

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

POP<sub>s</sub> 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

## ～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でき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<sup>(1)</sup>。そして、この度、品質向上と取り扱い易さの向上を目的に、POP<sub>s</sub> 分析用自動前処理装置(GO-EHT)を開発した。

本レポートでは、POP<sub>s</sub> 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

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:<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- PCDD/DFs 17種、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- 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 $\mu$ L 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 $\times$ 190mm 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 $\times$ 50mm 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 $\mu$ L 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 $^{\circ}$ C (1 分保持) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/分 $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 2 $^{\circ}$ C/分 $\rightarrow$ 260 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/分 $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C (3.5 分保持)

注入口温度は、250 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C、イオン化電流 500 $\mu$ A、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 34.6 $\mu$ A、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-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		105	103	114	110	109	108	103	-	114	4
1,2,3,7,8-PeCDD		98	99	101	110	102	102	98	-	110	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD		107	102	104	100	110	104	100	-	110	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		105	98	102	100	108	103	98	-	108	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD		107	101	106	104	109	106	101	-	109	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		103	101	110	109	105	106	101	-	110	4
OCDD		95	99	105	106	99	101	95	-	106	5
-----											
2,3,7,8-TeCDF		107	101	104	100	107	104	100	-	107	3
1,2,3,7,8-PeCDF		101	96	103	108	96	101	96	-	108	5
2,3,4,7,8-PeCDF		102	100	98	109	98	102	98	-	109	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		108	103	107	102	108	105	102	-	108	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF		105	101	101	99	107	103	99	-	107	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		102	100	104	103	105	103	100	-	105	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF		104	99	103	98	108	102	98	-	108	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		105	102	108	109	104	105	102	-	109	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		100	100	105	110	102	104	100	-	110	4
OCDF		94	97	105	102	98	99	94	-	105	4
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	104	98	95	93	104	99	93	-	104	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	103	98	97	97	104	100	97	-	104	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	104	100	97	92	106	100	92	-	106	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	98	97	101	100	96	98	96	-	101	2
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	104	98	92	93	102	98	92	-	104	6
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	101	95	93	93	95	96	93	-	101	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	99	91	96	92	93	94	91	-	99	3
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	102	94	102	99	98	99	94	-	102	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	101	96	95	94	99	97	94	-	101	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	99	91	98	92	94	95	91	-	99	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	100	92	96	92	95	95	92	-	100	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	98	91	97	96	94	95	91	-	98	3

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		102	106	108	102	106	105	102	-	108	2
1,2,3,7,8-PeCDD		104	110	103	94	110	104	94	-	110	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		105	106	107	103	106	105	103	-	107	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD		102	106	105	102	104	104	102	-	106	2
1,2,3,7,8,9-HxCDD		105	107	107	102	107	106	102	-	107	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		103	106	106	102	104	104	102	-	106	2
OCDD		98	105	103	97	104	101	97	-	105	4
-----											
2,3,7,8-TeCDF		103	105	107	102	106	104	102	-	107	2
1,2,3,7,8-PeCDF		101	104	100	95	109	102	95	-	109	5
2,3,4,7,8-PeCDF		102	110	106	96	109	105	96	-	110	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		106	106	107	103	105	106	103	-	107	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF		104	106	105	102	104	104	102	-	106	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF		102	100	103	100	101	101	100	-	103	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF		101	104	106	102	101	103	101	-	106	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		101	106	106	102	103	104	101	-	106	2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		100	101	104	99	103	101	99	-	104	2
OCDF		99	103	103	97	102	101	97	-	103	3
-----											
3,4,4',5-TeCB	#81	100	103	102	98	101	101	98	-	103	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	101	102	103	98	101	101	98	-	103	2
3,3',4,4',5-PeCB	#126	101	105	105	99	102	102	99	-	105	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	99	106	100	97	105	101	97	-	106	4
-----											
2',3,4,4',5-PeCB	#123	102	101	101	101	101	101	101	-	102	0
2,3',4,4',5-PeCB	#118	97	98	99	100	96	98	96	-	100	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	94	93	97	95	97	95	93	-	97	2
2,3,4,4',5-PeCB	#114	101	100	101	99	96	99	96	-	101	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	99	95	97	95	93	96	93	-	99	2
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	96	94	91	99	93	94	91	-	99	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	98	95	93	99	94	96	93	-	99	3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	97	94	92	99	93	95	92	-	99	3

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		104	98	100	103	101	101	98	-	104	2
1,2,3,7,8-PeCDD		99	101	96	102	96	99	96	-	102	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD		115	110	107	111	113	111	107	-	115	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD		117	111	110	110	108	111	108	-	117	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD		117	110	102	111	105	109	102	-	117	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		107	108	105	107	105	107	105	-	108	1
OCDD		103	102	102	102	98	101	98	-	103	2
-----											
2,3,7,8-TeCDF		105	101	101	103	101	102	101	-	105	2
1,2,3,7,8-PeCDF		98	100	100	101	102	100	98	-	102	2
2,3,4,7,8-PeCDF		98	104	101	104	102	102	98	-	104	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF		112	108	101	106	104	106	101	-	112	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		112	108	103	107	106	107	103	-	112	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		111	109	106	109	106	108	106	-	111	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF		119	115	106	111	109	112	106	-	119	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		106	107	104	107	105	106	104	-	107	1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		105	106	103	104	99	103	99	-	106	2
OCDF		107	106	104	106	107	106	104	-	107	1
-----											
3,4,4',5'-TeCB	#81	100	98	98	96	94	97	94	-	100	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	107	104	102	101	99	103	99	-	107	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	103	100	95	100	96	99	95	-	103	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	101	100	97	99	97	99	97	-	101	2
-----											
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	98	100	96	100	102	99	96	-	102	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	95	98	97	100	101	98	95	-	101	2
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	93	95	94	96	97	95	93	-	97	2
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	97	99	97	100	102	99	97	-	102	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	94	95	95	99	100	97	94	-	100	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	93	95	97	99	96	96	93	-	99	3
2,3,3',4,4',5',5'-HxCB	#157	93	94	93	95	93	94	93	-	95	1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	98	94	99	100	100	98	94	-	100	2

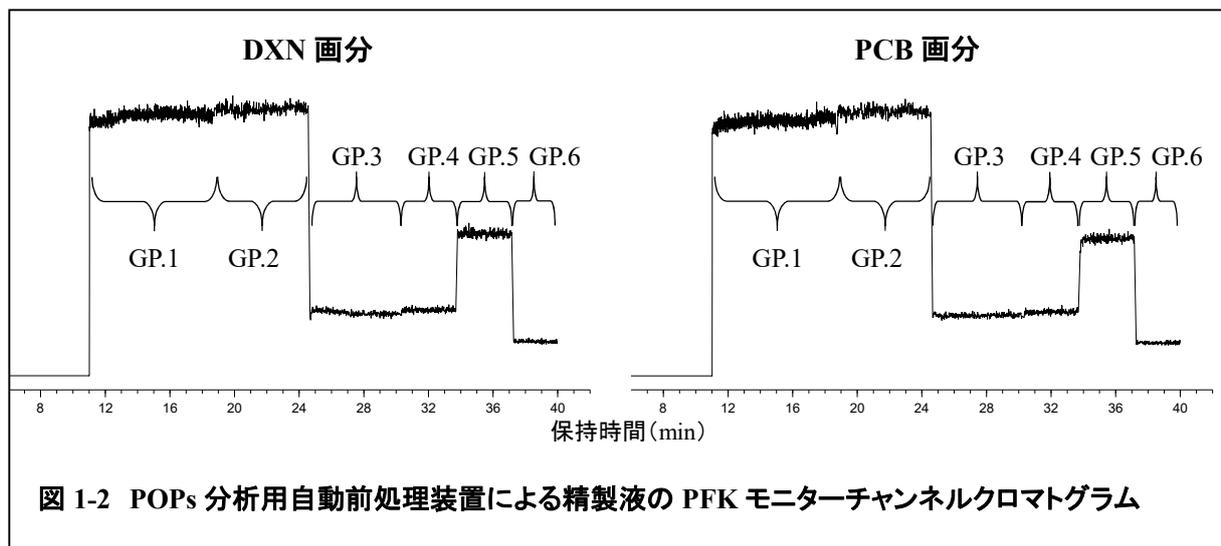
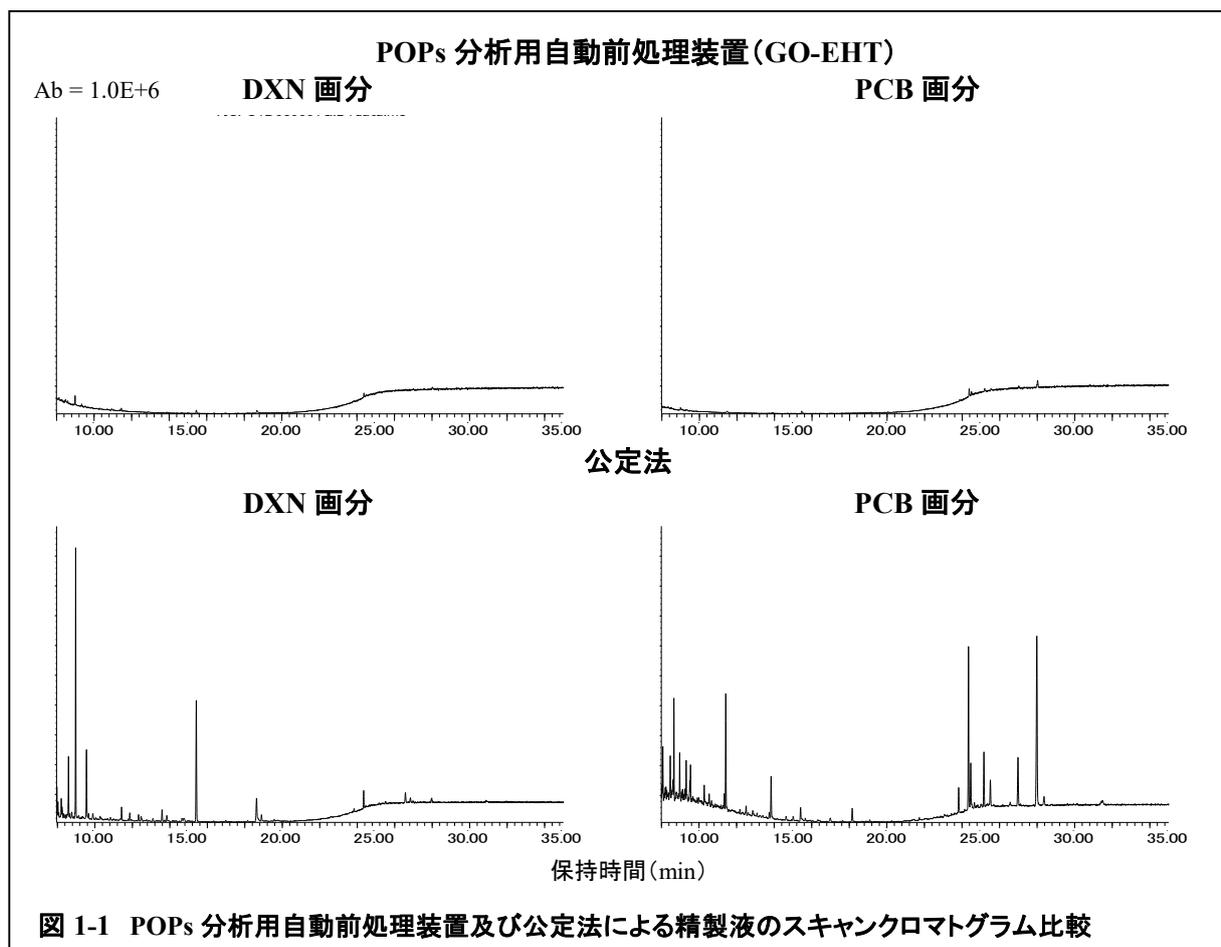
表-4 排ガス D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

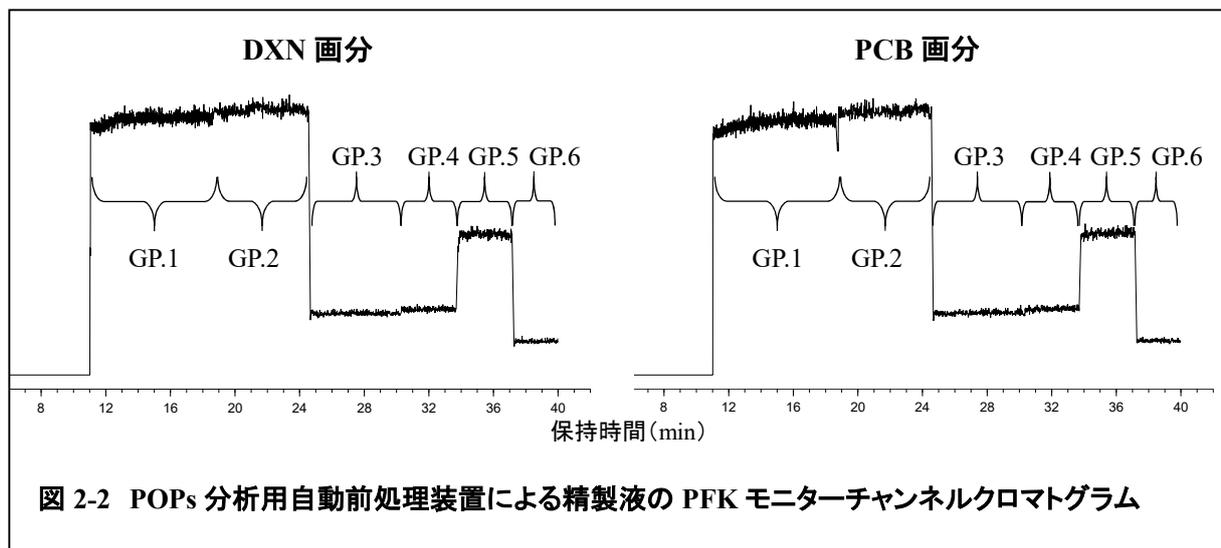
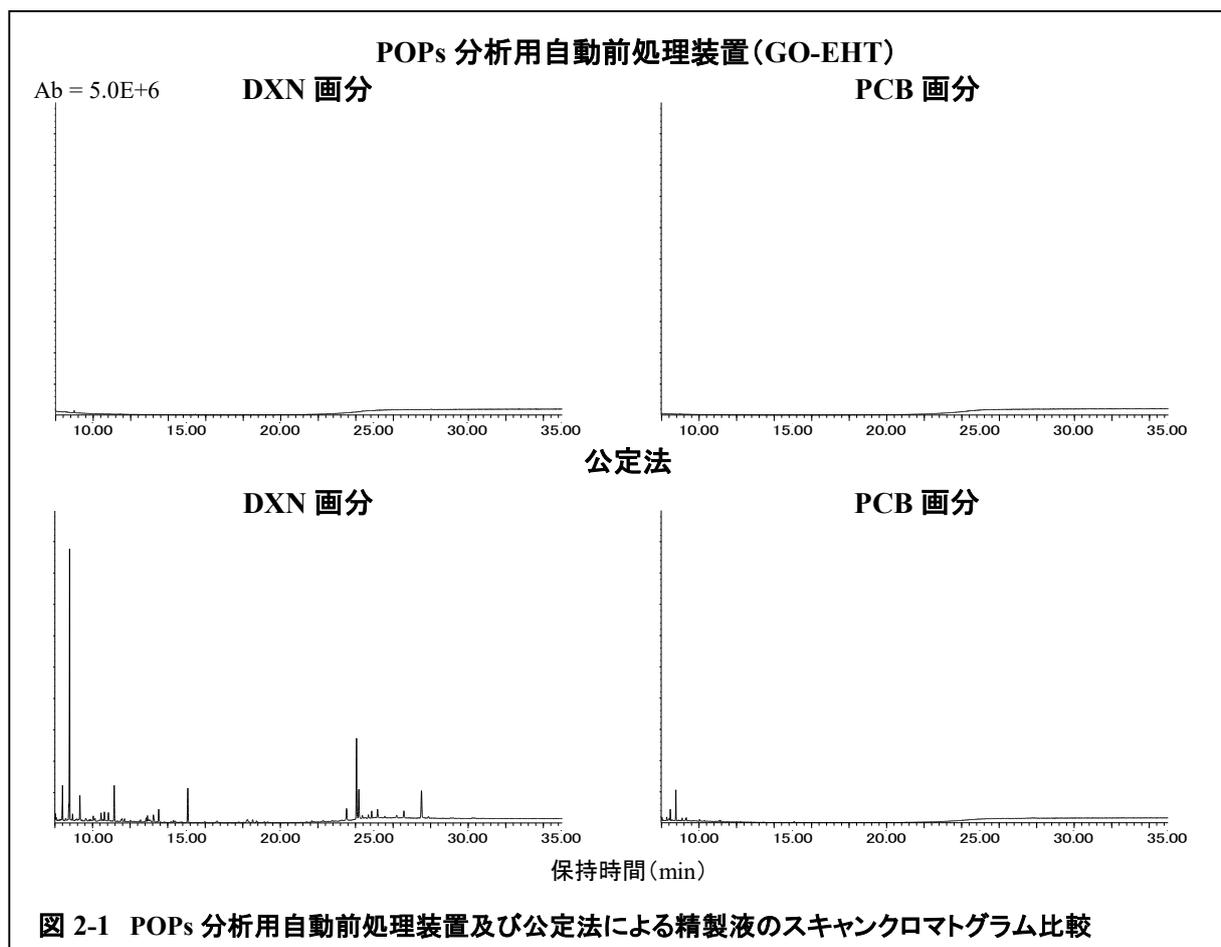
表-5 排ガス E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

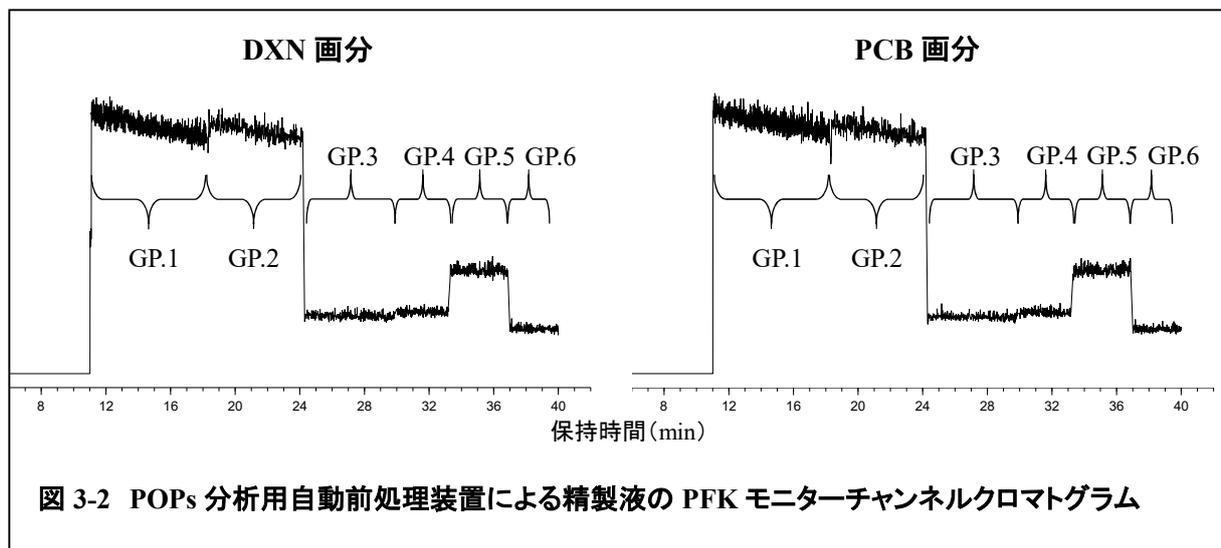
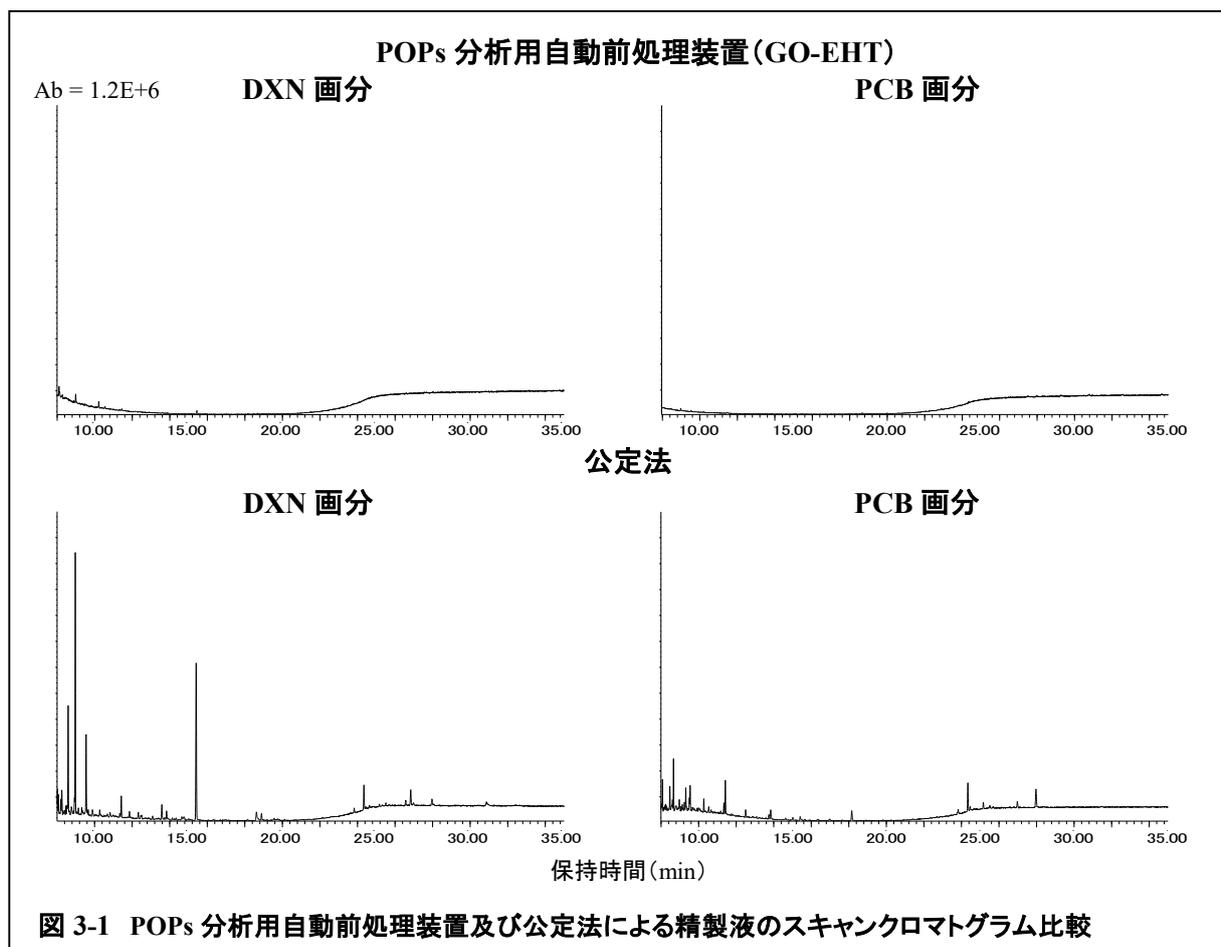
排ガス A 採取地点の試料(精製効果)



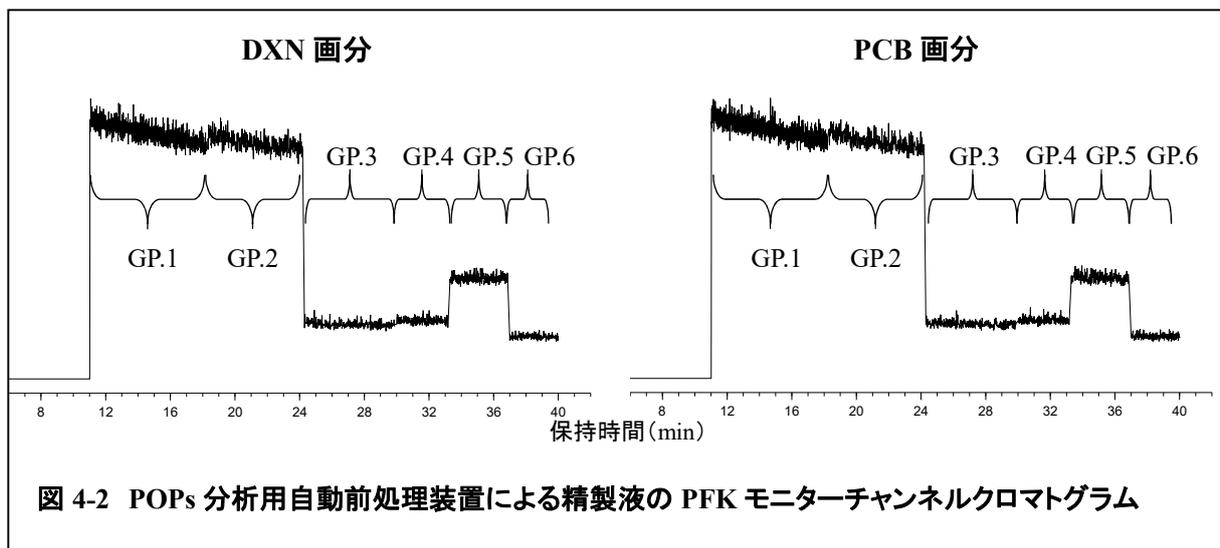
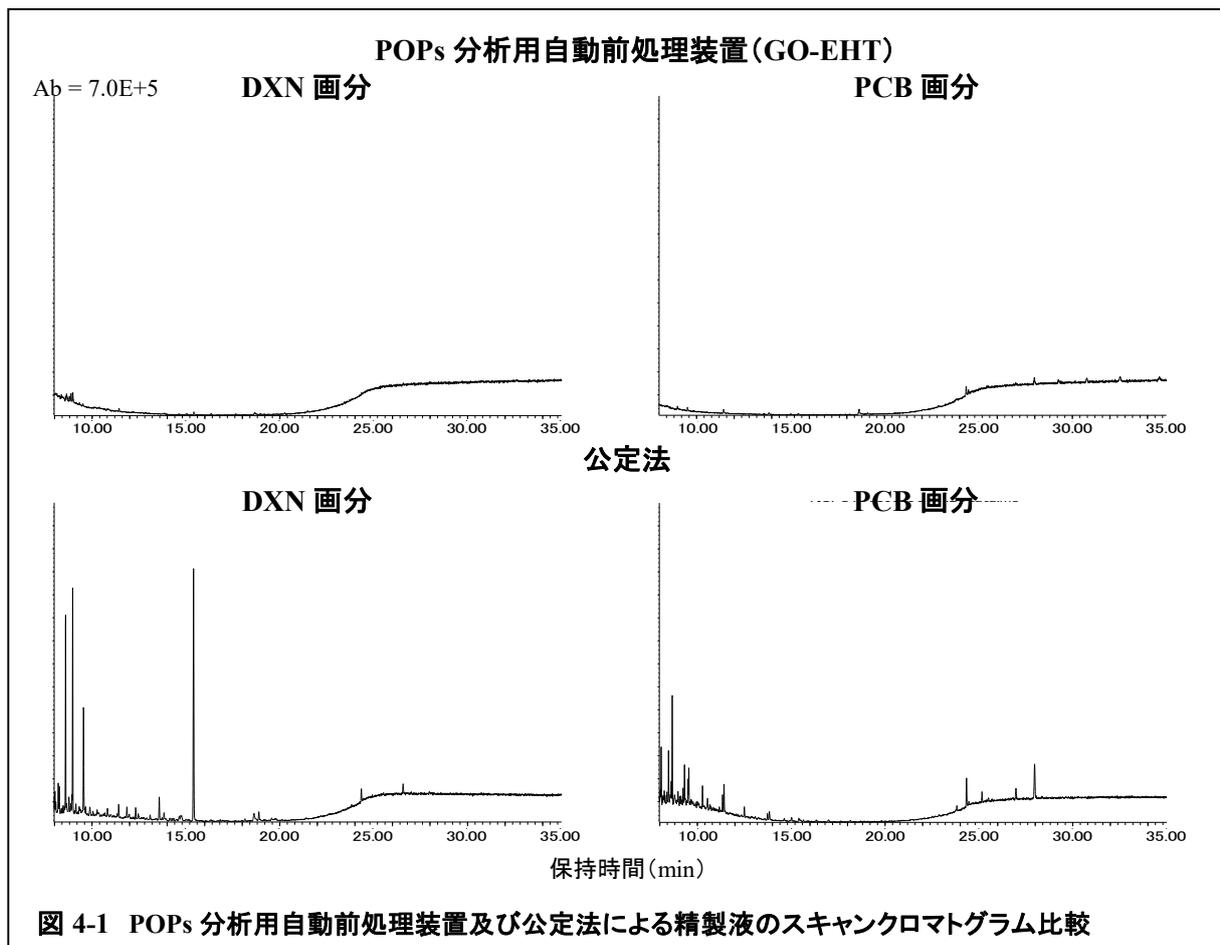
排ガス B 採取地点の試料(精製効果)



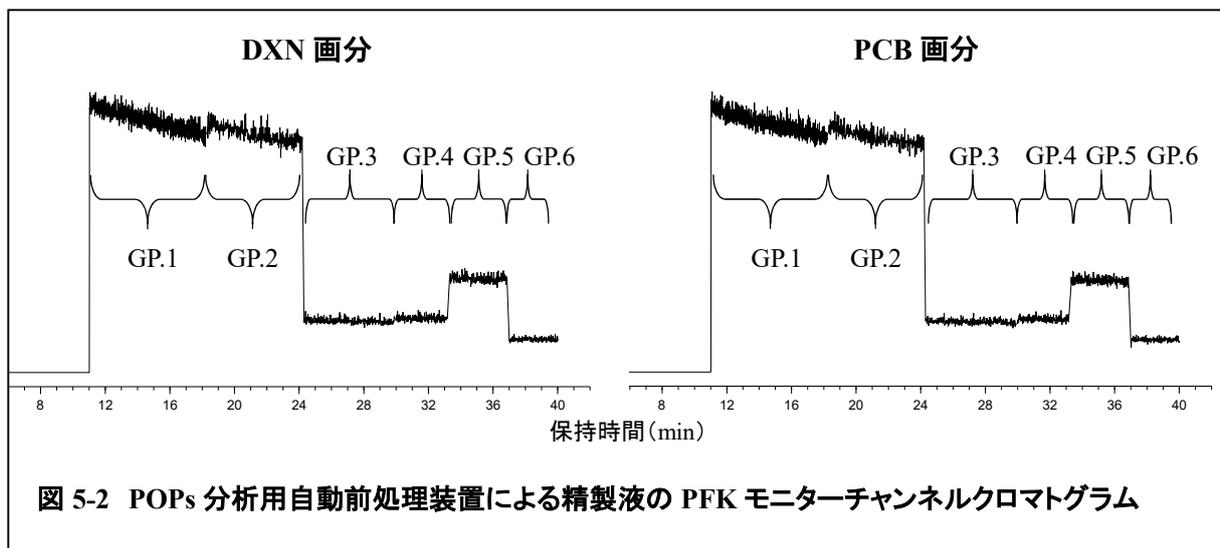
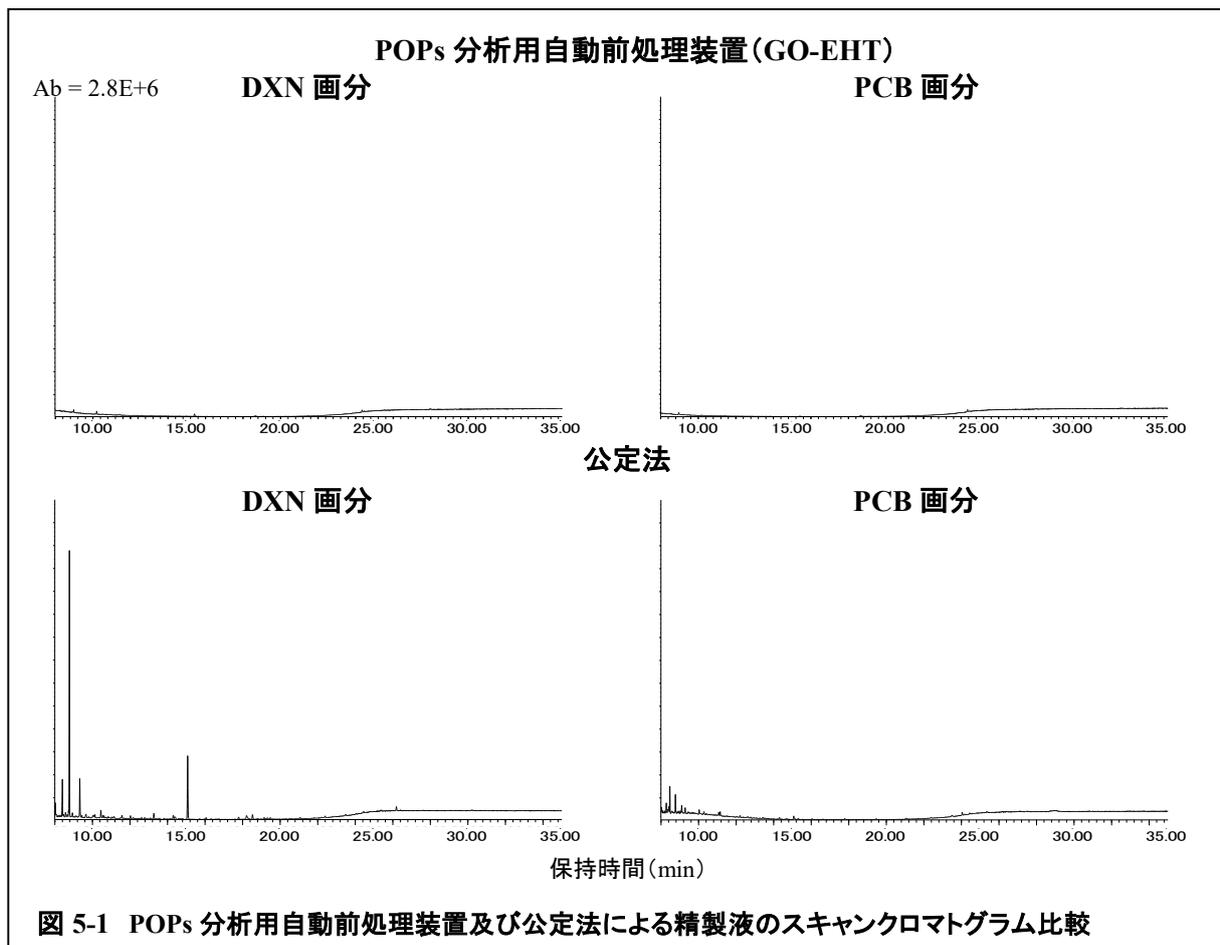
排ガス C 採取地点の試料(精製効果)



排ガス D 採取地点の試料(精製効果)



排ガス E 採取地点の試料(精製効果)





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>