



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

～飛灰試料～

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

飛灰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。精製液のスキヤ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ヤ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-009-01 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 飛灰試料～

表-1 飛灰 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-A		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		97	98	100	95	102	98	95	-	102	3
1,2,3,7,8-PeCDD		98	104	110	103	116	106	98	-	116	7
1,2,3,4,7,8-HxCDD		111	110	114	103	107	109	103	-	114	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		112	109	111	99	112	109	99	-	112	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		99	104	107	98	108	103	98	-	108	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		101	104	106	96	111	103	96	-	111	5
OCDD		94	96	101	93	101	97	93	-	101	4
2,3,7,8-TeCDF		111	104	103	101	106	105	101	-	111	3
1,2,3,7,8-PeCDF		105	98	103	95	100	100	95	-	105	4
2,3,4,7,8-PeCDF		99	99	104	93	108	101	93	-	108	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		99	108	108	96	110	104	96	-	110	6
1,2,3,6,7,8-HxCDF		101	104	109	96	110	104	96	-	110	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		94	105	109	98	109	103	94	-	109	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF		111	109	113	103	110	109	103	-	113	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		98	103	104	99	108	103	98	-	108	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		99	107	108	102	112	106	99	-	112	5
OCDF		92	95	106	90	109	98	90	-	109	9
3,4,4',5'-TeCB	#81	104	104	107	101	110	105	101	-	110	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	110	104	109	101	110	107	101	-	110	4
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	104	94	96	93	97	97	93	-	104	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	99	100	106	96	110	102	96	-	110	6
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	99	102	100	98	105	101	98	-	105	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	101	102	103	93	108	101	93	-	108	6
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	110	110	108	101	109	107	101	-	110	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	106	105	102	98	104	103	98	-	106	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	107	93	96	91	99	97	91	-	107	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	113	95	96	92	99	99	92	-	113	8
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	99	100	101	94	106	100	94	-	106	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	96	95	100	91	105	97	91	-	105	5

表-2 飛灰 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-B		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		91	92	91	100	104	96	91	-	104	6
1,2,3,7,8-PeCDD		101	93	97	109	111	102	93	-	111	8
1,2,3,4,7,8-HxCDD		106	95	107	116	116	108	95	-	116	8
1,2,3,6,7,8-HxCDD		101	103	105	119	116	109	101	-	119	8
1,2,3,7,8,9-HxCDD		95	98	94	113	114	103	94	-	114	10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		101	97	97	105	114	103	97	-	114	7
OCDD		90	97	91	101	109	98	90	-	109	8
2,3,7,8-TeCDF		102	102	101	110	108	104	101	-	110	4
1,2,3,7,8-PeCDF		103	94	97	99	105	100	94	-	105	5
2,3,4,7,8-PeCDF		103	92	96	104	107	100	92	-	107	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		101	96	98	111	114	104	96	-	114	7
1,2,3,6,7,8-HxCDF		100	101	98	111	114	105	98	-	114	7
1,2,3,7,8,9-HxCDF		98	97	93	115	113	103	93	-	115	10
2,3,4,6,7,8-HxCDF		105	96	105	118	116	108	96	-	118	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		98	96	94	105	111	101	94	-	111	7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		101	97	94	108	116	103	94	-	116	8
OCDF		92	99	92	104	111	99	92	-	111	8
3,4,4',5'-TeCB	#81	103	98	103	112	115	106	98	-	115	6
3,3',4,4'-TeCB	#77	108	98	109	112	114	108	98	-	114	6
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	100	94	98	100	101	99	94	-	101	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	97	91	96	99	98	96	91	-	99	3
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	94	91	105	107	98	91	-	107	8
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	97	93	95	96	105	97	93	-	105	5
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	107	97	105	113	116	108	97	-	116	7
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	101	100	100	104	107	102	100	-	107	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	105	98	104	102	95	101	95	-	105	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	99	96	104	98	102	100	96	-	104	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	98	91	99	92	105	97	91	-	105	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	93	90	94	103	106	97	90	-	106	7

表-3 飛灰 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-4 飛灰 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		93	93	106	98	101	98	93	-	106	6
1,2,3,7,8-PeCDD		107	101	117	102	112	108	101	-	117	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		104	109	116	102	112	109	102	-	116	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		108	107	114	102	116	109	102	-	116	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		93	100	120	101	117	106	93	-	120	11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		102	105	104	101	107	104	101	-	107	2
OCDD		93	92	95	92	91	92	91	-	95	2
2,3,7,8-TeCDF		109	107	108	101	105	106	101	-	109	3
1,2,3,7,8-PeCDF		105	97	110	105	103	104	97	-	110	4
2,3,4,7,8-PeCDF		104	101	113	100	101	104	100	-	113	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF		101	99	114	104	109	105	99	-	114	6
1,2,3,6,7,8-HxCDF		101	99	112	105	109	105	99	-	112	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		93	95	118	97	114	103	93	-	118	11
2,3,4,6,7,8-HxCDF		105	109	115	98	112	108	98	-	115	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		102	100	105	100	107	103	100	-	107	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		103	104	111	103	109	106	103	-	111	4
OCDF		93	95	101	98	95	96	93	-	101	3
3,4,4',5'-TeCB	#81	109	100	112	100	107	106	100	-	112	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	115	106	111	101	107	108	101	-	115	5
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	101	103	99	91	99	98	91	-	103	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	108	101	111	101	107	106	101	-	111	4
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	94	93	101	92	105	97	92	-	105	6
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	105	100	110	104	95	103	95	-	110	5
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	111	106	109	100	102	105	100	-	111	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	109	103	107	103	101	105	101	-	109	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	107	103	103	101	102	103	101	-	107	2
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	109	106	102	97	98	102	97	-	109	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	109	105	111	103	99	106	99	-	111	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	97	101	110	101	104	103	97	-	110	5

表-5 飛灰 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

飛灰-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		97	100	101	97	95	98	95	-	101	3
1,2,3,7,8-PeCDD		99	108	106	102	99	103	99	-	108	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD		102	113	107	106	105	106	102	-	113	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD		105	114	109	113	111	110	105	-	114	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD		101	110	104	98	96	102	96	-	110	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		101	101	108	110	100	104	100	-	110	4
OCDD		92	93	90	92	91	92	90	-	93	1
2,3,7,8-TeCDF		104	112	108	111	103	108	103	-	112	4
1,2,3,7,8-PeCDF		101	109	107	97	103	103	97	-	109	5
2,3,4,7,8-PeCDF		98	108	104	100	104	103	98	-	108	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		103	110	106	102	101	105	101	-	110	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF		103	112	108	105	105	107	103	-	112	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		97	106	101	94	93	98	93	-	106	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF		99	109	101	111	107	105	99	-	111	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		102	107	104	105	99	104	99	-	107	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		104	102	109	104	100	104	100	-	109	3
OCDF		96	94	96	93	91	94	91	-	96	2
3,4,4',5'-TeCB	#81	99	105	103	110	103	104	99	-	110	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	98	107	102	118	109	107	98	-	118	7
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	95	105	105	109	102	103	95	-	109	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	97	106	102	111	111	106	97	-	111	5
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	94	101	99	103	97	99	94	-	103	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	102	108	107	104	104	105	102	-	108	2
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	100	109	108	118	107	109	100	-	118	6
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	98	113	103	112	105	106	98	-	113	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	100	108	103	117	105	107	100	-	117	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	101	107	107	118	110	109	101	-	118	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	98	107	106	113	107	106	98	-	113	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	95	108	104	102	106	103	95	-	108	5

飛灰 A 採取地点の試料(精製効果)

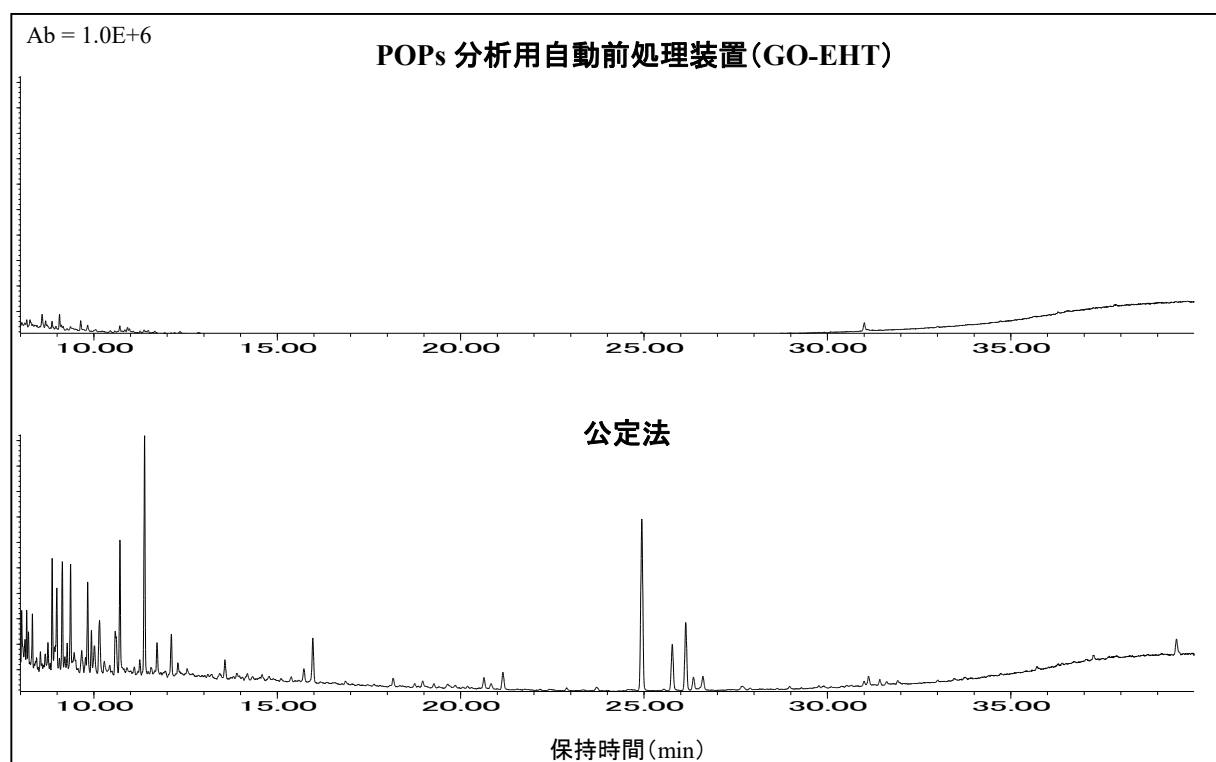


図 1-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

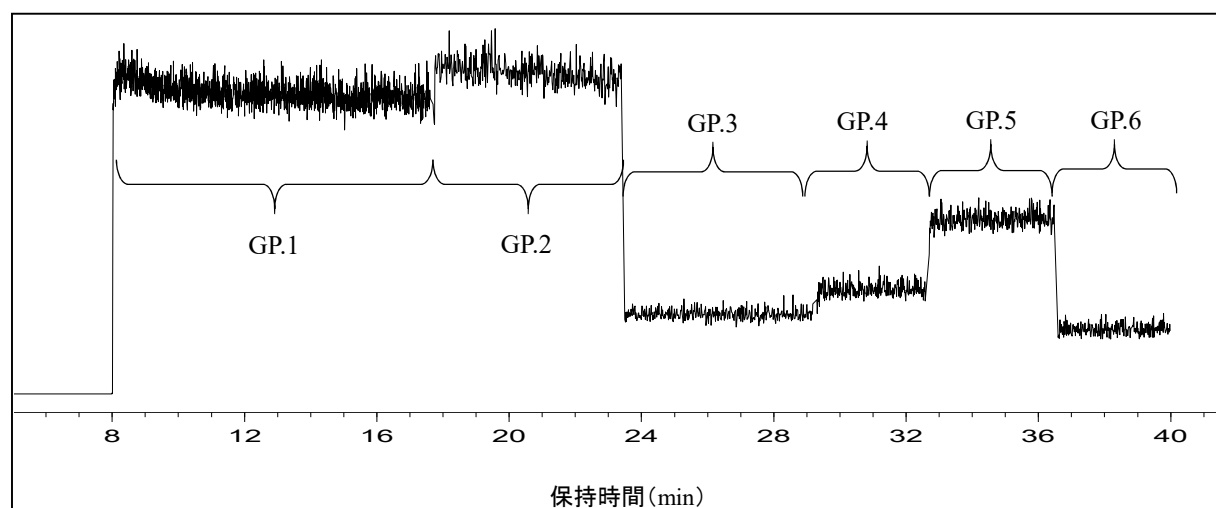


図 1-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

飛灰 B 採取地点の試料(精製効果)

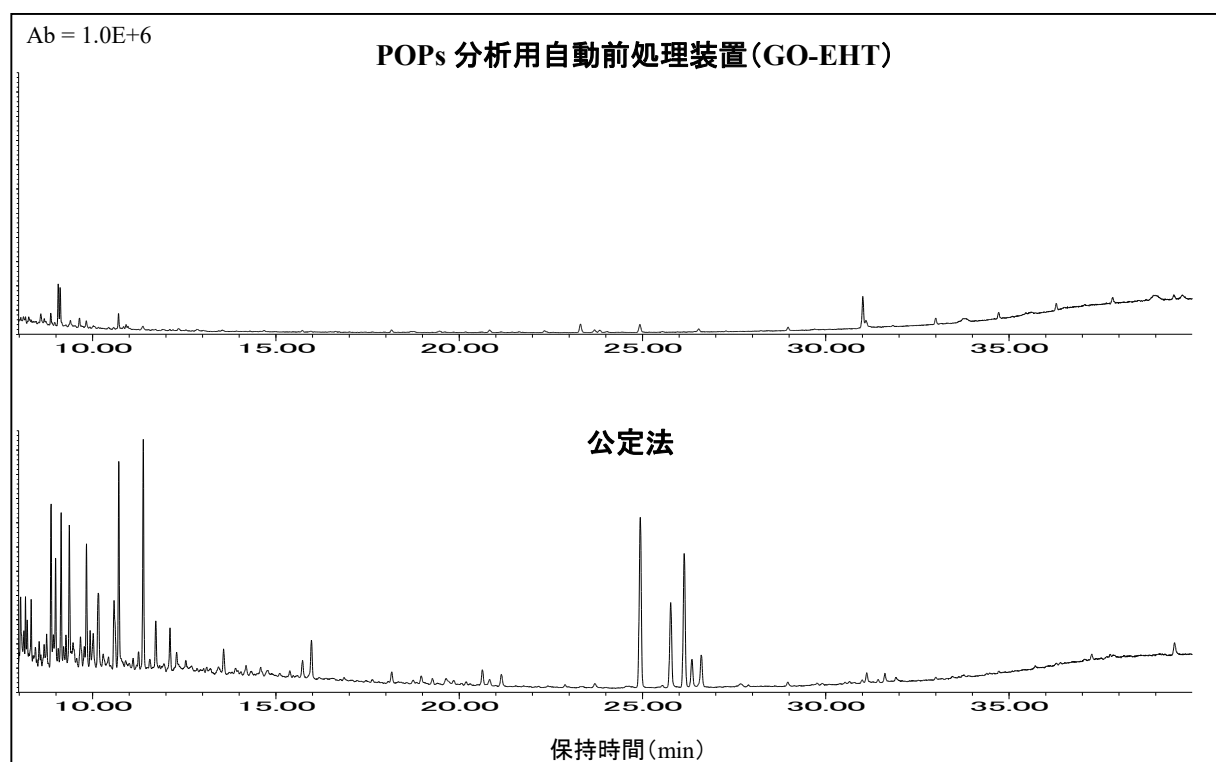


図 2-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

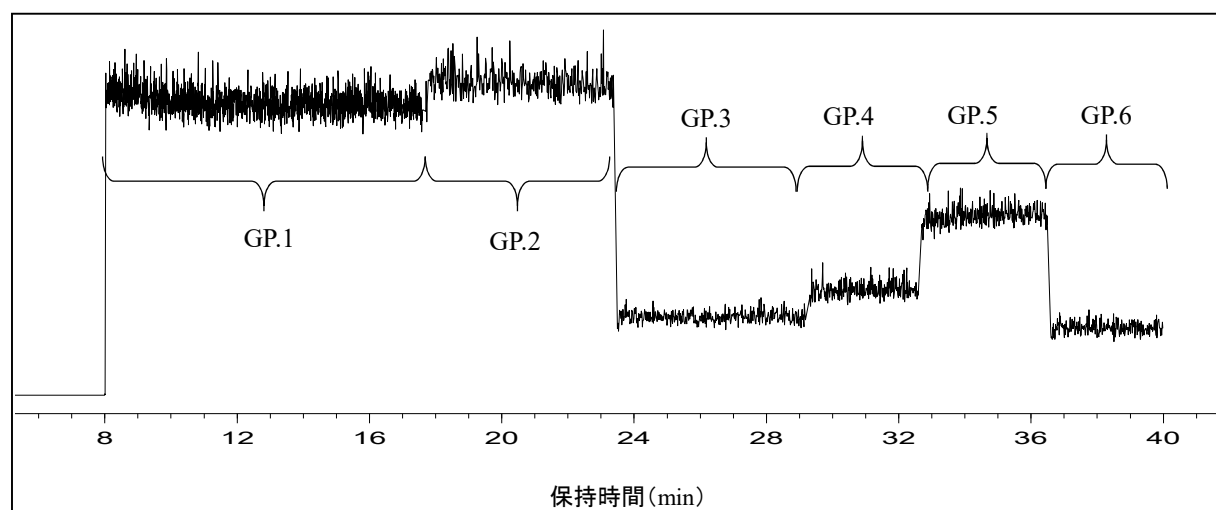


図 2-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

飛灰 C 採取地点の試料(精製効果)

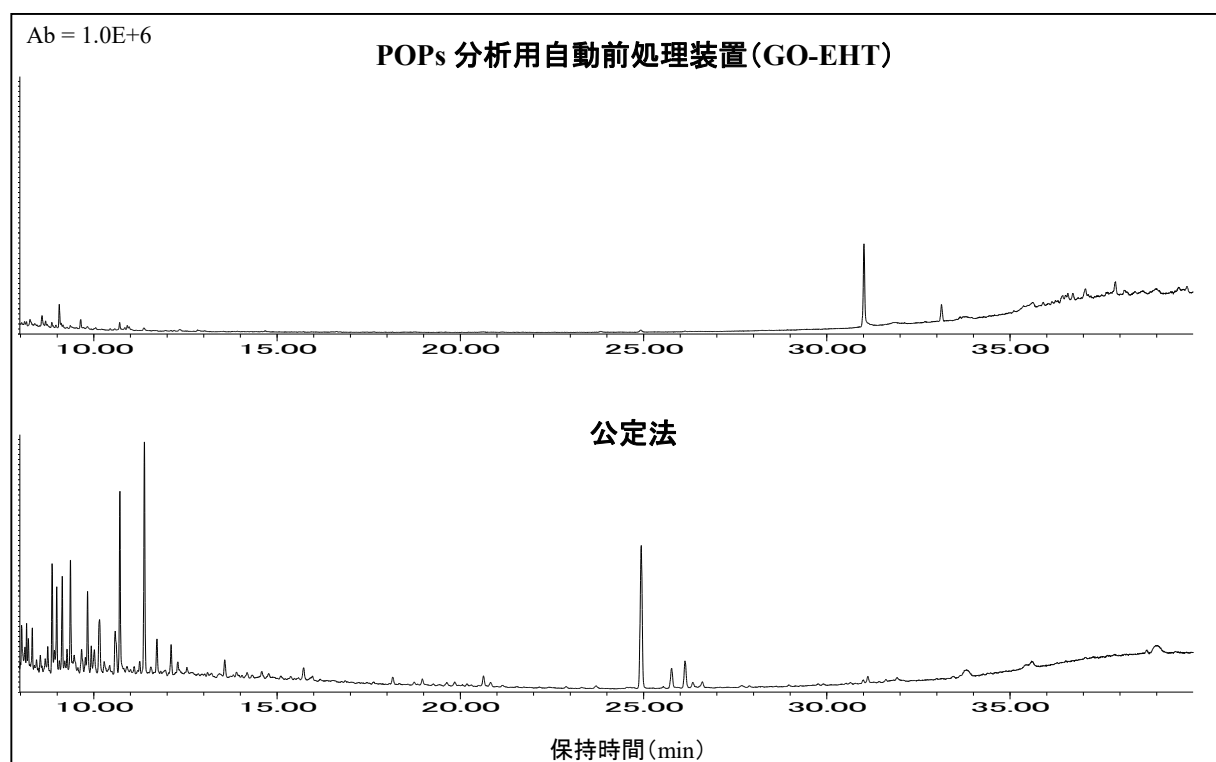


図 3-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

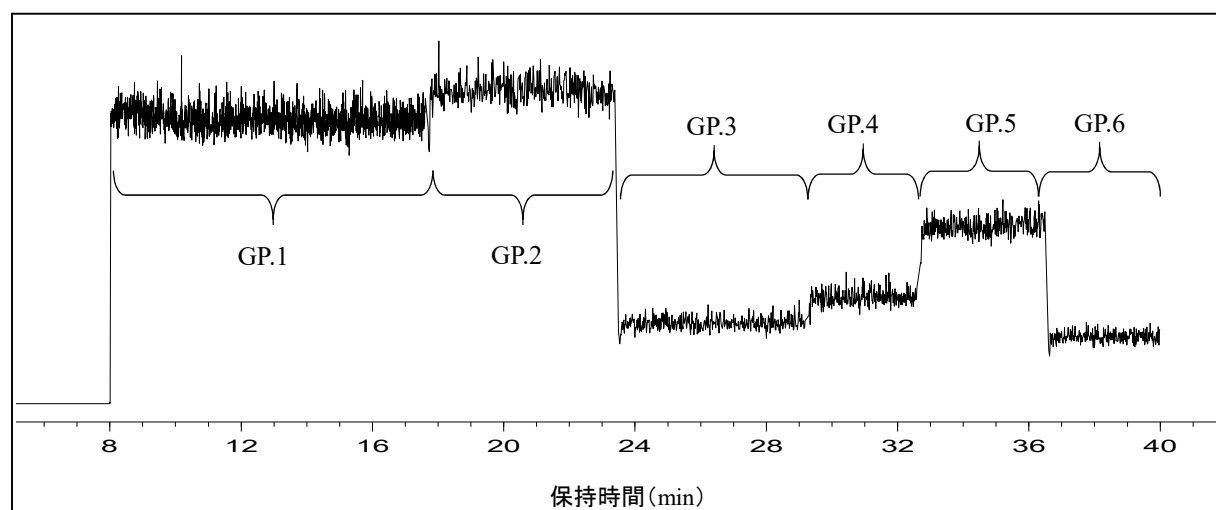
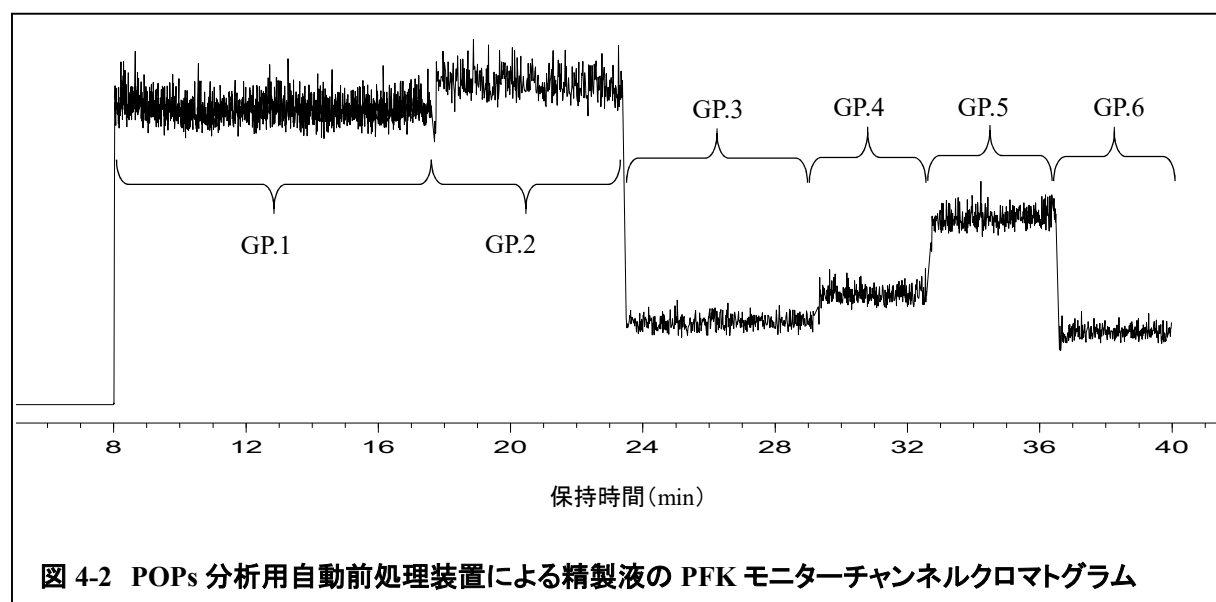
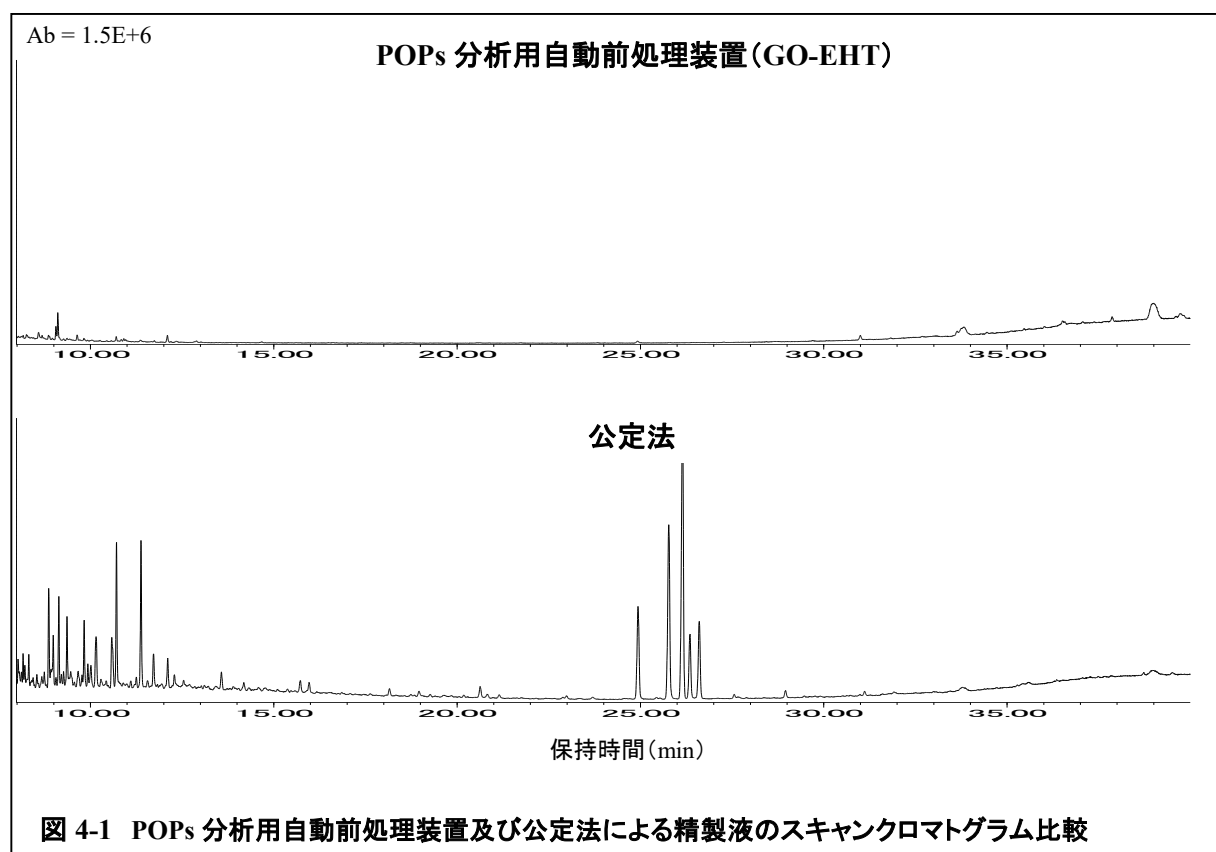


図 3-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

飛灰 D 採取地点の試料(精製効果)



飛灰 E 採取地点の試料(精製効果)

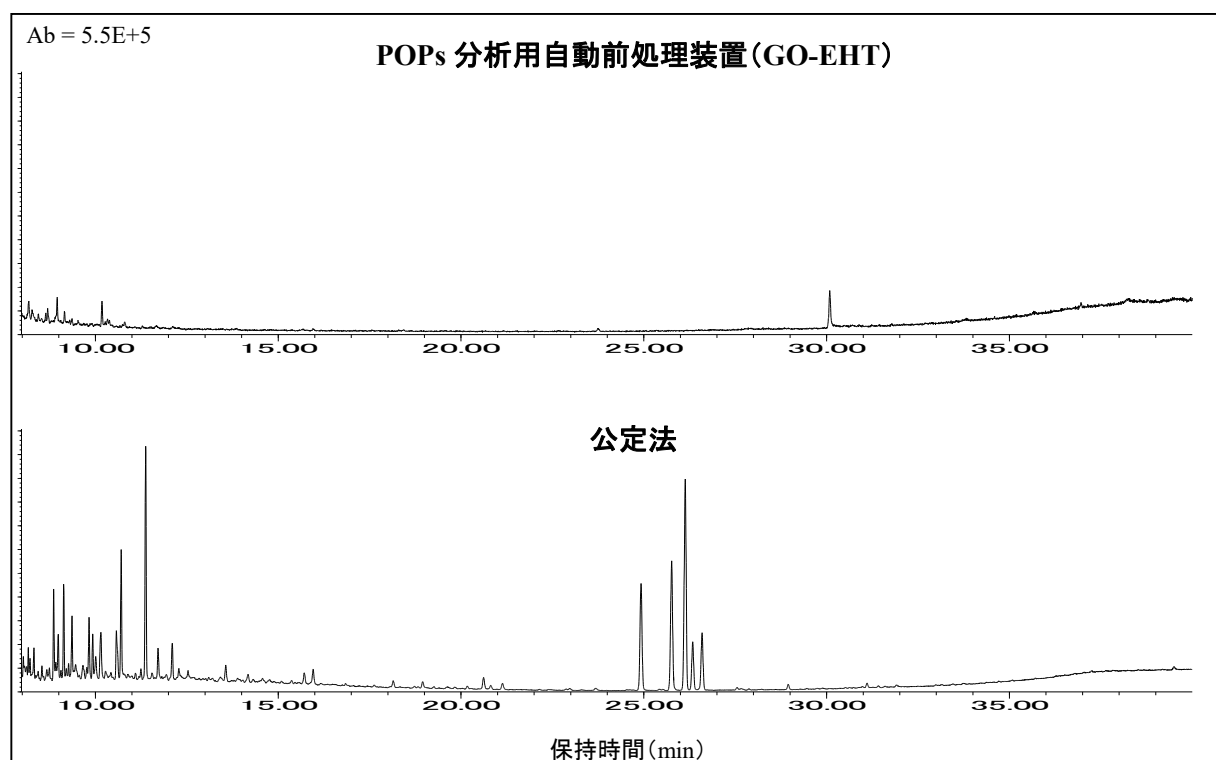


図 5-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

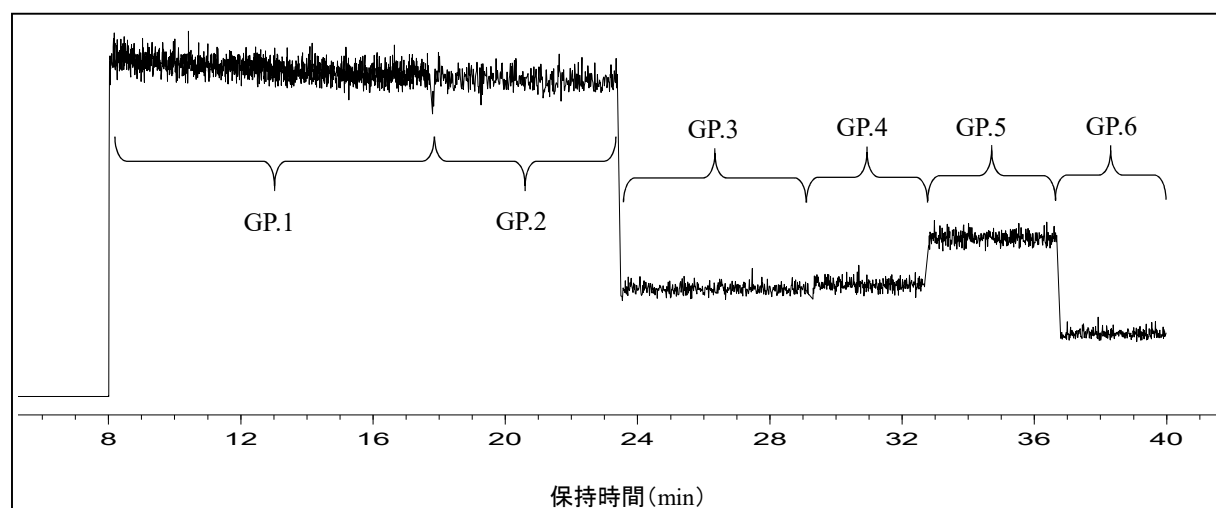


図 5-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

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>