

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

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 における妥当性評価 ～環境水試料～

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 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

環境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: $^{13}\text{C}_{12}$ -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 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 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 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 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 290 $^{\circ}\text{C}$ 、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 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フは、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-011-01 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 環境水試料～

表-1 環境水 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 環境水 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 環境水 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

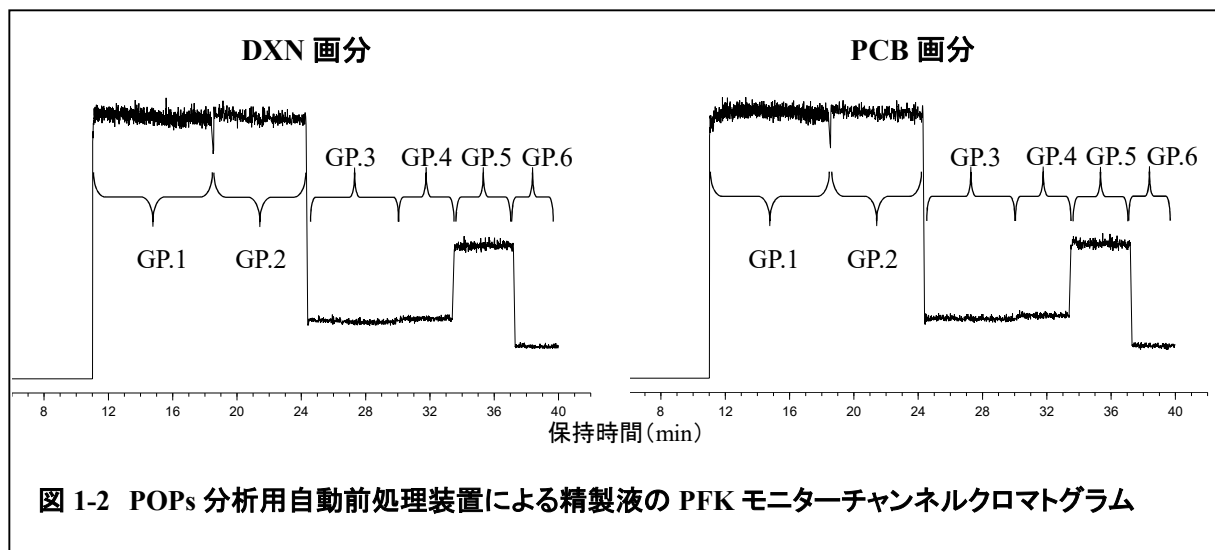
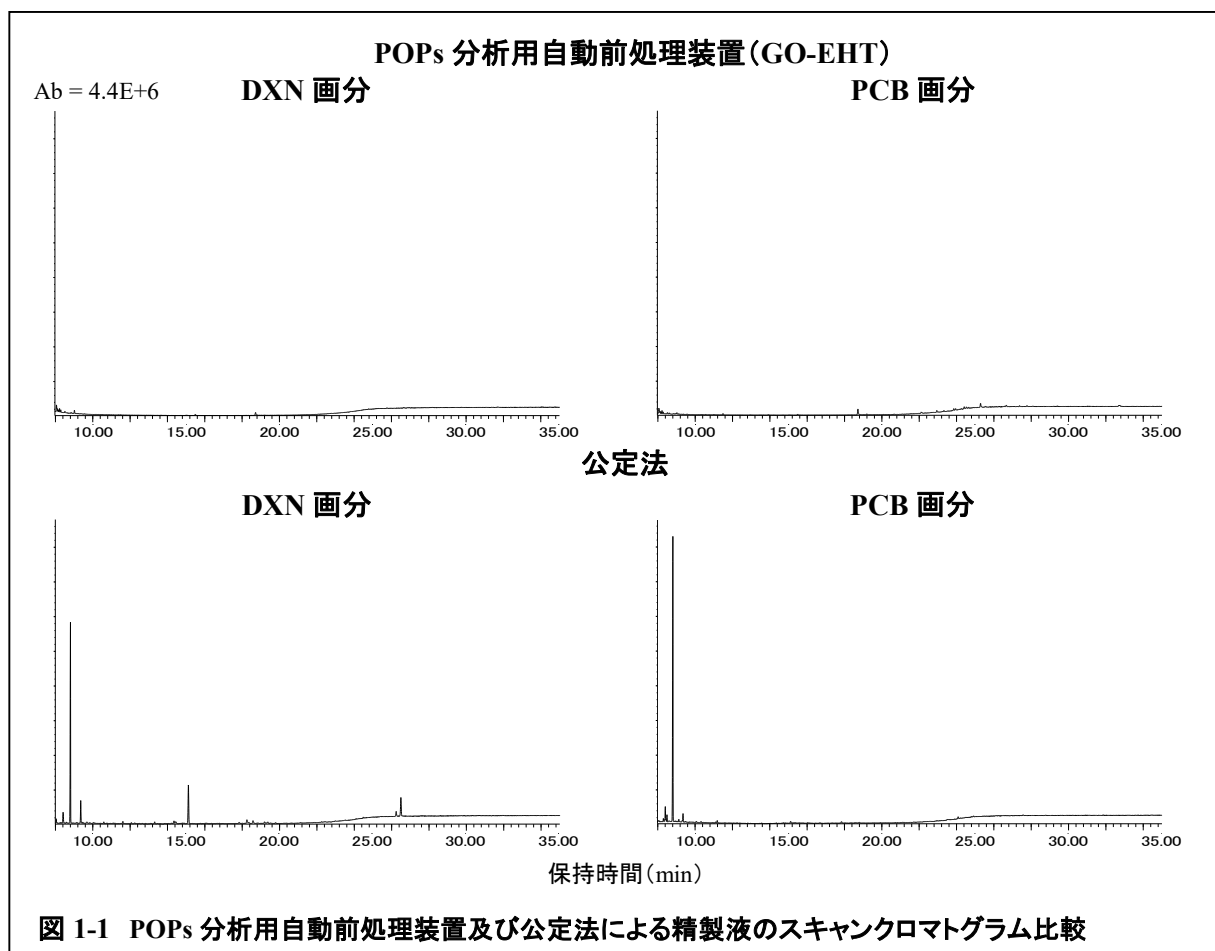
表-4 環境水 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

環境水-D		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
DXN 画分	2,3,7,8-TeCDD	104	105	103	103	105	104	103	-	105	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	100	103	102	103	105	103	100	-	105	2
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	104	108	104	106	107	106	104	-	108	2
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	103	105	101	102	106	103	101	-	106	2
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	107	109	106	107	109	108	106	-	109	1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	106	107	108	107	111	108	106	-	111	2
	OCDD	92	99	101	104	105	100	92	-	105	5
	2,3,7,8-TeCDF	103	104	105	104	103	104	103	-	105	1
	1,2,3,7,8-PeCDF	103	103	103	104	104	104	103	-	104	0
	2,3,4,7,8-PeCDF	103	101	100	99	104	102	99	-	104	2
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	103	105	104	104	105	104	103	-	105	1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	107	106	105	105	105	106	105	-	107	1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	103	108	102	103	108	105	102	-	108	3
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	105	112	105	109	108	108	105	-	112	3
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	106	101	105	103	107	104	101	-	107	2
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	104	105	107	103	101	104	101	-	107	2
	OCDF	96	101	103	104	104	102	96	-	104	3
PCB 画分	3,4,4',5-TeCB #81	98	101	99	99	99	99	98	-	101	1
	3,3',4,4'-TeCB #77	101	103	102	103	102	102	101	-	103	1
	3,3',4,4',5-PeCB #126	99	99	100	99	100	100	99	-	100	1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB #169	98	94	97	99	100	98	94	-	100	2
	2',3,4,4',5-PeCB #123	105	108	106	105	102	105	102	-	108	2
	2,3',4,4',5-PeCB #118	103	104	103	101	101	102	101	-	104	1
	2,3,3',4,4'-PeCB #105	100	102	99	99	96	99	96	-	102	2
	2,3,4,4',5-PeCB #114	105	107	102	103	102	104	102	-	107	2
	2,3',4,4',5,5'-HxCB #167	100	105	100	100	96	100	96	-	105	3
	2,3,3',4,4',5-HxCB #156	98	101	101	98	95	99	95	-	101	2
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #157	99	104	97	94	93	97	93	-	104	5
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189	97	103	96	95	96	97	95	-	103	3

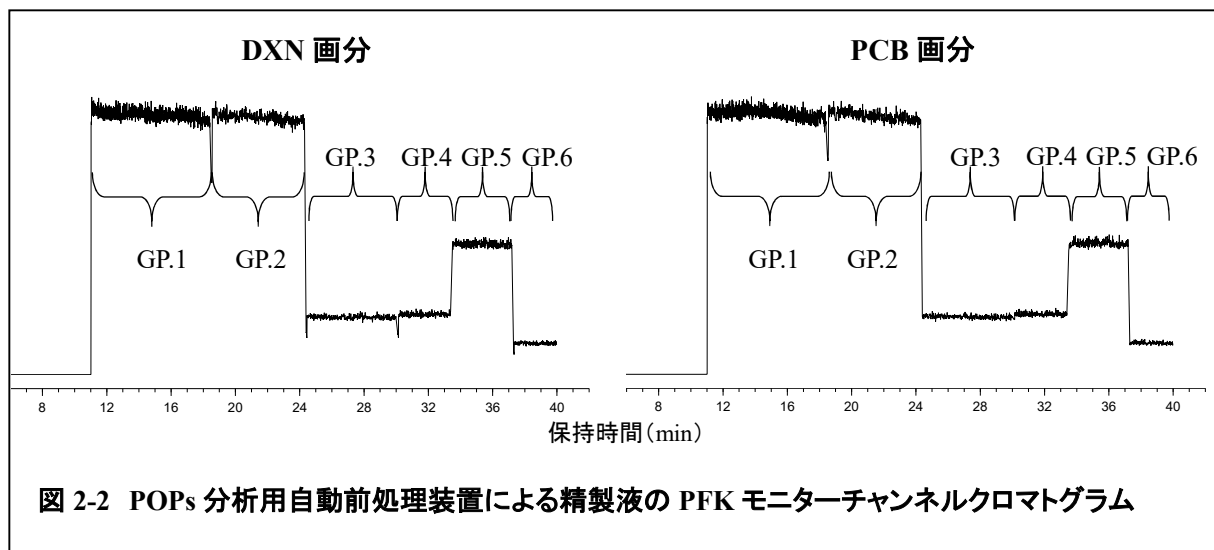
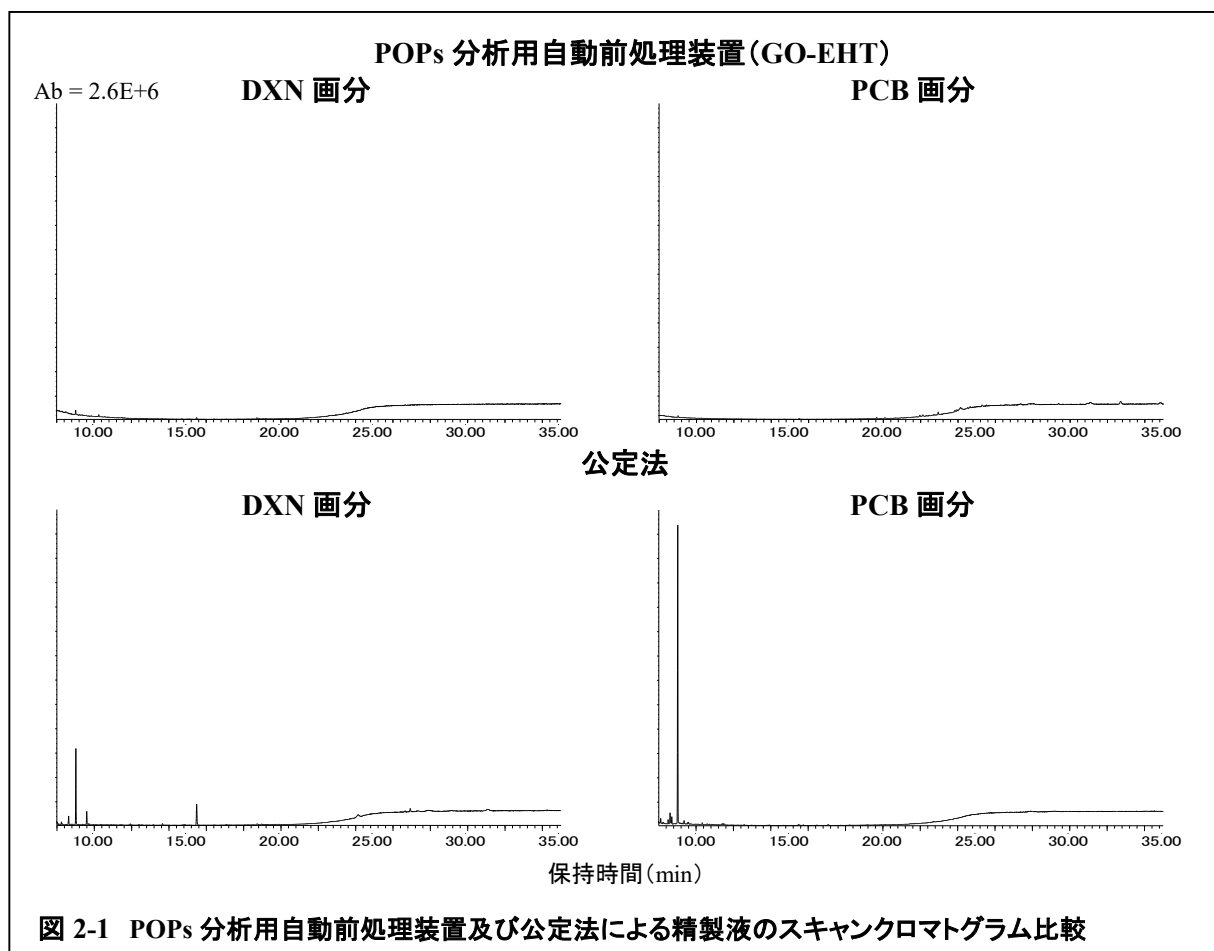
表-5 環境水 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

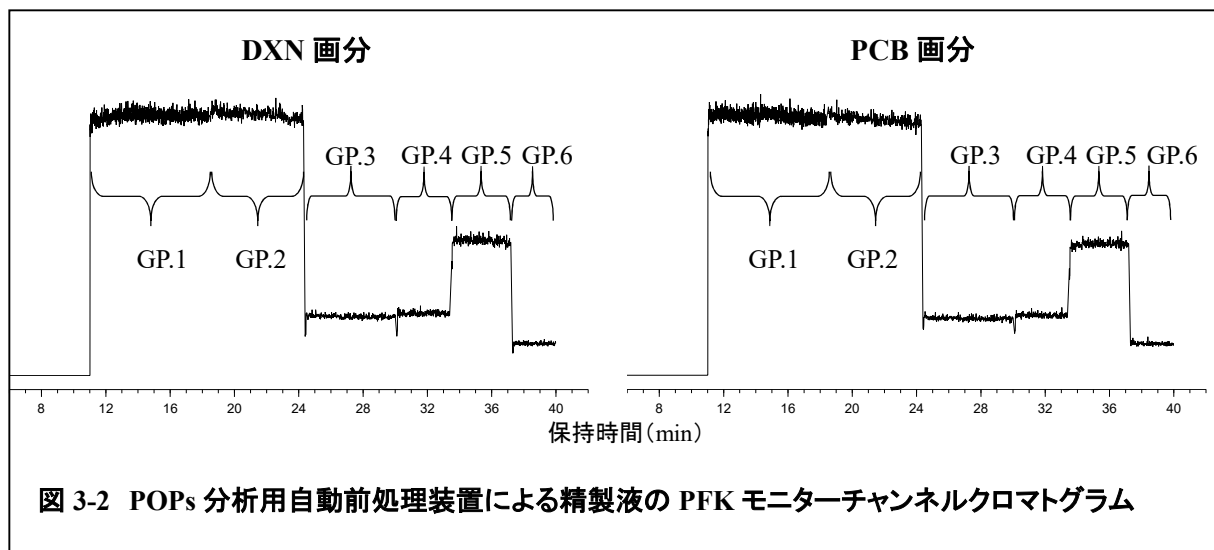
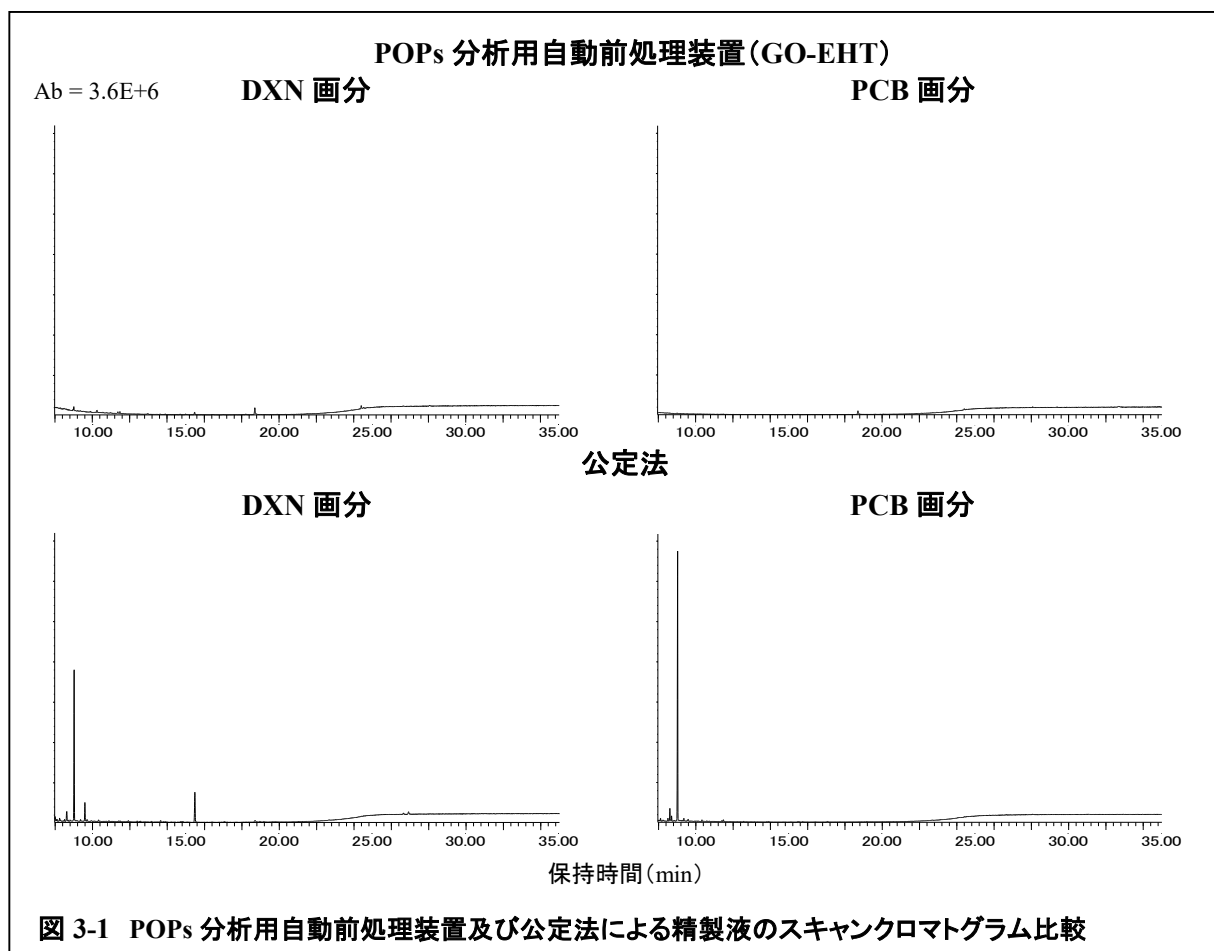
環境水 A 採取地点の試料(精製効果)



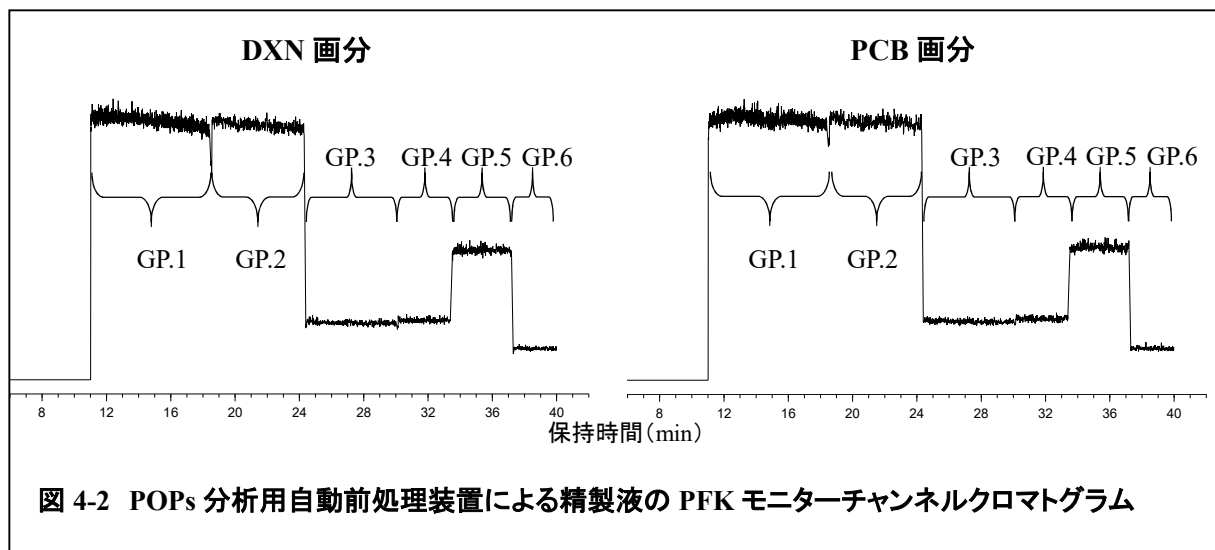
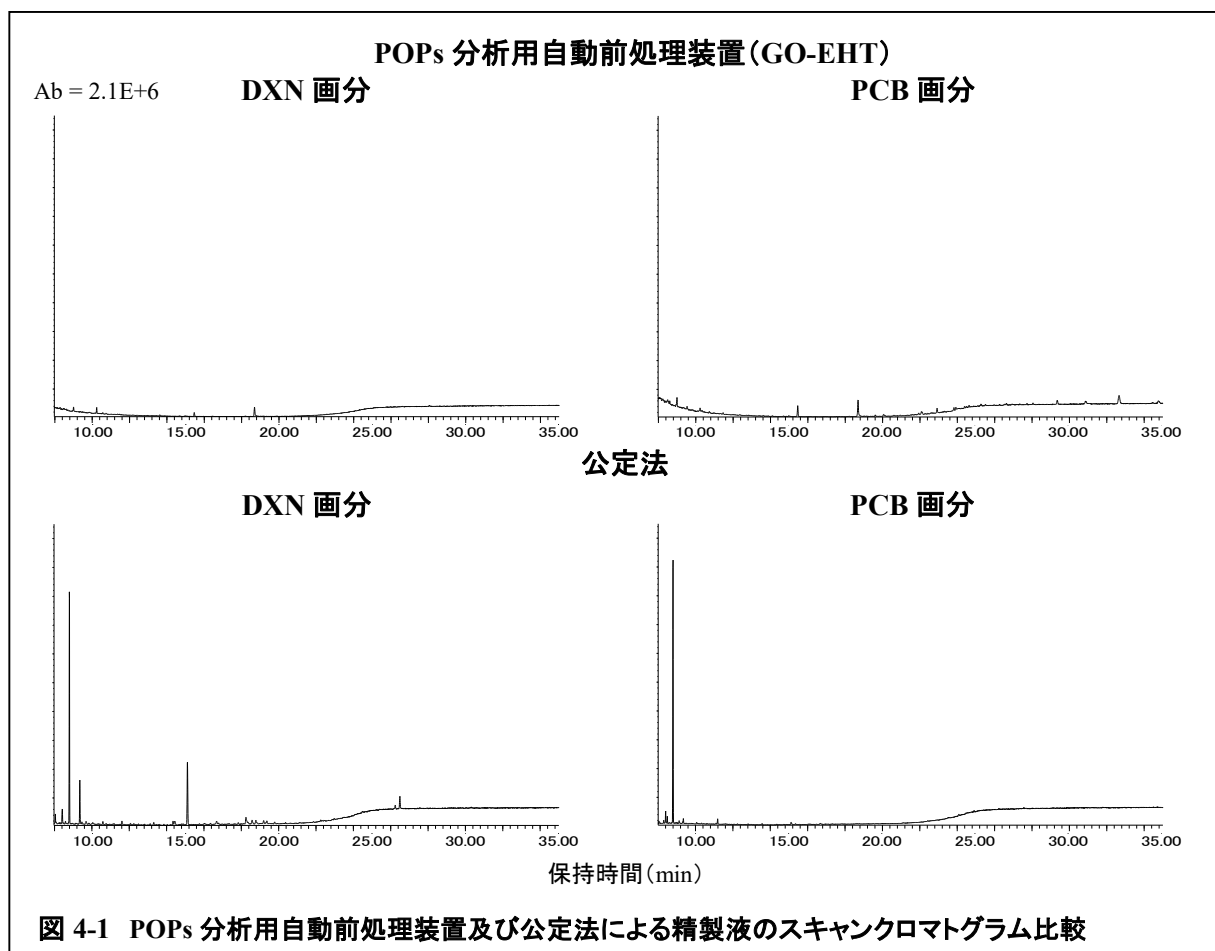
環境水 B 採取地点の試料(精製効果)



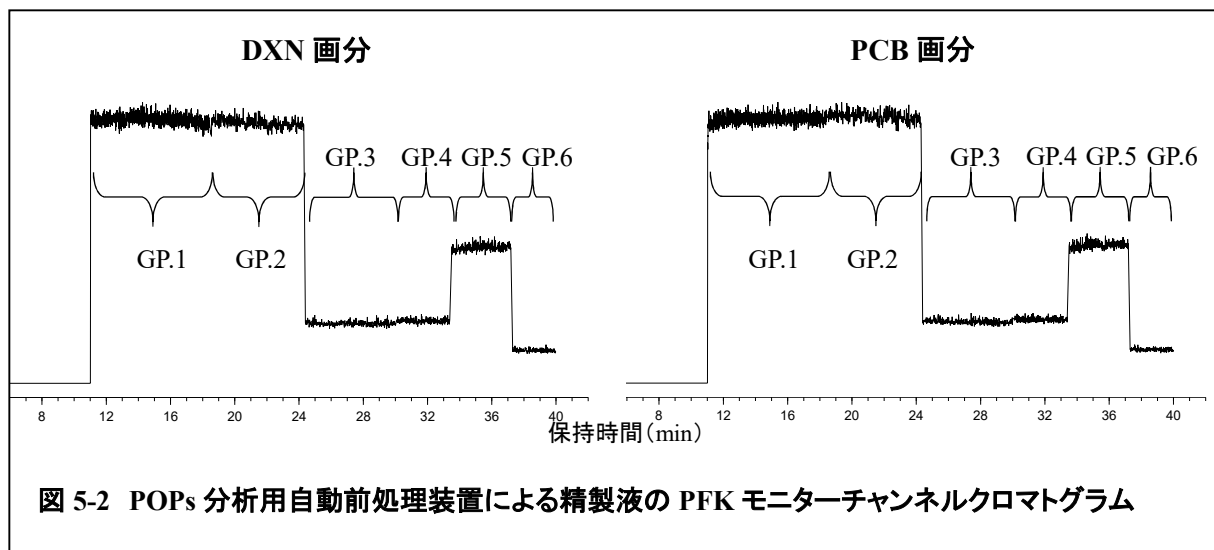
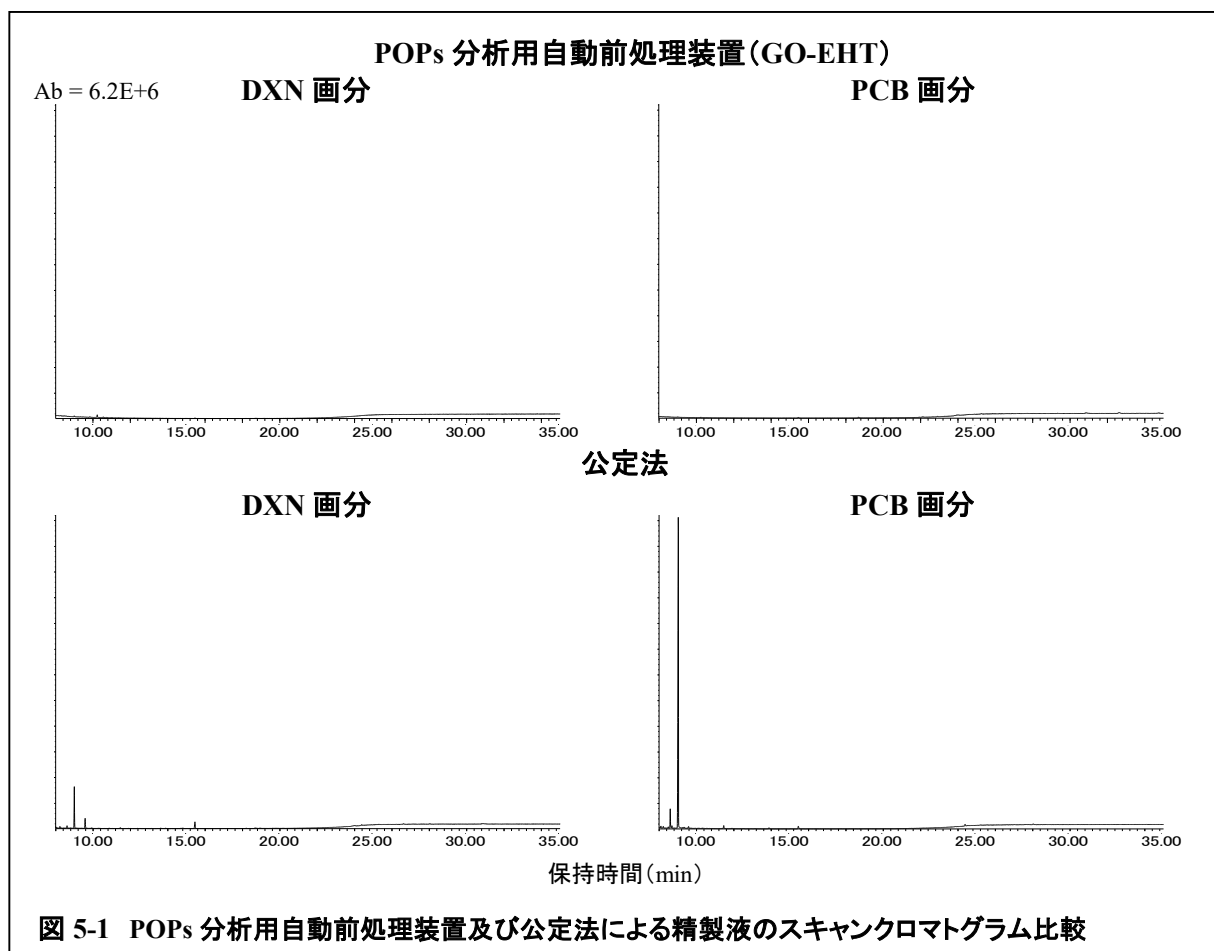
環境水 C 採取地点の試料(精製効果)



環境水 D 採取地点の試料(精製効果)



環境水 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>