		6%	-
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	6.1		5.6		4%	-
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	3.1		3.1		0%	-
TEQ(PCDDs+PCDFs)		5.3		5.2	-	1%
TEQ(DL-PCBs)		0.51		0.50	-	1%
TEQ(PCDDs+PCDFs+DL-PCBs)		5.9		5.7	-	2%

注 1) ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアルでは、2,3,7,8-位塩素置換体の各化合物と DL-PCBs の定量下限以上の測定値および毒性等量についてのみ評価することになっているが、本レポートでは表に示す通り、それ以外の項目についても評価した

注 2) 2,3,4,6,7,8-HxCDF は 1,2,3,6,8,9-HxCDF と、2,3,4,4',5'-PeCB(#114)は 3,3',4,5,5'-PeCB(#127)とクロマトグラム上で分離できていないため、それらを含んだ濃度である

	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