

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

～土壌試料～

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⁽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

土壌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:¹³C₁₂- PCDD/DFs 17種、¹³C₁₂- 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 μ 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、 ϕ 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、 ϕ 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 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 μ 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、スキヤ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 270 $^{\circ}$ C、イオン化電流 500 μ 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-013-01 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 土壌試料～

表-1 土壤 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壤-A	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%	
2,3,7,8-TeCDD	93	91	99	99	93	95	91	-	99	4	
1,2,3,7,8-PeCDD	103	100	95	92	103	99	92	-	103	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	105	98	94	104	100	94	-	105	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	102	97	95	105	100	95	-	105	4	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	91	93	94	91	92	92	91	-	94	1	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	103	97	95	103	100	95	-	103	4	
OCDD	91	91	92	92	91	91	91	-	92	1	

2,3,7,8-TeCDF	100	99	102	102	99	100	99	-	102	2	
1,2,3,7,8-PeCDF	102	101	101	100	104	101	100	-	104	1	
2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	98	98	105	100	98	-	105	3	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	104	103	102	99	102	102	99	-	104	2	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	104	102	100	96	102	101	96	-	104	3	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	93	92	93	94	92	93	92	-	94	1	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	102	95	94	100	98	94	-	102	3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	103	97	97	101	100	97	-	103	3	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	101	102	98	97	100	100	97	-	102	2	
OCDF	93	95	97	95	94	95	93	-	97	1	

3,4,4',5'-TeCB	#81	104	104	101	101	101	102	101	-	104	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	112	112	103	102	109	108	102	-	112	5
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	104	101	93	90	99	98	90	-	104	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	98	98	97	92	106	98	92	-	106	5

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	99	97	95	94	95	96	94	-	99	2
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	101	100	98	95	104	100	95	-	104	4
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	110	106	94	95	104	102	94	-	110	7
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	104	102	99	98	100	101	98	-	104	3
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	103	103	97	96	101	100	96	-	103	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	107	104	92	94	102	100	92	-	107	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	98	102	92	90	107	98	90	-	107	7
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	99	99	94	93	102	97	93	-	102	4

表-2 土壤 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壤-B	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	90	97	96	96	93	95	90	-	97	3
1,2,3,7,8-PeCDD	98	108	109	105	98	104	98	-	109	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	104	107	103	104	98	103	98	-	107	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	99	108	103	104	98	102	98	-	108	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	91	97	94	93	92	93	91	-	97	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	110	105	102	94	102	94	-	110	6
OCDD	90	99	96	90	93	94	90	-	99	4

2,3,7,8-TeCDF	100	110	105	102	96	103	96	-	110	5
1,2,3,7,8-PeCDF	100	106	108	105	97	103	97	-	108	4
2,3,4,7,8-PeCDF	100	106	108	106	99	104	99	-	108	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	101	109	104	105	92	102	92	-	109	6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	103	106	105	93	101	93	-	106	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	91	94	94	93	94	93	91	-	94	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	107	103	103	101	103	100	-	107	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102	110	106	101	98	103	98	-	110	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	99	106	105	99	96	101	96	-	106	4
OCDF	92	101	97	91	91	94	91	-	101	5

3,4,4',5'-TeCB	#81	99	112	107	105	93	103	-	112	7
3,3',4,4'-TeCB	#77	108	118	115	114	94	110	-	118	9
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	99	105	105	105	90	101	-	105	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	100	115	110	102	97	105	-	115	7

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	93	100	97	97	95	96	-	100	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	98	103	108	106	93	102	-	108	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	104	109	109	110	96	106	-	110	6
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	101	108	105	104	92	102	-	108	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	100	113	107	106	94	104	-	113	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	102	110	109	104	93	103	-	110	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	101	111	109	110	93	105	-	111	7
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	100	105	105	104	90	101	-	105	6

表-3 土壤 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壤-C	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	95	93	96	103	92	96	92	-	103	5
1,2,3,7,8-PeCDD	105	103	97	106	97	101	97	-	106	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	104	102	101	105	98	102	98	-	105	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	102	100	100	105	96	101	96	-	105	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	92	93	94	99	91	94	91	-	99	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	110	102	103	101	99	103	99	-	110	4
OCDD	93	90	96	95	90	93	90	-	96	3

2,3,7,8-TeCDF	103	101	103	107	97	102	97	-	107	4
1,2,3,7,8-PeCDF	104	102	96	111	98	102	96	-	111	6
2,3,4,7,8-PeCDF	101	102	97	108	95	101	95	-	108	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	101	97	106	103	102	97	-	106	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	103	102	97	104	104	102	97	-	104	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	91	91	95	96	91	93	91	-	96	3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	97	101	103	102	100	101	97	-	103	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	113	101	104	104	102	105	101	-	113	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	111	99	101	104	99	103	99	-	111	5
OCDF	95	90	99	98	91	95	90	-	99	4

3,4,4',5-TeCB	#81	102	101	100	101	100	100	-	102	1
3,3',4,4'-TeCB	#77	111	110	101	104	107	106	-	111	4
3,3',4,4',5-PeCB	#126	101	99	96	98	96	96	-	101	2
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	105	100	94	103	95	99	-	105	5

2',3,4,4',5-PeCB	#123	95	97	102	100	91	97	-	102	4
2,3',4,4',5-PeCB	#118	104	104	91	105	97	100	-	105	6
2,3,3',4,4',5-PeCB	#105	106	105	104	100	103	103	-	106	2
2,3,4,4',5-PeCB	#114	101	100	100	105	100	101	-	105	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	103	101	98	103	99	101	-	103	2
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	105	105	96	98	101	101	-	105	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	105	101	93	99	98	99	-	105	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	100	100	94	105	90	98	-	105	6

表-4 土壤 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

土壤-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		92	97	98	98	95	96	92	-	98	2
1,2,3,7,8-PeCDD		101	108	105	104	108	105	101	-	108	3
1,2,3,4,7,8-HxCDD		104	105	112	105	105	106	104	-	112	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD		101	102	108	104	107	104	101	-	108	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD		91	94	102	92	98	95	91	-	102	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		106	107	101	112	96	104	96	-	112	6
OCDD		90	91	107	92	90	94	90	-	107	8

2,3,7,8-TeCDF		101	105	105	108	98	103	98	-	108	4
1,2,3,7,8-PeCDF		99	109	105	110	106	106	99	-	110	4
2,3,4,7,8-PeCDF		98	107	103	107	103	104	98	-	107	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		105	103	106	109	97	104	97	-	109	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF		105	104	102	110	95	103	95	-	110	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		93	91	107	93	98	96	91	-	107	7
2,3,4,6,7,8-HxCDF		101	101	94	107	91	99	91	-	107	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		110	106	114	114	100	109	100	-	114	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		102	101	115	107	99	105	99	-	115	6
OCDF		90	93	102	90	91	93	90	-	102	5

3,4,4',5'-TeCB	#81	105	104	98	116	98	104	98	-	116	7
3,3',4,4'-TeCB	#77	111	113	99	119	99	108	99	-	119	8
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	102	99	98	110	91	100	91	-	110	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	100	107	104	116	102	106	100	-	116	6

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	90	97	95	101	95	96	90	-	101	4
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	104	112	103	113	98	106	98	-	113	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	107	109	106	120	96	107	96	-	120	8
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	103	103	105	116	102	106	102	-	116	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	101	105	99	117	94	103	94	-	117	8
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	105	106	104	112	97	105	97	-	112	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	101	108	96	117	93	103	93	-	117	9
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	96	104	92	109	92	99	92	-	109	8

表-5 土壤 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

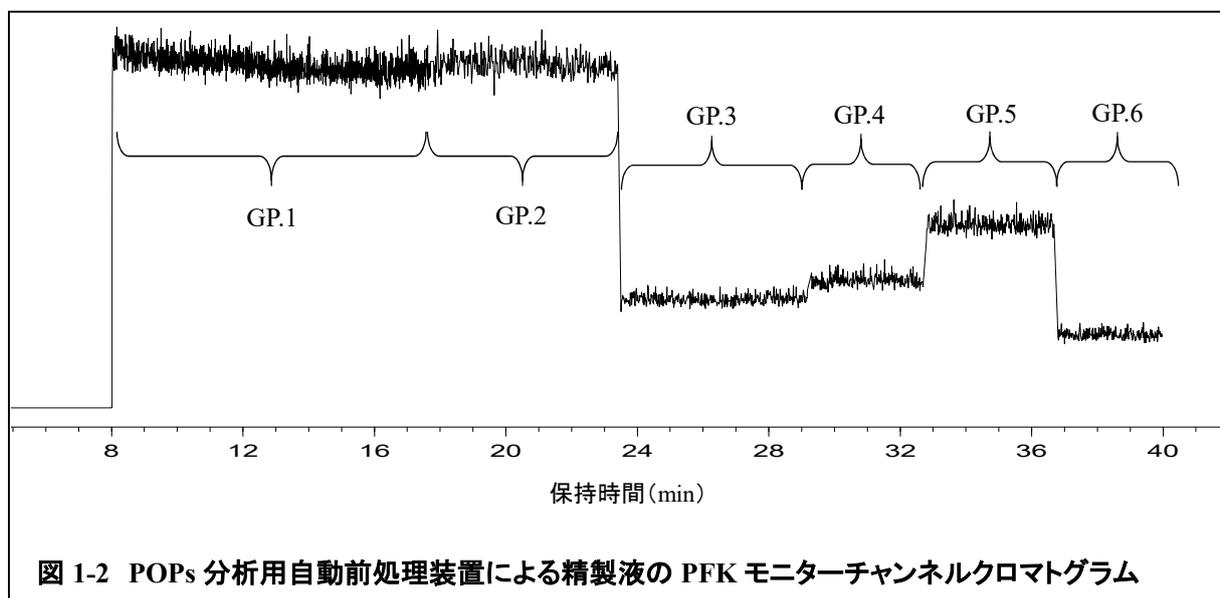
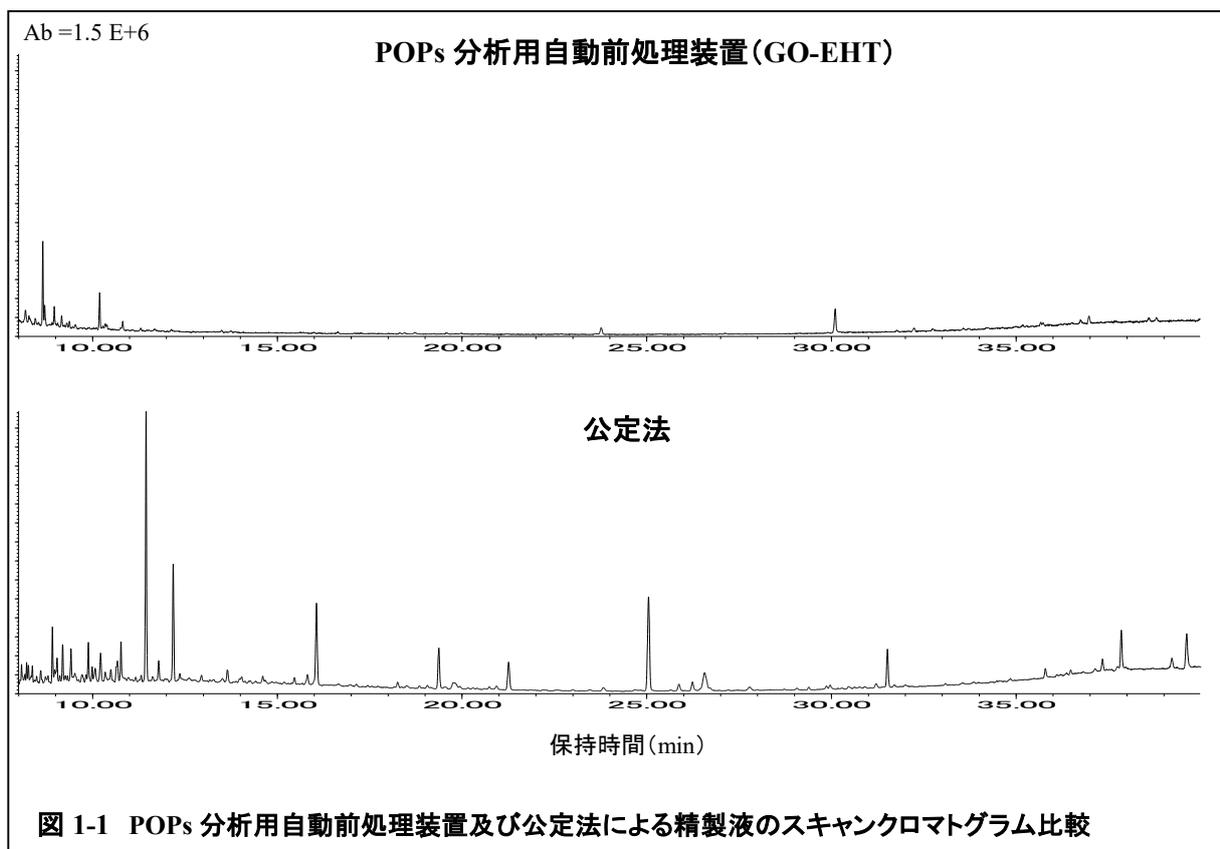
土壤-E	1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD	98	98	107	110	96	102	96	-	110	6
1,2,3,7,8-PeCDD	114	111	102	106	103	107	102	-	114	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	107	109	101	105	107	106	101	-	109	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	107	107	104	105	107	106	104	-	107	1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	95	96	98	98	96	97	95	-	98	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	110	104	103	98	103	103	98	-	110	4
OCDD	97	91	95	93	91	93	91	-	97	3

2,3,7,8-TeCDF	108	107	108	110	108	108	107	-	110	1
1,2,3,7,8-PeCDF	111	108	110	117	105	110	105	-	117	4
2,3,4,7,8-PeCDF	109	108	106	111	103	107	103	-	111	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	109	107	107	107	107	108	107	-	109	1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	111	107	106	105	109	108	105	-	111	2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	95	97	95	99	94	96	94	-	99	2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	104	101	101	102	106	103	101	-	106	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	108	105	105	101	103	104	101	-	108	2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	106	103	105	101	100	103	100	-	106	2
OCDF	96	92	100	95	93	95	92	-	100	3

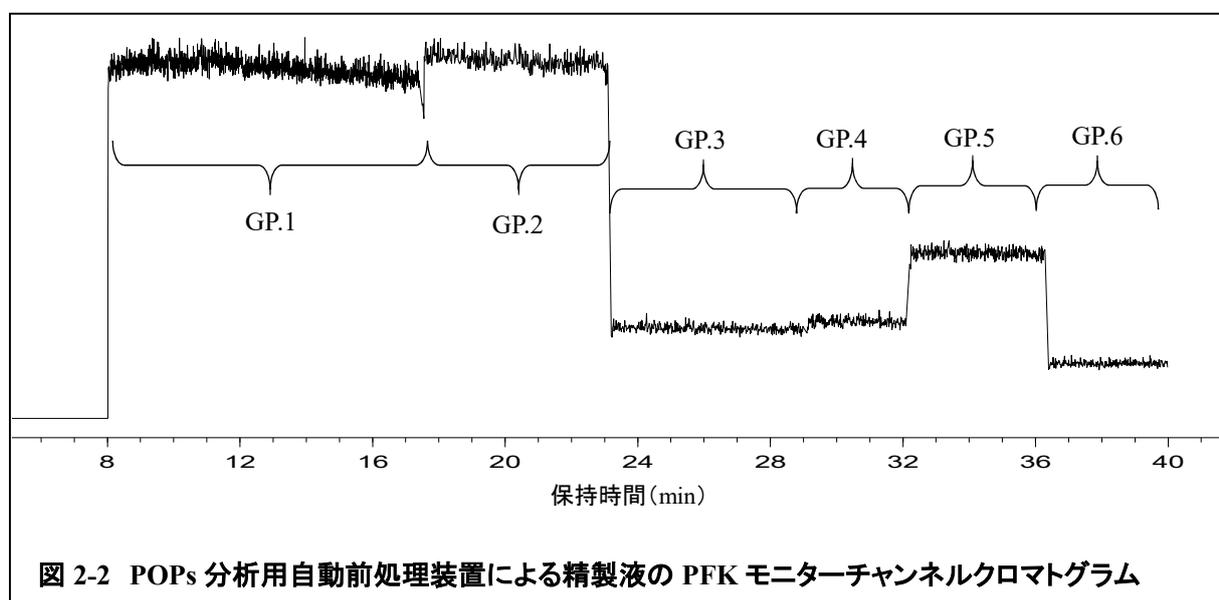
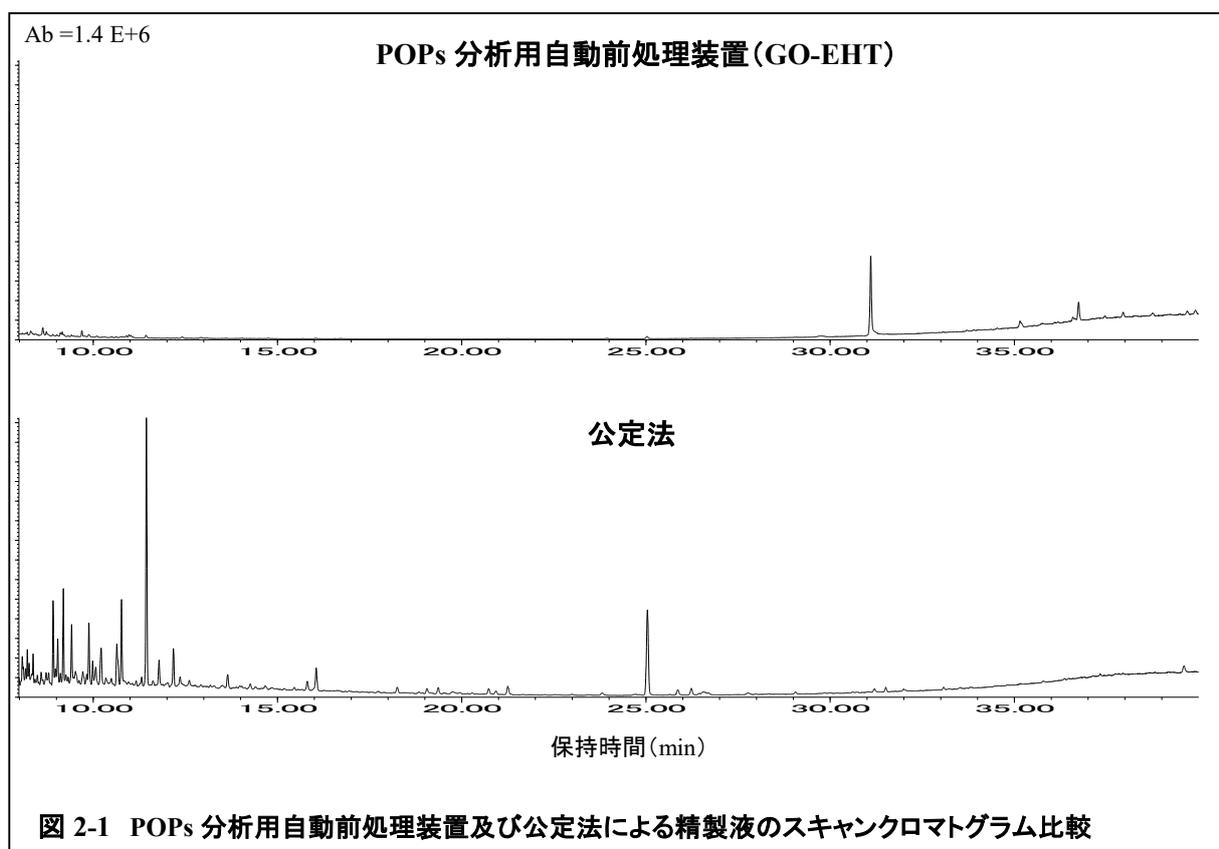
3,4,4',5'-TeCB	#81	110	107	110	114	112	111	-	114	2
3,3',4,4'-TeCB	#77	119	116	111	114	120	116	-	120	3
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	106	105	107	103	110	106	-	110	3
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	111	112	106	105	108	108	-	112	3

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	101	98	103	101	96	100	-	103	3
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	115	108	104	106	108	108	-	115	4
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	113	111	108	104	115	110	-	115	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	109	106	111	110	109	109	-	111	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	110	108	108	109	107	108	-	110	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	111	108	106	103	108	107	-	111	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	115	113	105	106	109	110	-	115	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	111	105	106	105	102	106	-	111	3

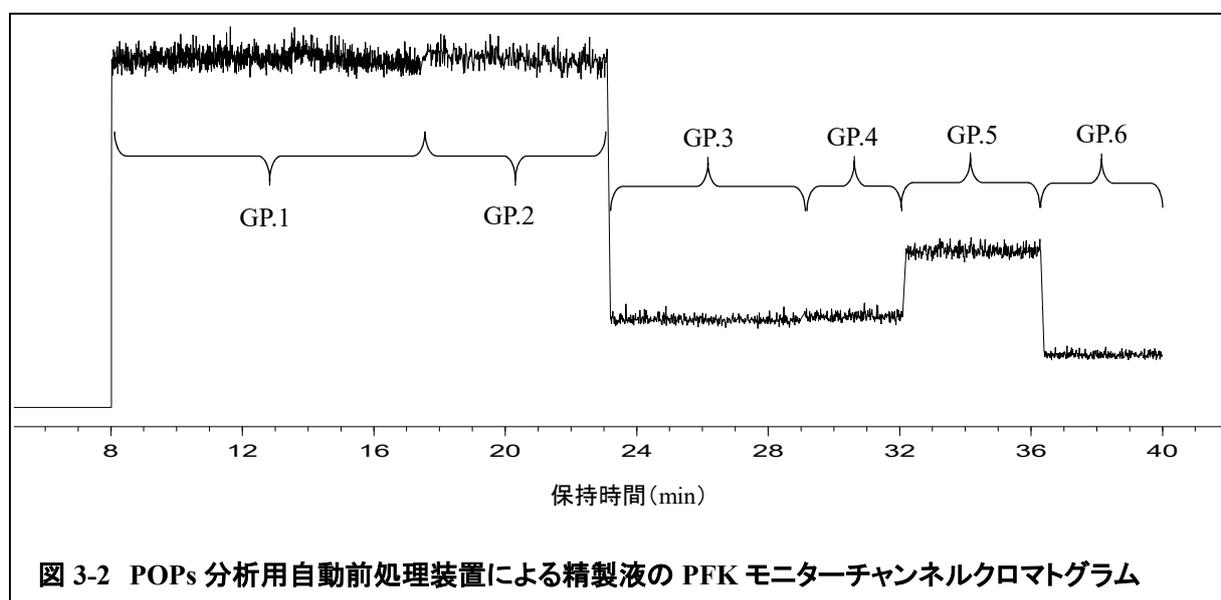
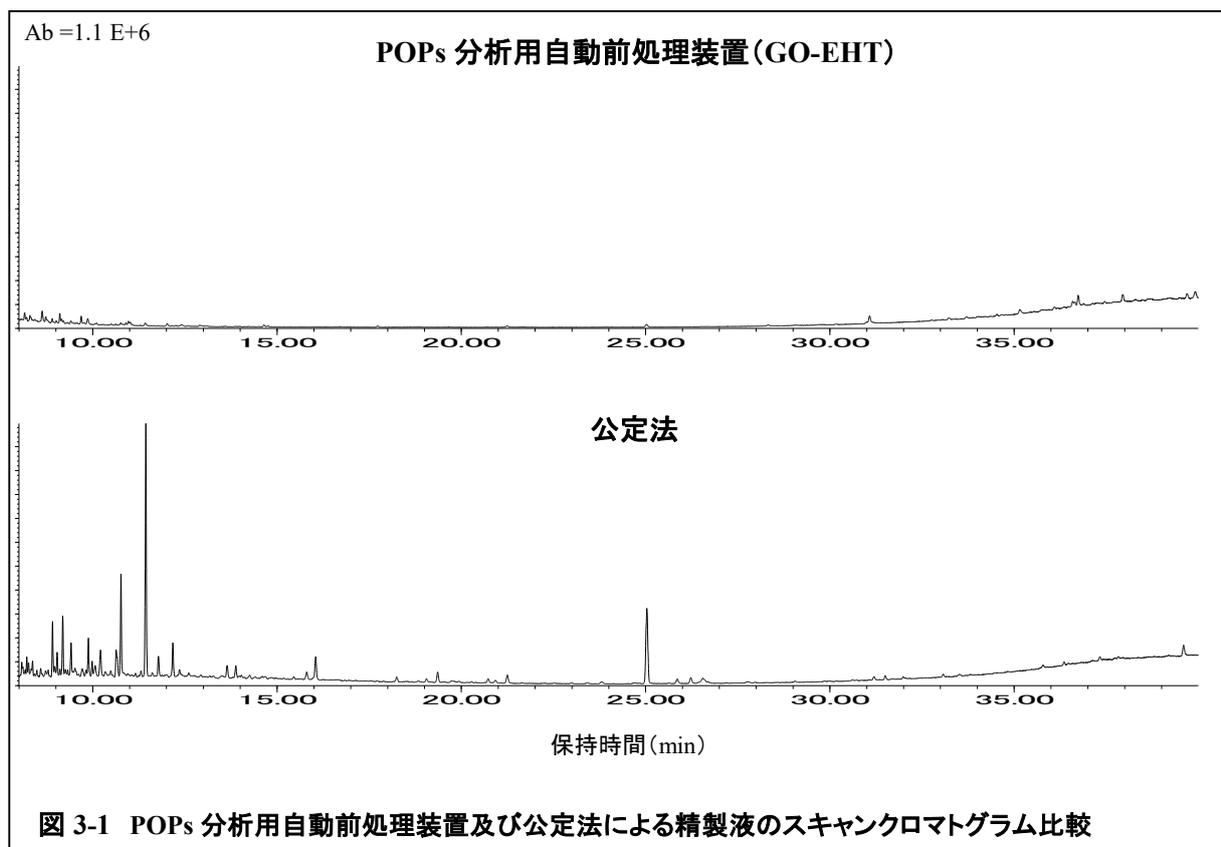
土壤 A 採取地点の試料(精製効果)



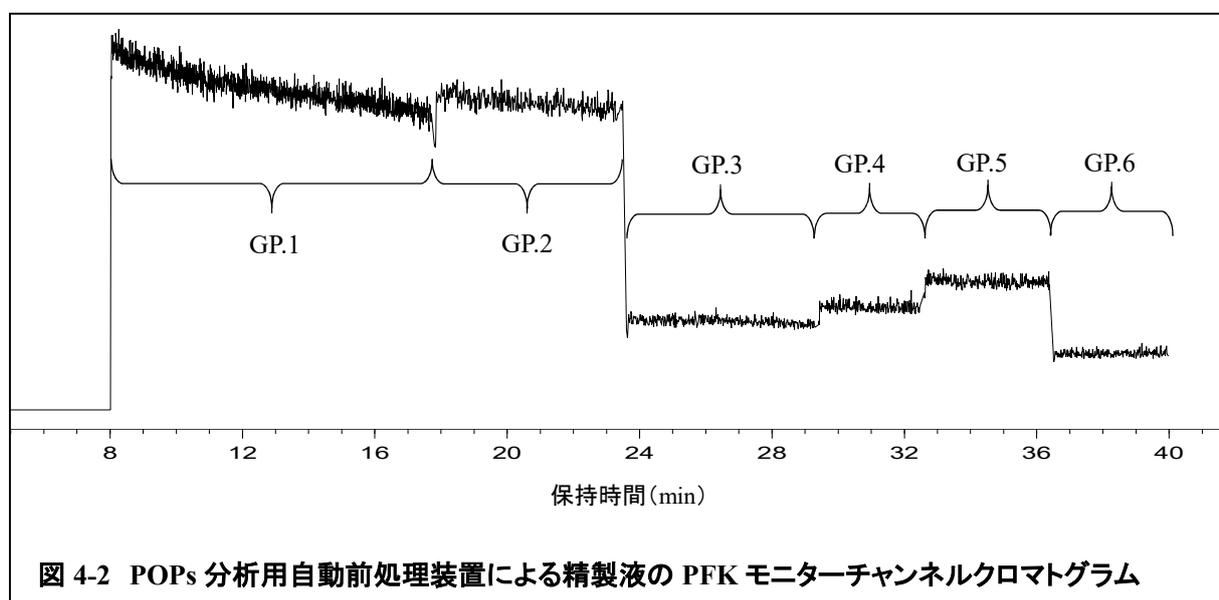
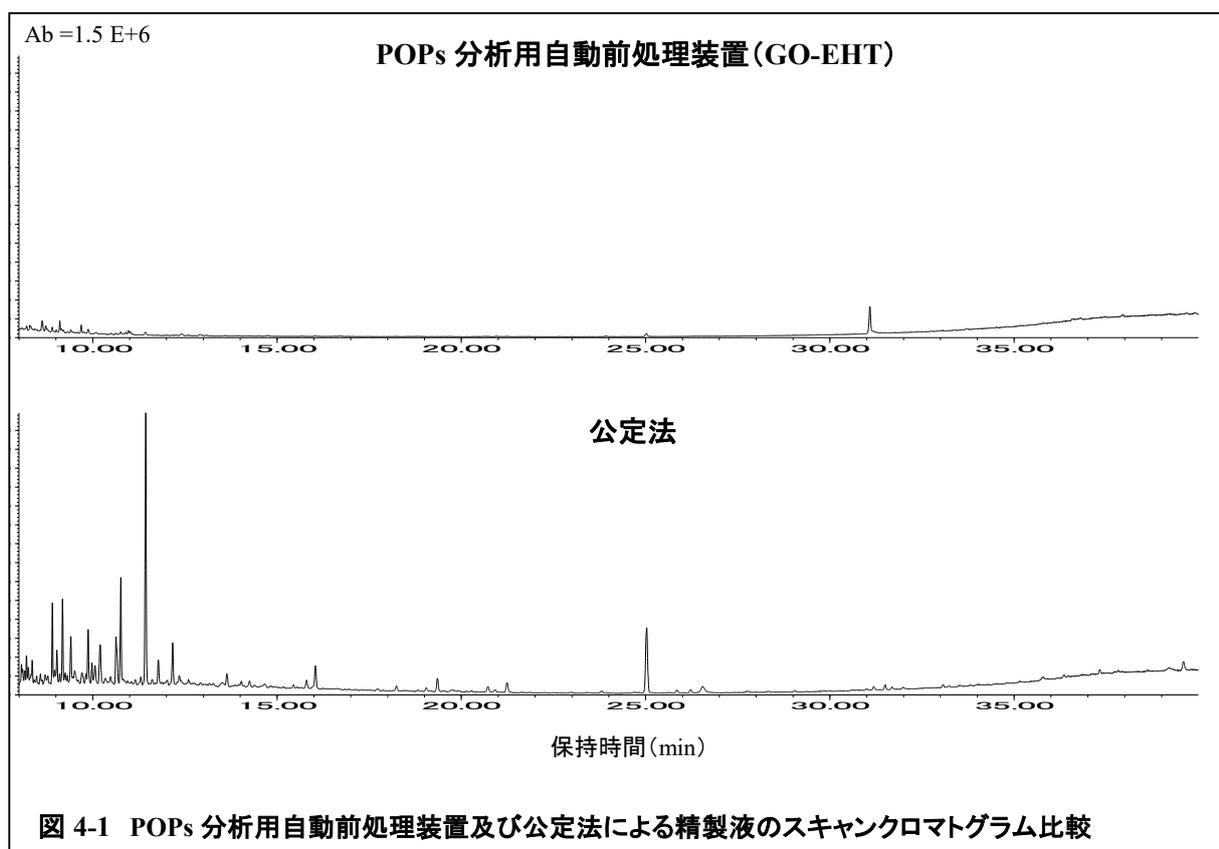
土壤 B 採取地点の試料(精製効果)



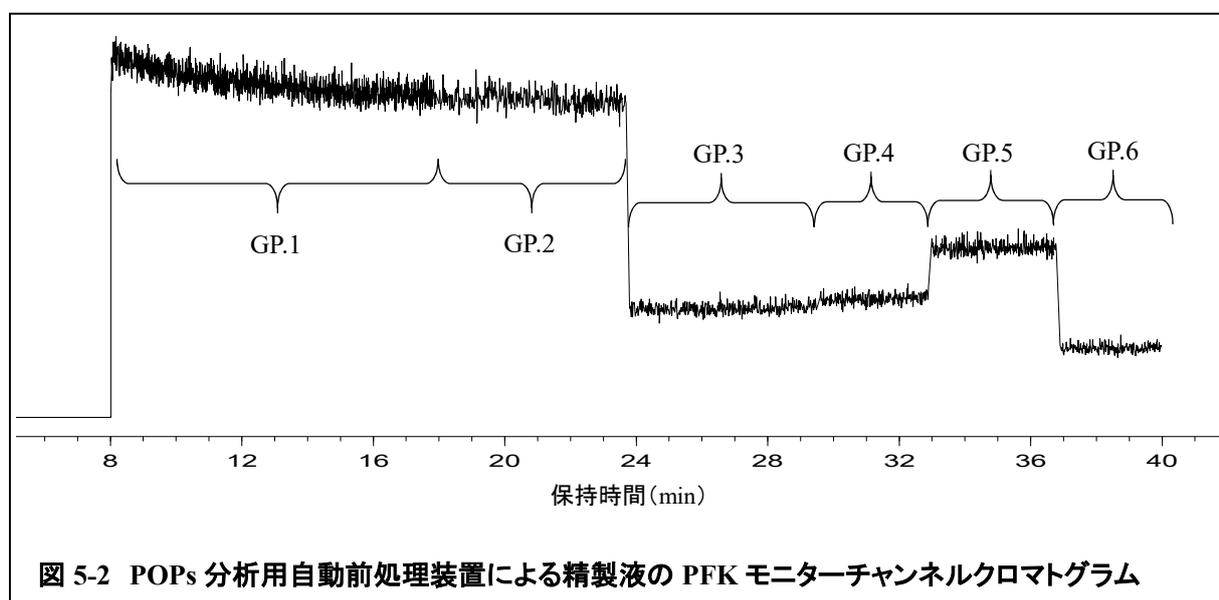
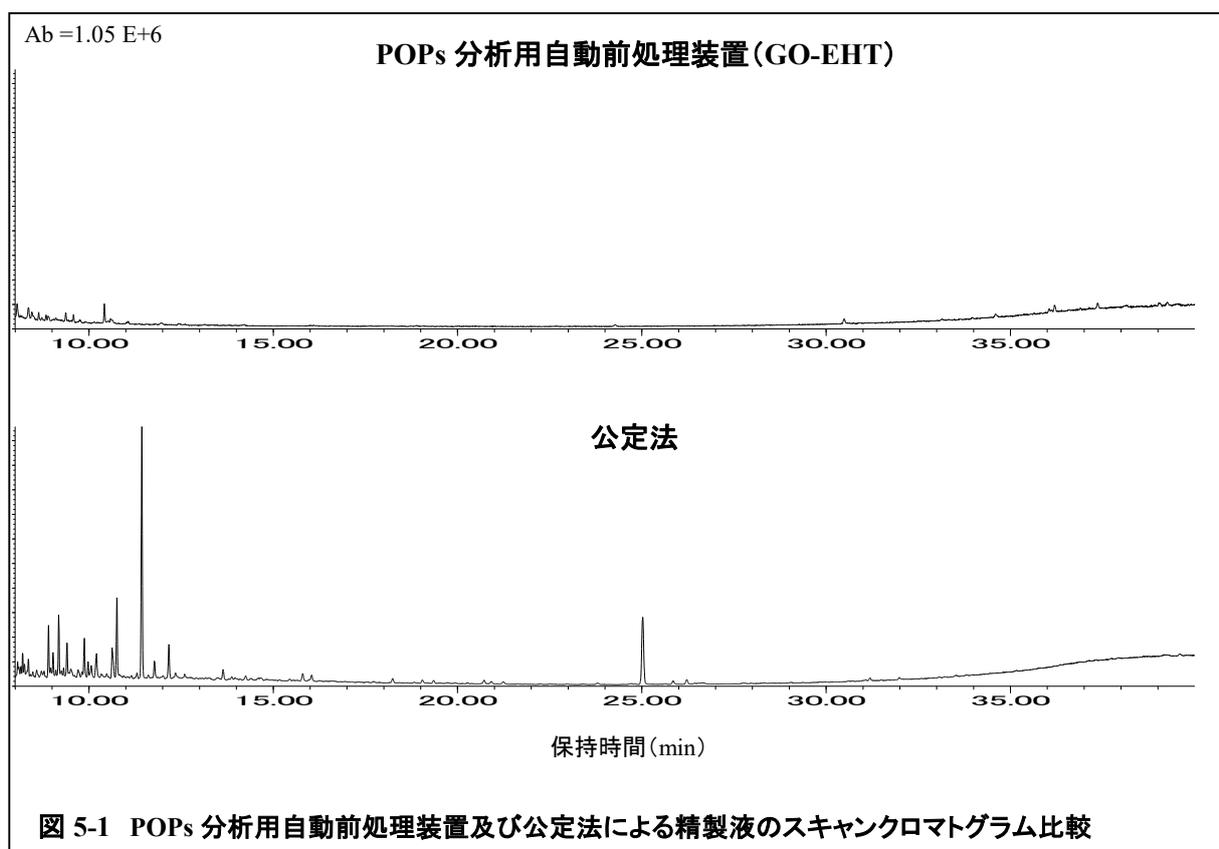
土壤 C 採取地点の試料(精製効果)



土壤 D 採取地点の試料(精製効果)



土壤 E 採取地点の試料(精製効果)



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>