

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

～排水試料～

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

排水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 18 E1 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 18 E1 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-010-01 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 排水試料～

表-1 排水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-A		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		92	96	98	103	108	99	92	-	108	7
1,2,3,7,8-PeCDD		90	94	98	100	102	97	90	-	102	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD		105	113	114	119	113	113	105	-	119	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		110	116	111	118	119	115	110	-	119	3
1,2,3,7,8,9-HxCDD		101	107	106	116	116	109	101	-	116	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		100	103	104	103	113	105	100	-	113	5
OCDD		93	90	93	94	104	95	90	-	104	5

2,3,7,8-TeCDF		101	104	101	110	114	106	101	-	114	5
1,2,3,7,8-PeCDF		99	102	104	107	106	104	99	-	107	3
2,3,4,7,8-PeCDF		97	100	103	108	109	103	97	-	109	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF		99	106	104	112	111	106	99	-	112	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		99	105	103	110	113	106	99	-	113	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		103	105	107	117	118	110	103	-	118	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF		97	103	99	109	109	103	97	-	109	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		104	108	105	107	116	108	104	-	116	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		101	100	105	104	114	105	100	-	114	5
OCDF		94	91	91	93	102	94	91	-	102	5

3,4,4',5-TeCB	#81	102	108	107	111	115	109	102	-	115	5
3,3',4,4'-TeCB	#77	99	105	105	108	113	106	99	-	113	5
3,3',4,4',5-PeCB	#126	97	103	102	106	114	104	97	-	114	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	94	102	103	109	104	102	94	-	109	5

2',3,4,4',5-PeCB	#123	94	95	100	103	108	100	94	-	108	6
2,3',4,4',5-PeCB	#118	97	98	101	104	103	101	97	-	104	3
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	101	105	105	110	114	107	101	-	114	5
2,3,4,4',5-PeCB	#114	101	108	105	111	115	108	101	-	115	5
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	99	106	102	106	110	105	99	-	110	4
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	98	104	102	105	110	104	98	-	110	4
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	94	99	99	101	104	99	94	-	104	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	91	91	96	101	101	96	91	-	101	5

表-2 排水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-B		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		91	93	92	101	107	97	91	-	107	7
1,2,3,7,8-PeCDD		93	95	94	104	111	99	93	-	111	8
1,2,3,4,7,8-HxCDD		109	107	104	117	115	110	104	-	117	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		108	114	103	120	116	112	103	-	120	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD		99	103	96	110	107	103	96	-	110	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		96	99	96	104	106	100	96	-	106	5
OCDD		92	95	92	96	104	96	92	-	104	5

2,3,7,8-TeCDF		95	98	100	107	114	103	95	-	114	7
1,2,3,7,8-PeCDF		91	93	93	101	108	97	91	-	108	7
2,3,4,7,8-PeCDF		92	94	91	101	104	96	91	-	104	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		94	100	95	104	109	101	94	-	109	6
1,2,3,6,7,8-HxCDF		97	100	96	106	110	102	96	-	110	6
1,2,3,7,8,9-HxCDF		99	102	95	108	108	103	95	-	108	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF		91	101	92	108	106	99	91	-	108	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		95	96	96	102	106	99	95	-	106	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		96	98	97	104	109	101	96	-	109	5
OCDF		93	94	90	97	103	95	90	-	103	5

3,4,4',5'-TeCB	#81	97	98	96	103	112	101	96	-	112	7
3,3',4,4'-TeCB	#77	96	97	97	103	115	102	96	-	115	8
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	95	99	97	102	108	100	95	-	108	5
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	92	92	92	96	107	96	92	-	107	7

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	92	96	96	103	113	100	92	-	113	8
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	98	97	96	105	109	101	96	-	109	6
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	100	98	102	109	116	105	98	-	116	7
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	97	96	98	108	110	102	96	-	110	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	96	95	100	106	111	102	95	-	111	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	95	96	96	107	110	101	95	-	110	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	91	91	92	95	101	94	91	-	101	4
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	90	92	93	101	105	96	90	-	105	7

表-3 排水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-C		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		92	97	101	98	102	98	92	-	102	4
1,2,3,7,8-PeCDD		102	99	105	104	105	103	99	-	105	2
1,2,3,4,7,8-HxCDD		103	98	110	115	113	108	98	-	115	7
1,2,3,6,7,8-HxCDD		107	95	113	118	115	110	95	-	118	8
1,2,3,7,8,9-HxCDD		98	93	105	104	106	101	93	-	106	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		100	101	103	98	106	102	98	-	106	3
OCDD		96	97	97	92	94	95	92	-	97	2

2,3,7,8-TeCDF		104	99	110	103	109	105	99	-	110	4
1,2,3,7,8-PeCDF		102	102	109	101	104	104	101	-	109	3
2,3,4,7,8-PeCDF		103	100	108	98	102	102	98	-	108	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		102	102	107	107	108	105	102	-	108	3
1,2,3,6,7,8-HxCDF		102	100	106	106	108	104	100	-	108	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF		97	92	101	104	108	100	92	-	108	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF		106	96	110	102	105	104	96	-	110	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		101	101	105	99	108	103	99	-	108	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		103	101	108	101	106	104	101	-	108	3
OCDF		99	101	103	90	98	98	90	-	103	5

3,4,4',5'-TeCB	#81	98	99	102	99	106	101	98	-	106	3
3,3',4,4'-TeCB	#77	104	99	108	99	107	104	99	-	108	4
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	96	93	99	101	108	99	93	-	108	6
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	100	97	105	99	102	101	97	-	105	3

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	95	94	99	97	106	98	94	-	106	5
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	98	101	103	106	107	103	98	-	107	3
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	104	94	105	105	114	105	94	-	114	7
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	100	99	101	103	109	103	99	-	109	4
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	97	97	102	105	110	102	97	-	110	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	104	97	110	103	110	105	97	-	110	5
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	97	92	104	97	102	98	92	-	104	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	100	101	102	100	106	101	100	-	106	3

表-4 排水 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

排水-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		110	93	102	106	91	100	91	-	110	8
1,2,3,7,8-PeCDD		106	101	100	113	99	104	99	-	113	6
1,2,3,4,7,8-HxCDD		109	102	112	116	99	108	99	-	116	7
1,2,3,6,7,8-HxCDD		105	104	116	117	106	110	104	-	117	6
1,2,3,7,8,9-HxCDD		102	95	104	106	96	100	95	-	106	5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		107	101	104	112	102	105	101	-	112	4
OCDD		99	91	100	97	91	96	91	-	100	5

2,3,7,8-TeCDF		112	103	106	113	103	108	103	-	113	5
1,2,3,7,8-PeCDF		113	100	100	108	101	104	100	-	113	6
2,3,4,7,8-PeCDF		108	101	99	107	99	103	99	-	108	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF		109	101	108	110	97	105	97	-	110	6
1,2,3,6,7,8-HxCDF		109	100	108	110	99	105	99	-	110	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		100	93	107	110	92	101	92	-	110	8
2,3,4,6,7,8-HxCDF		105	105	105	108	105	106	105	-	108	1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		107	100	105	107	102	104	100	-	107	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		107	103	107	113	103	107	103	-	113	4
OCDF		101	96	97	91	94	96	91	-	101	4

3,4,4',5'-TeCB	#81	112	96	106	110	94	104	94	-	112	8
3,3',4,4'-TeCB	#77	114	103	105	111	102	107	102	-	114	5
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	103	91	111	114	97	103	91	-	114	9
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	106	97	100	111	97	102	97	-	111	6

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	103	95	105	113	92	102	92	-	113	8
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	102	94	106	118	96	103	94	-	118	9
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	104	101	111	117	100	107	100	-	117	7
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	111	97	110	114	98	106	97	-	114	8
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	113	101	108	116	98	107	98	-	116	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	106	105	106	113	103	107	103	-	113	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	102	95	97	110	97	100	95	-	110	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	102	99	101	114	96	102	96	-	114	7

表-5 排水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

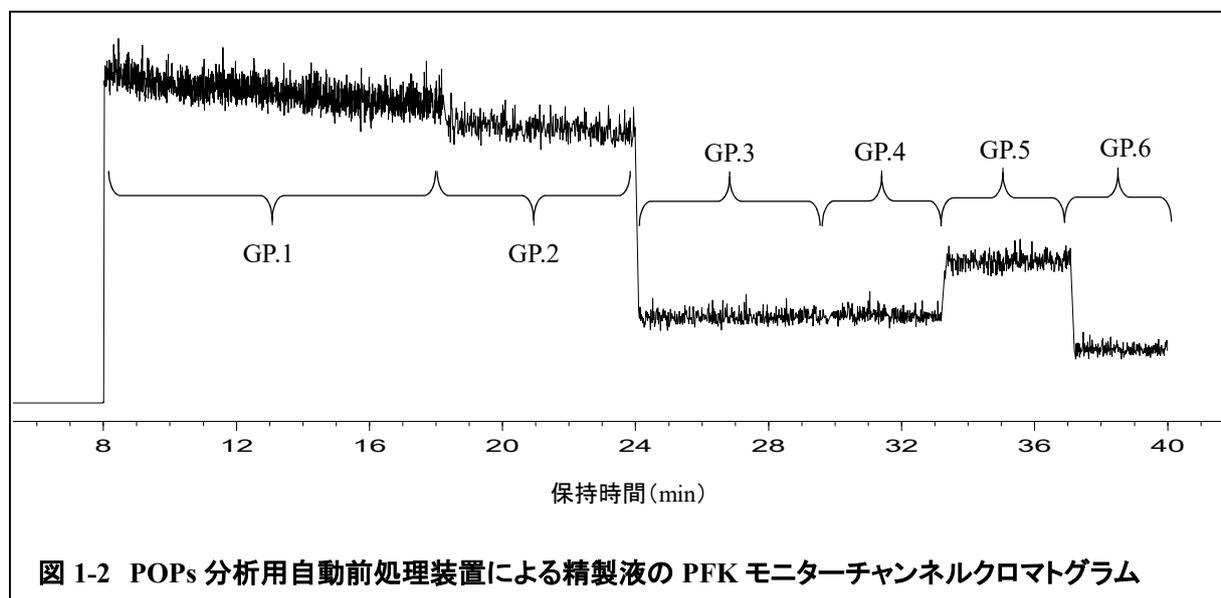
排水-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		108	91	94	109	109	102	91	-	109	9
1,2,3,7,8-PeCDD		102	97	104	105	109	103	97	-	109	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD		102	105	103	101	115	105	101	-	115	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD		101	102	105	102	118	106	101	-	118	7
1,2,3,7,8,9-HxCDD		92	91	96	97	113	98	91	-	113	9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		105	98	100	106	115	105	98	-	115	6
OCDD		94	92	93	99	111	98	92	-	111	8

2,3,7,8-TeCDF		110	102	98	106	115	106	98	-	115	6
1,2,3,7,8-PeCDF		110	97	100	110	104	104	97	-	110	6
2,3,4,7,8-PeCDF		106	97	99	109	110	104	97	-	110	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF		107	99	98	107	111	104	98	-	111	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		104	95	100	104	114	104	95	-	114	7
1,2,3,7,8,9-HxCDF		94	91	97	97	112	99	91	-	112	8
2,3,4,6,7,8-HxCDF		100	99	95	100	110	101	95	-	110	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		105	98	98	107	112	104	98	-	112	6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		105	97	102	107	118	106	97	-	118	7
OCDF		98	91	91	104	109	98	91	-	109	8

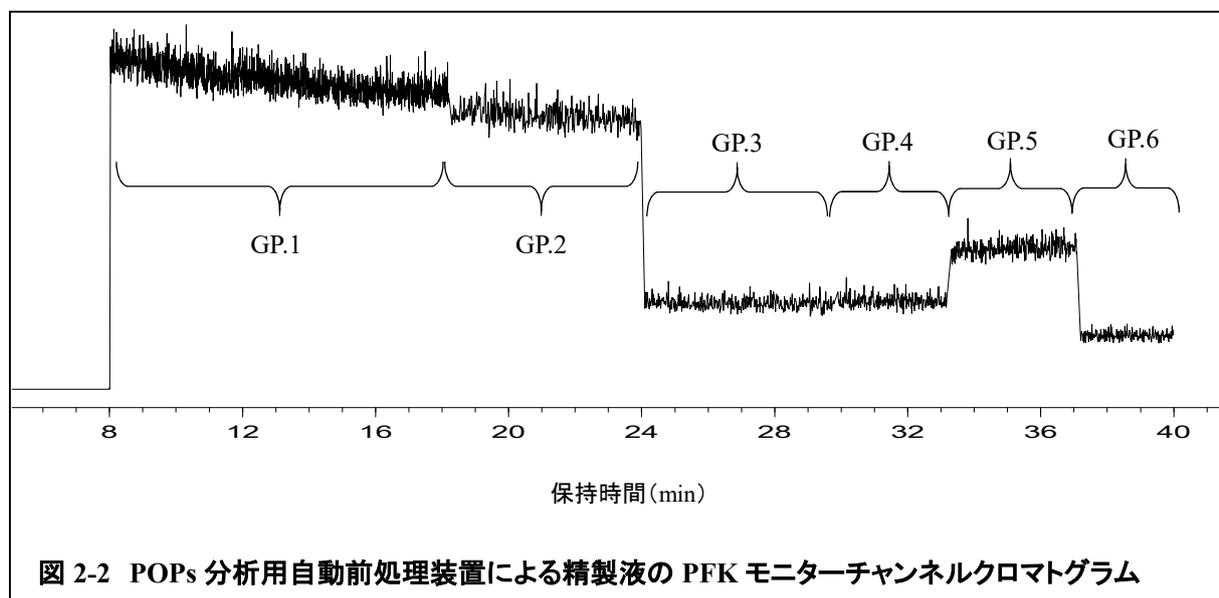
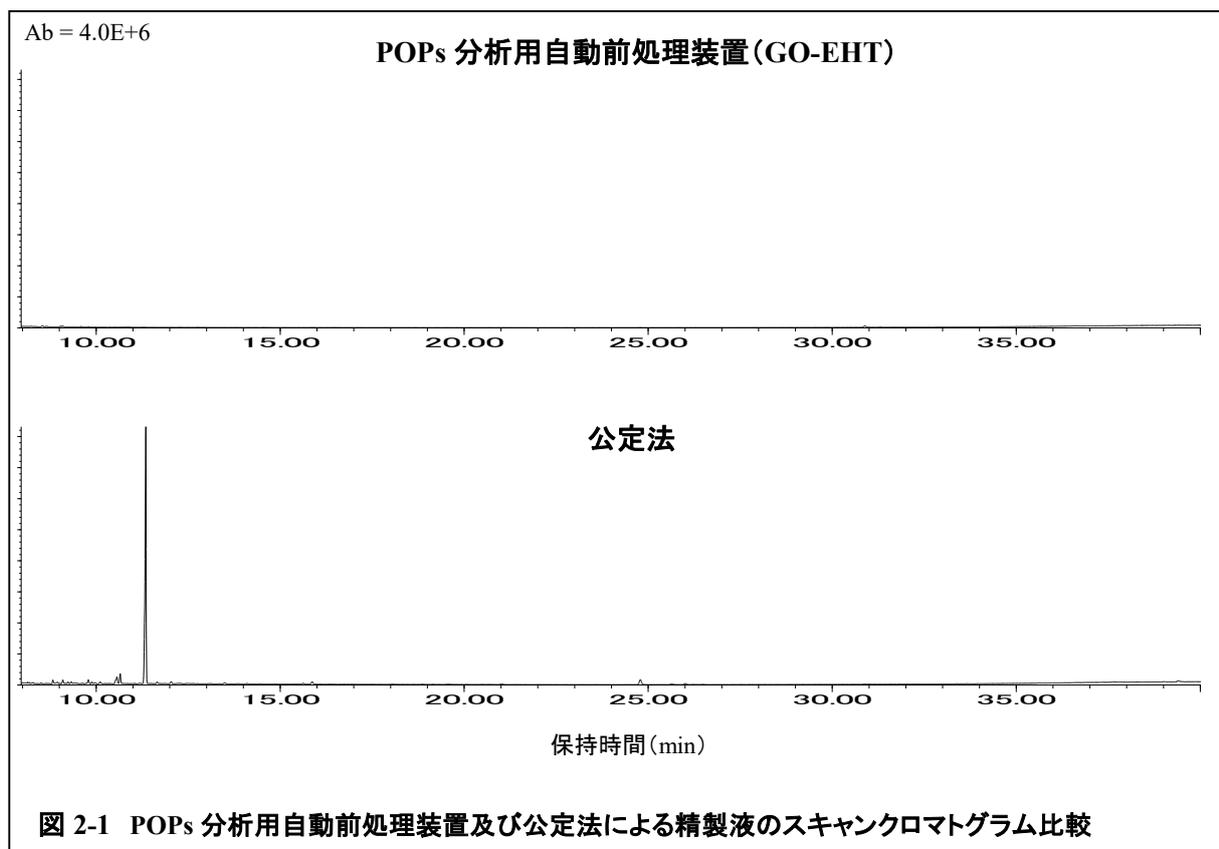
3,4,4',5'-TeCB	#81	117	101	91	105	114	105	91	-	117	10
3,3',4,4'-TeCB	#77	117	109	92	106	110	107	92	-	117	9
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	105	95	94	100	111	101	94	-	111	7
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	103	98	95	104	104	101	95	-	104	4

2',3,4,4',5'-PeCB	#123	103	93	92	100	111	100	92	-	111	8
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	104	94	103	104	114	104	94	-	114	7
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	109	101	98	101	118	105	98	-	118	8
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	110	97	94	106	113	104	94	-	113	8
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	109	103	94	104	113	105	94	-	113	7
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	102	103	94	102	110	102	94	-	110	6
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	101	96	91	104	104	99	91	-	104	6
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	101	94	99	103	111	102	94	-	111	6

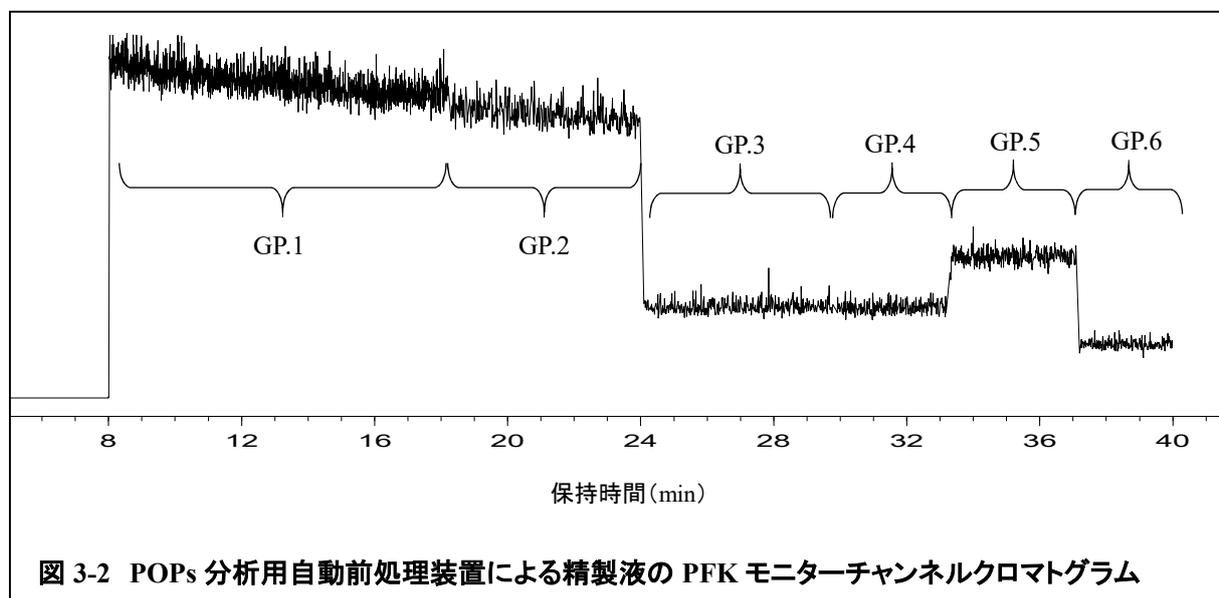
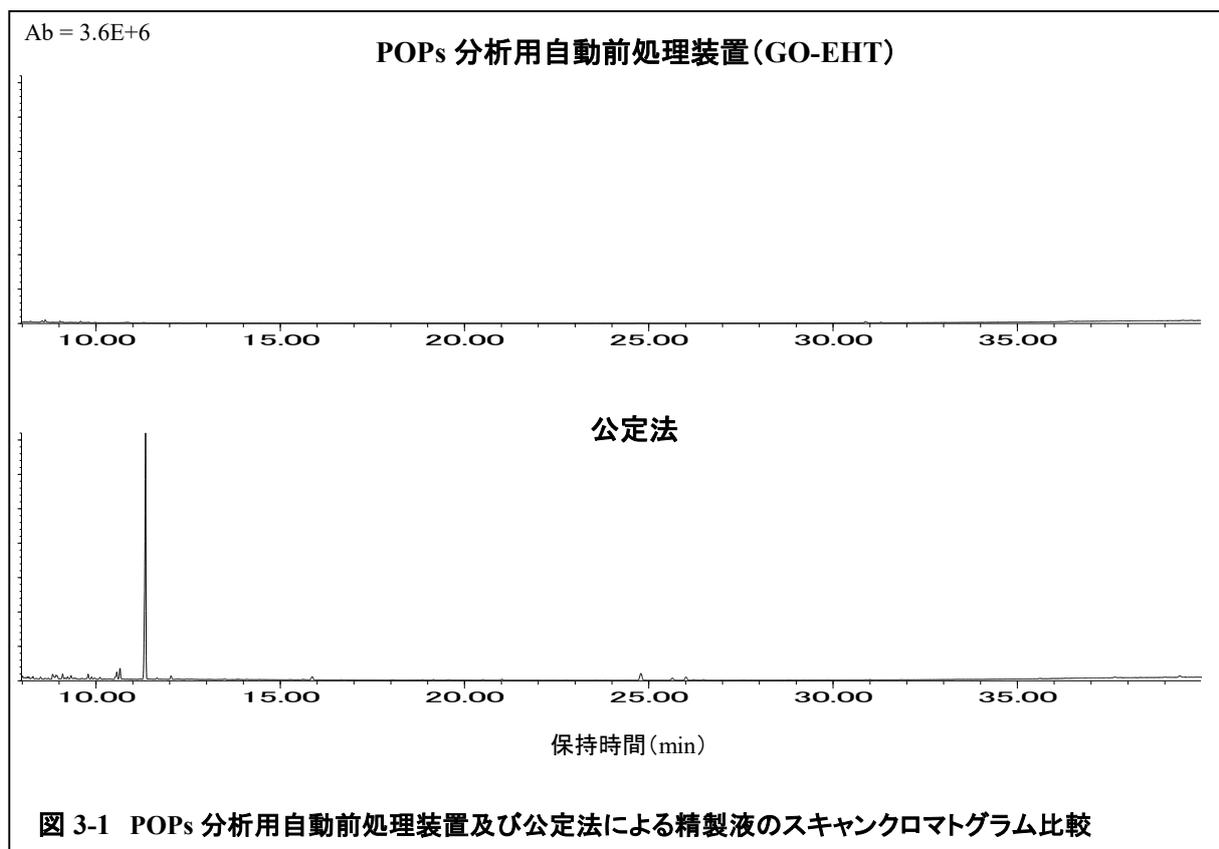
排水 A 採取地点の試料(精製効果)



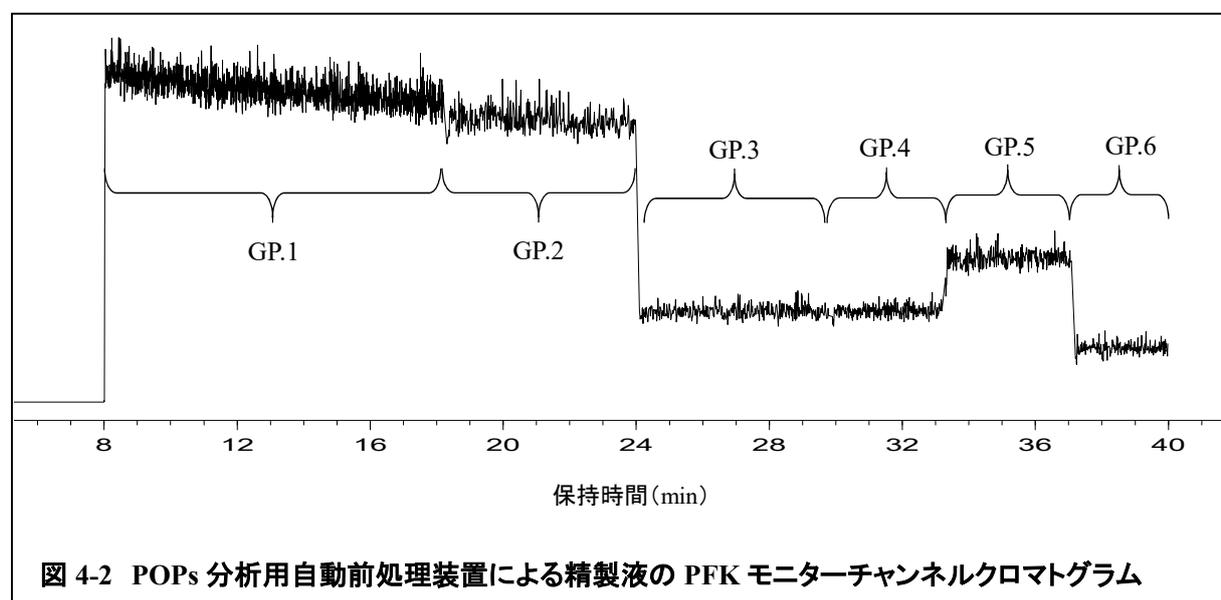
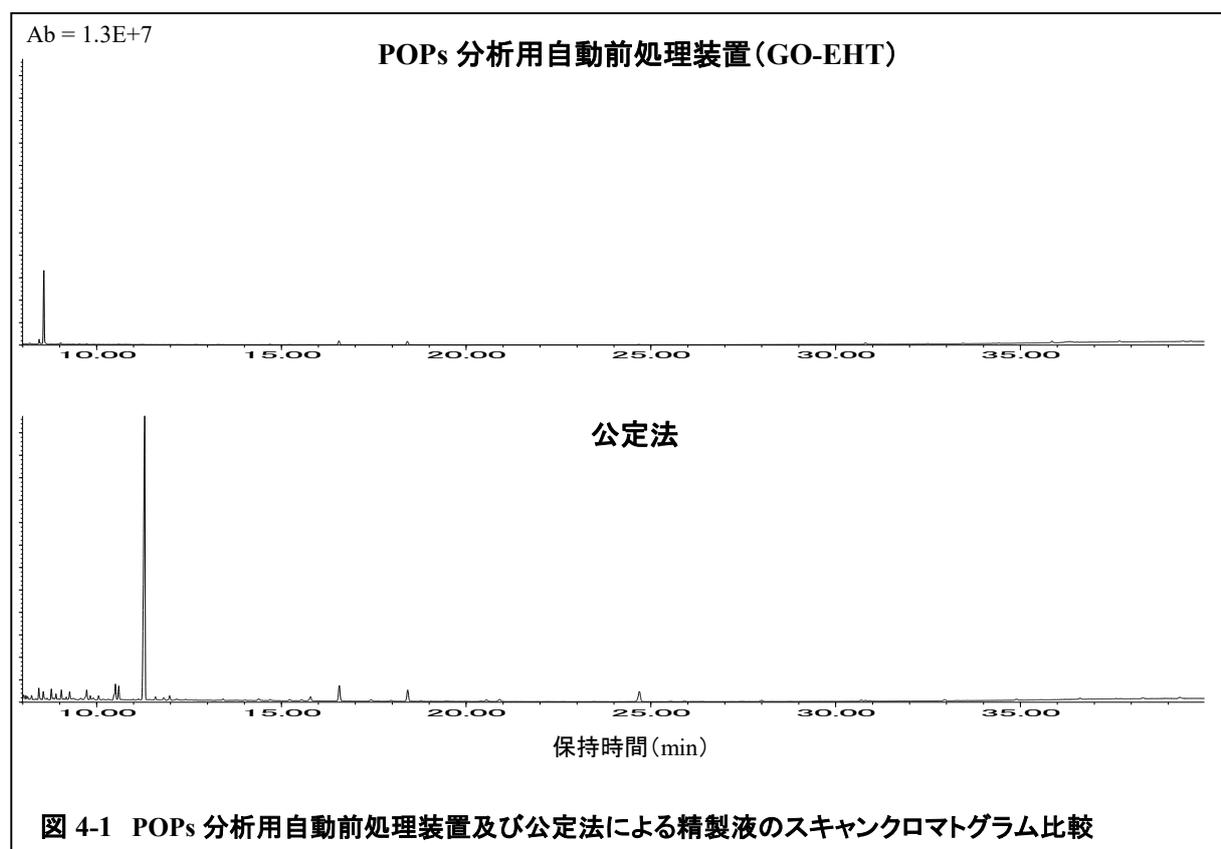
排水 B 採取地点の試料(精製効果)



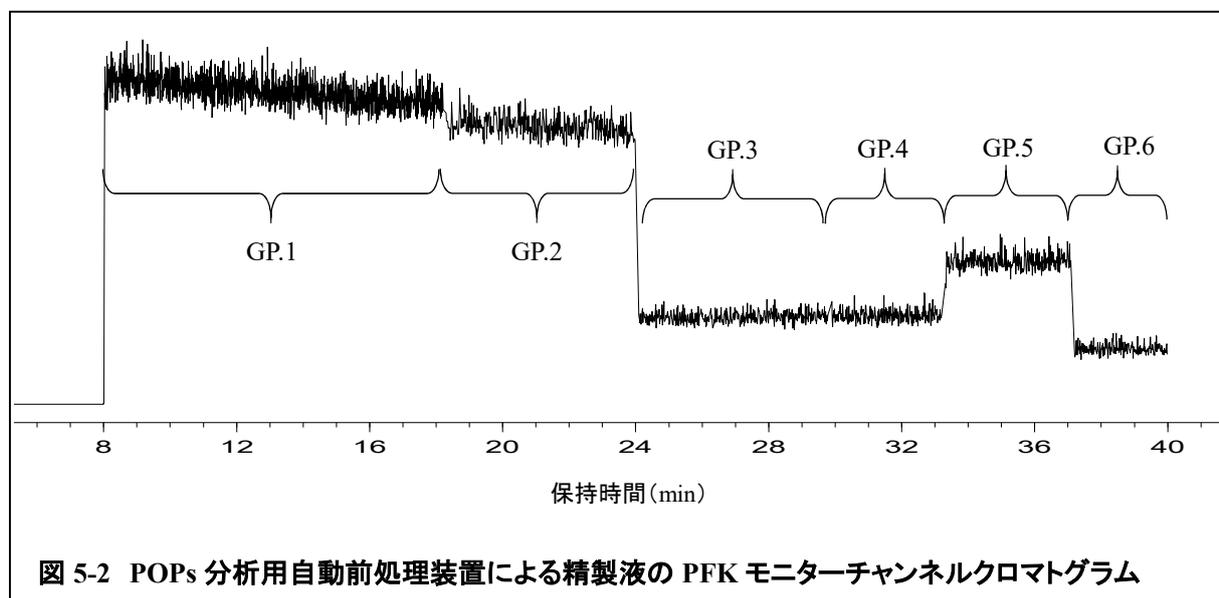
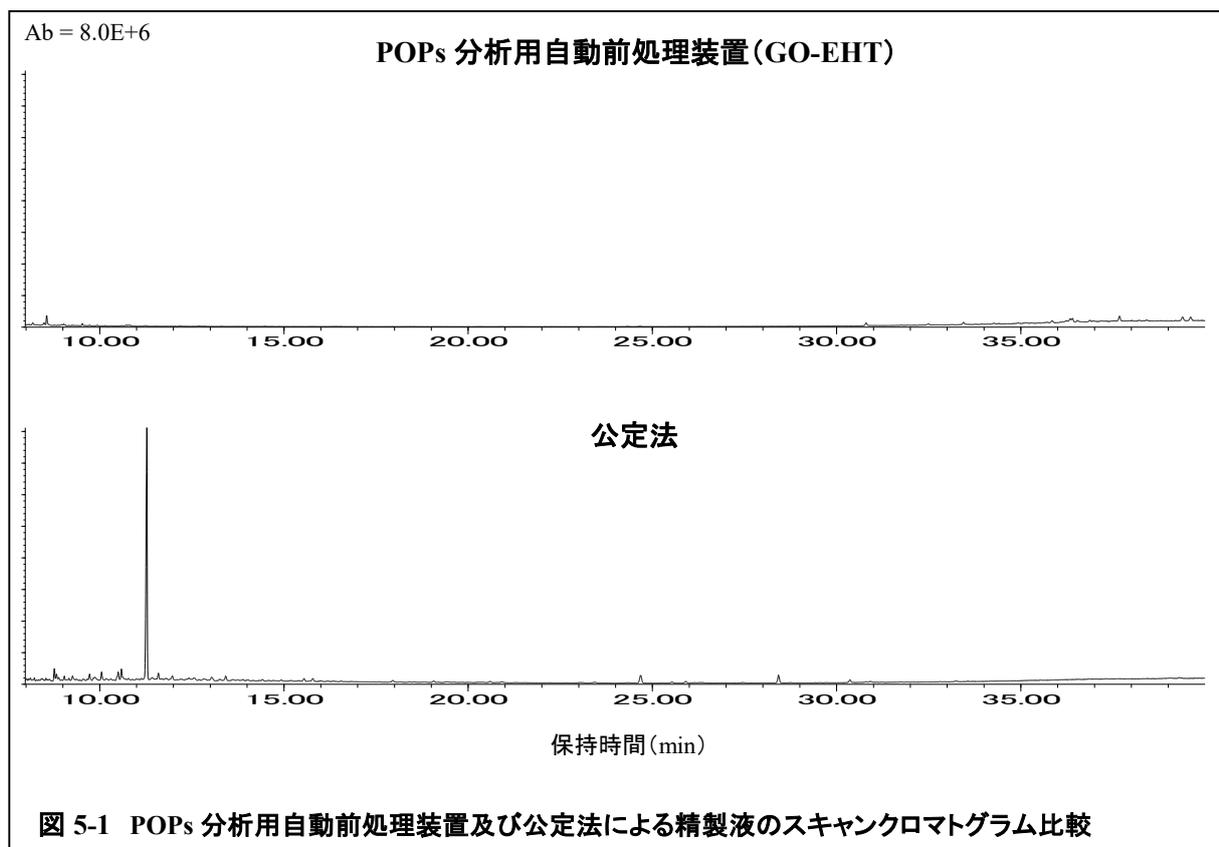
排水 C 採取地点の試料(精製効果)



排水 D 採取地点の試料(精製効果)



排水 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>