



日本環境化学会第十回環境化学技術賞受賞の技術「凝集剤を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発:2001」に改良を加え、ダイオキシン類を水中から高効率で固相抽出し捕集する薬剤を開発しました。

特徴

- **JIS規定の抽出用固相**

JIS K 0312:2005に規定された抽出用固相に求められている条件を満足→JIS K 0312:2020より分散型固相吸着—凝集法(ダイオフロック)が採用されました

- **高い回収率** 添加回収試験にて高回収率を達成

- **抽出・分析の効率化** 準備、抽出などの操作の簡便化、迅速化を実現
使用溶媒量を大幅に削減

- **分析精度の向上** ブランクフリーにて出荷(ダイオキシン類ブランク値保証)

JISで規定された抽出方法

- 6.4.3 試料からの抽出 試料の量、共存有機物の量などを考慮し、最初ろ過を行ってから、ろ液とろ過残渣とをそれぞれ別に抽出する方法、又は試料中に固相に捕集してからろ過を行ってろ過残渣だけを抽出する方法のいずれかを選択する。
 - a) 試料のろ過 ガラス繊維ろ紙(孔径0.5 μ m程度)で吸引ろ過をする。
 - b) ろ液からの抽出 固相抽出法、液-液抽出法のいずれかで行う。
 - 1) 固相抽出法 抽出固相には、ディスク形、カラム形、カートリッジ形などのものがあり、次の条件を満足しているものであれば、いずれを用いてもよい。抽出用固相に通水し、水分を除去後、ソックスレー抽出を行う。
 - 1.1) 回収率試験90%以上(20%、定量下限付近、定量下限の10倍)
 - 1.2) 通水保持試験70~130%(水道水100%)
 - 2) 液-液抽出法
 - c) ろ過残渣からの抽出 風乾後、ソックスレー抽出を行う。

JIS K 0312 : 2020(原文)

6.4.3 試料からの抽出

内標準物質を添加した試料からの抽出は、試料の量、共存有機物の量などを考慮し、最初ろ過を行ってから、ろ液とろ過残渣とをそれぞれ別に抽出する方法、又は試料中に固相に捕集してから、ろ過を行ってろ過残渣だけを抽出する方法のいずれかを選択する。

a) 試料のろ過

内標準物質を添加した試料をガラス繊維ろ紙(孔径0.5 μ m程度)で吸引ろ過し、ろ過残留物とろ液に分ける。(中略)

b) ろ液からの抽出 ろ液からの抽出は、次のいずれかによる。

1) 固相抽出法

固相抽出法は、選択した抽出用固相にa)でえたるろ液を通水し、通水後、水分を十分に除去する。水分を除去した固相をソックスレー抽出などにかけて、溶媒中に抽出する。吸着破過を起こす通水量の確認ができていない試料については、一つの抽出用固相への通水量を5L以下とする。

なお、抽出操作の詳細は、選択した抽出用固相の推奨する方法に従う。

2) 液-液抽出法

液-液抽出法は、a)で得たる液を分液漏斗に入れ、ろ液1Lに対してトルエン又はジクロロメタンを100mLの割合で添加し、振とう幅約5cm、毎分100回以上で20分間振り混ぜて抽出する。抽出を3回行い、抽出液を合わせて硫酸ナトリウムで脱水する。

なお、かき混ぜ抽出法などのこの操作方法以外の液-液抽出法であっても、抽出効率が90%以上であることが確認できれば用いてもよい。

c) ろ過残さ(渣)からの抽出

ろ過残さ(渣)からの抽出は、a)で得たるろ液残渣の水分を十分に除去した後、ソックスレー抽出又はこれと同等の抽出方法で抽出を行う。

JISで規定された抽出方法

JIS K 0312:2020より分散型固相吸着ー凝集法(ダイオフロック)が採用されました

- 6.4.3.3 固相に捕集後ろ過を行う方法
 - a) 固相への捕集 分散型固相吸着ー凝集法は、内標準物質を添加した試料のpHを、凝集を起こす範囲に調整する。更に分散型固相吸着ー凝集剤を添加し、十分にかくはん後、凝集物が沈降するまで静置する。
 - b) 試料のろ過 a)で固相に捕集した試料をろ過する。
 - c) ろ過残渣からの抽出 6.4.3.2c)と同様に、ろ過残渣から抽出する。
 - d) 抽出液の調整 試料容器内壁をトルエン又はジクロロメタンで洗浄した洗液を硫酸ナトリウムで脱水後、c)で得られた抽出液に合わせる。これを濃縮器で濃縮し、トルエンで一定量とし、抽出液とする。
- 9.3.2 a) 3)
 - 分散型固相吸着ー凝集剤を用いた抽出においては、凝集剤が十分に凝集を起こすようにpHが最適な範囲に調整されていることを、添加の前後で確認する。

JIS K 0312 : 2020(原文)

6.4.3.3 固相に捕集後ろ過を行う方法

固相に捕集後ろ過を行う方法は、次による。操作の詳細は、選択した分散型固相吸着ー凝集剤の推奨する方法に従う。

a) 固相への捕集

分散型固相吸着ー凝集法は、内標準物質を添加した試料のpHを、凝集を起こす範囲に調整する。さらに分散型固相吸着ー凝集剤を添加し、十分にかくはん後、凝集物が沈降するまで静置する。

なお、懸濁物質が多く目詰まりしやすい試料では、内標準物質を添加し、孔径の大きいろ紙を用いて多段階のろ過を行った後、ろ液のpHを、凝集を起こす範囲に調整してから分散型固相吸着ー凝集剤を添加してもよい。このとき、ろ過残渣はc)の操作と同様に抽出する。

b) 試料のろ過

6.4.3.2a)と同様に、a)で固相に捕集した試料をろ過する。

c) ろ過残渣からの抽出

6.4.3.2c)と同様に、ろ液残渣から抽出する。

d) 抽出液の調整

試料容器内壁をトルエン又はジクロロメタンで洗浄した洗液を硫酸ナトリウムで脱水後、c)で得られた抽出液に合わせる。これを濃縮器で濃縮し、トルエンで一定量とし、抽出液とする。

9.3.2 a) 3)

分散型固相吸着ー凝集剤を用いた抽出においては、凝集剤が十分に凝集を起こすようにpHが最適な範囲に調整されていることを、添加の前後で確認する。

ダイオフロック® を採用する際の確認試験について

2020年3月27日 NITEの見解より

・新規にダイオフロック法を導入する事業所は、業務へ導入前に自社で定める手順に則って問題なくダイオフロック法を実施できることを自ら確認してください。（濃度既知試料の測定や従来法との比較試験等による確認試験でも可。）

認定申請書記載事項変更届を提出の際は、どのような確認を行ったのかを説明する資料を添付

ダイオフロック® の性能検討試験(参考資料)

以下の内容結果は、JIS K 0312:2020になる以前のJISで検討した項目になります。

1. 添加回収試験

水道水20LにNative STDを定量下限付近および定量下限の10倍の各濃度で添加し、回収率を確認

(各濃度2回以上行い、平均90%以上の回収率が必要)

※水道水に内標準物質ではなくnativeの標準物質を添加し、抽出後にクリーンアップスパイクを添加したのは、精製以降の操作による影響を排除し、ダイオフロック®を用いた固相吸着・凝集法における捕集、抽出操作のみの回収率を評価するためである。

2. 従来法との比較

固相抽出捕集法と、従来法との2重測定を行い、測定偏差および回収率を確認

1. 添加回収試験

JIS K 0557 に規定するA3の水又は水道水に内標準を添加してその試料20Lを通水した場合の回収率が90%以上である。定量下限付近及び定量下限の10倍の各濃度で2回以上行った平均値で確認する。

(方法)

水道水をガロンビン6本に20L準備し、定量下限付近ならびに定量下限の10倍になるように標準物質を添加し、各濃度2回ずつダイオフロック®を用いて分析を行い、標準物質の回収率を算出した。

2. 従来法との比較

(方法)

ダイオフロック®を用いた固相抽出捕集法と従来法としてODSを用いた固相抽出法および液々抽出法による分析を行い、2重測定としての偏差と回収率の比較を行った。

分析は試料水にクリーンアップスパイクを添加した後行った。

添加回収試験結果(定量下限付近)	試験-1 (%)	試験-2 (%)	平均回収率 (%)
2,3,7,8-TeCDD	99.5	90.8	95.2
1,2,3,7,8-PeCDD	108.6	105.5	107.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	93.3	90.3	91.8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	113.9	99.6	106.8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	101.4	105.5	103.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	106.0	97.7	101.9
OCDD	94.3	93.2	93.8
2,3,7,8-TeCDF	104.0	104.4	104.2
1,2,3,7,8-PeCDF	95.3	94.5	94.9
2,3,4,7,8-PeCDF	90.6	91.1	90.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	101.9	106.6	104.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	108.1	106.2	107.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	90.2	94.5	92.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	104.3	108.5	106.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	96.8	90.8	93.8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109.0	94.5	101.8
OCDF	91.7	93.7	92.7
#81 3,4,4',5'-TeCB	96.0	108.0	102.0
#77 3,3',4,4'-TeCB	116.0	99.7	107.9
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	88.9	103.0	96.0
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	111.5	96.1	103.8
#123 2',3,4,4',5'-PeCB	92.3	94.6	93.5
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	106.2	99.8	103.0
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	101.5	95.1	98.3
#114 2,3,4,4',5'-PeCB	96.5	111.2	103.9
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	102.7	114.3	108.5
#156 2,3,3',4,4',5'-HxCB	104.2	93.6	98.9
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	112.1	110.0	111.1
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	104.4	89.6	97.0

定量下限付近の濃度の添加回収試験結果

- ・ダイオキシン: 91.8~107.1%
- ・フラン: 90.9~107.2%
- ・コプラナPCB: 93.5~111.1%

2回の平均回収率はすべての異性体において90%以上であり、JISに求められている条件を満たしている。

添加回収試験結果(定量下限×10)	試験-1 (%)	試験-2 (%)	平均回収率 (%)
2,3,7,8-TeCDD	101.1	90.2	95.6
1,2,3,7,8-PeCDD	90.6	89.8	90.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	93.3	90.4	91.9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	95.2	89.0	92.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	97.8	102.7	100.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	93.4	101.9	97.7
OCDD	92.8	93.4	93.1
2,3,7,8-TeCDF	120.0	114.9	117.4
1,2,3,7,8-PeCDF	105.1	90.1	97.6
2,3,4,7,8-PeCDF	94.3	89.1	91.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	95.8	91.8	93.8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	91.4	97.4	94.4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	94.7	92.1	93.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	87.9	93.5	90.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	95.1	95.9	95.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	95.9	94.6	95.3
OCDF	92.4	90.3	91.4
#81 3,4,4',5'-TeCB	101.4	94.4	97.9
#77 3,3',4,4'-TeCB	93.6	104.6	99.1
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	94.6	100.1	97.3
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	88.1	94.6	91.3
#123 2',3,4,4',5'-PeCB	97.0	91.4	94.2
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	113.7	115.8	114.8
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	101.1	107.7	104.4
#114 2,3,4,4',5'-PeCB	102.0	98.8	100.4
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	93.4	95.0	94.2
#156 2,3,3',4,4',5'-HxCB	94.8	94.1	94.4
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	94.2	99.6	96.9
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	92.6	93.6	93.1

定量下限の10倍濃度の添加回収試験結果

- ・ダイオキシン: 90.2~100.2%
- ・フラン: 90.7~117.4%
- ・コプラナPCB: 91.3~114.8%

2回の平均回収率はすべての異性体において90%以上であり、JISに求められている条件を満たしている。

	pH	電気伝導率 (mS/m)	SS (mg/L)	n-Hexane抽出物 (mg/L)	DOC (mg/L)
処分場放流水-1	7.7	712	5.0	0.23	4.8
処分場放流水-2	6.8	577	5.0	0.51	19.8
処分場浸出水-1	7.7	812	6.0	0.56	19.6
処分場浸出水-2	7.7	68.9	14	0.78	11.9
焼却炉排水	7.2	141	52	5.32	63.1
スクラバー排水	7.6	106	13	0.68	28.2
下水処理場放流水	7.6	1030	2.0	0.32	6.6
化学工場排水	6.9	21.4	1.2	0.82	10.2
河川水	7.6	22.7	4.0	0.34	7.9
湖沼水	7.6	22.9	3.0	0.26	7.9
地下水	7.6	33.3	4.0	0.22	3.0
海水	7.8	4600	6.0	0.04	1.7

表に示した通り広範囲の試料水を用い、従来法との比較試験を行った。

比較検討試験に用いた試料水の性状

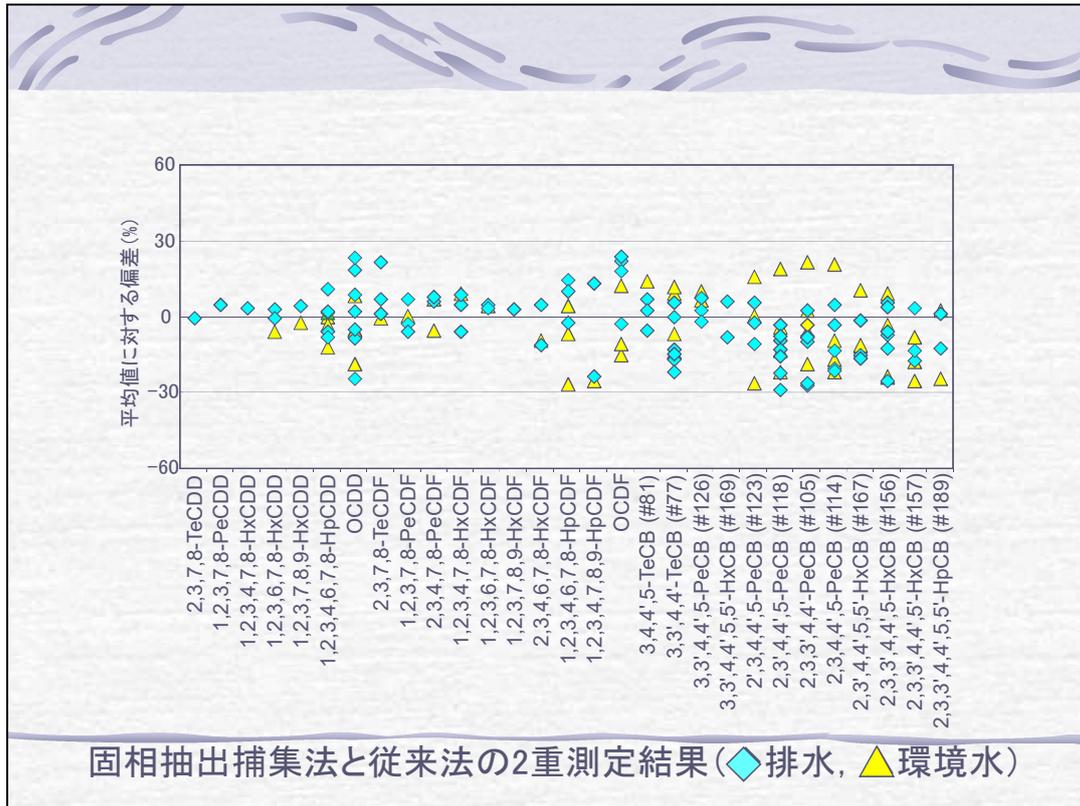
・pH	6.8~7.8	
・電気伝導率	21.4~4600	mS/m
・SS濃度	1.2~52	mg/L
・ノルマルヘキサン抽出物	0.04~5.32	mg/L
・溶存有機体炭素	1.7~63.1	mg/L

排水

- ・処分場放流水(2種)
- ・処分場浸出水(2種)
- ・焼却炉排水
- ・スクラバー排水
- ・下水処理場放流水
- ・化学工場排水

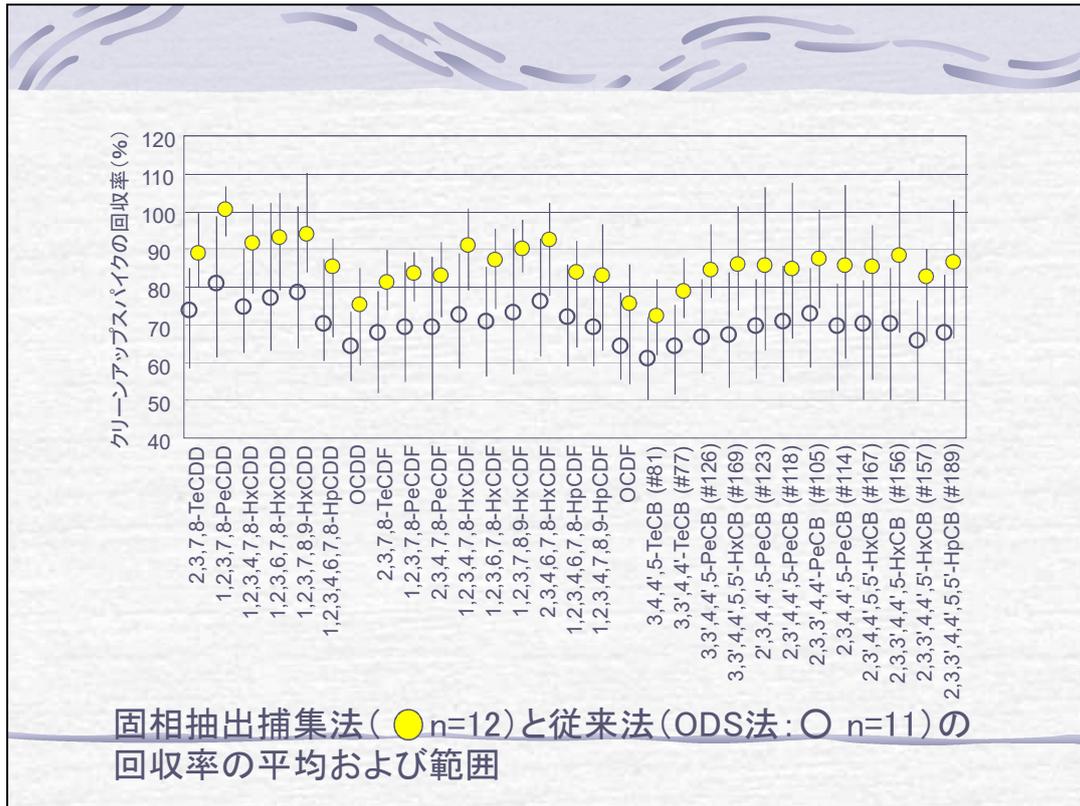
環境水

- ・河川水
- ・湖沼水
- ・地下水
- ・海水



固相抽出捕集法と従来法の2重測定結果

すべて±30%以内に収まっており、従来法とよく一致している。



固相抽出捕集法と従来法(ODS法)におけるクリーンアップスパイクの回収率の平均値とその範囲

固相抽出捕集法ではクリーンアップスパイクの平均回収率は86%であり、ODS法の約70%を上回っている。
固相抽出捕集法のダイオキシン、フランの回収率の範囲は、ODS法のそれより狭く、ばらつきが少ない。

回収率平均値と変動係数	固相抽出捕集法 (n=12)		ODS法 (n=11)	
	平均値 (%)	変動係数 (%)	平均値 (%)	変動係数 (%)
2,3,7,8-TeCDD	89	7.7	74	12.4
1,2,3,7,8-PeCDD	100	4.7	81	15.4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	92	7.3	75	13.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	93	7.0	77	16.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	94	7.5	78	14.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	85	8.5	70	11.6
OCDD	75	9.4	64	8.7
2,3,7,8-TeCDF	81	6.2	68	13.9
1,2,3,7,8-PeCDF	84	6.2	69	15.2
2,3,4,7,8-PeCDF	83	7.8	69	15.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	91	7.4	73	14.9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	87	6.8	71	14.4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	90	5.5	73	16.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	93	7.2	76	15.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	84	9.2	72	13.9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	83	9.7	69	12.3
OCDF	75	10.7	64	10.3
#81 3,4,4',5'-TeCB	72	9.4	61	14.0
#77 3,3',4,4'-TeCB	79	7.5	64	12.2
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	84	6.7	67	12.0
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	86	10.3	67	12.6
#123 2,3,4,4',5'-PeCB	86	12.8	70	13.2
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	85	12.2	71	13.8
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	88	9.4	73	13.3
#114 2,3,4,4',5'-PeCB	86	13.8	70	14.3
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	85	13.2	70	15.4
#156 2,3,3',4,4',5'-HxCB	88	13.0	70	17.3
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	83	9.5	66	15.1
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	86	12.8	68	16.7

固相抽出捕集法と従来法(ODS法)におけるクリーンアップスパイクの回収率の平均値と変動係数

固相抽出捕集法ではクリーンアップスパイクの平均回収率は86%であり、ODS法の約70%を上回っている。固相抽出捕集法のダイオキシン、フランの回収率の変動係数は、平均8%とODS法の平均14%を下回っている。

以上のことから、固相抽出捕集法はODS法と比較して、水質の影響を受けにくく、安定した回収率を得ることができることを確認された。

ま と め

- ・固相抽出用捕集剤ダイオブロック® を用いた固相抽出捕集法は、新JIS(JIS K0312:2020)にて、分散型固相吸着-凝集法として、採用されました。
- ・従来法との測定値比較もよく一致しており、ODS法よりも低コストで、操作は簡便であり、実作業時間も短い。
- ・安定した高い捕集率が得られ、広範な性状の水試料に適用可能である。

ダイオフロック® の適用範囲

対象物質	ダイオキシン類(PCDDs/PCDFs, Co-PCBs)
対象試料	<ダイオフロック環境水用> 環境水(河川水, 地下水, 湖沼水, 海水等) <ダイオフロック排水用> 排水, 放流水(処分場放流水, 下水処理場放流水, 施設排水, 焼却施設排水等)
試料水量	5Lまで(ダイオフロック1本当たり)
適用pH	pH6~9

ダイオフロック® の仕様

成分	活性炭を吸着固相として含む混合物	
製品状態	灰色粉末	
製品外装	9ml褐色瓶	
ダイオキシン初期濃度	環境水用	0.05pg-TEQ/1本未満
	排水用	0.2pg-TEQ/1本未満

