



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

～底質試料～

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

底質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 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-014-01 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 底質試料～

表-1 底質 A 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-2 底質 B 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-3 底質 C 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-4 底質 D 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

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

表-5 底質 E 地点における繰り返し試験結果(回収率%)

底質-E		1	2	3	4	5	平均	最小	-	最大	CV%
2,3,7,8-TeCDD		112	98	90	92	105	99	90	-	112	9
1,2,3,7,8-PeCDD		104	106	103	94	115	104	94	-	115	7
1,2,3,4,7,8-HxCDD		99	102	97	97	115	102	97	-	115	7
1,2,3,6,7,8-HxCDD		100	100	102	101	117	104	100	-	117	7
1,2,3,7,8,9-HxCDD		96	94	92	96	112	98	92	-	112	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		104	110	105	99	108	105	99	-	110	4
OCDD		94	90	99	92	92	93	90	-	99	4
2,3,7,8-TeCDF		113	112	102	104	117	110	102	-	117	6
1,2,3,7,8-PeCDF		112	109	101	102	109	106	101	-	112	4
2,3,4,7,8-PeCDF		108	104	100	99	111	104	99	-	111	5
1,2,3,4,7,8-HxCDF		105	101	106	96	110	103	96	-	110	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		105	99	103	98	111	103	98	-	111	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF		94	96	95	92	109	97	92	-	109	7
2,3,4,6,7,8-HxCDF		98	95	102	94	111	100	94	-	111	7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		105	106	101	101	105	104	101	-	106	2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		103	108	100	101	106	104	100	-	108	3
OCDF		95	90	95	93	90	92	90	-	95	3
3,4,4',5'-TeCB	#81	113	107	105	101	109	107	101	-	113	4
3,3',4,4'-TeCB	#77	114	115	111	109	115	113	109	-	115	2
3,3',4,4',5'-PeCB	#126	103	105	99	98	108	103	98	-	108	4
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	102	104	108	103	105	104	102	-	108	2
2',3,4,4',5'-PeCB	#123	105	99	93	92	106	99	92	-	106	7
2,3',4,4',5'-PeCB	#118	105	103	103	98	111	104	98	-	111	4
2,3,3',4,4',5'-PeCB	#105	105	107	107	101	113	107	101	-	113	4
2,3,4,4',5'-PeCB	#114	104	101	100	97	112	103	97	-	112	6
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	106	106	102	100	108	104	100	-	108	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#156	107	104	103	103	111	106	103	-	111	3
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	103	100	112	99	105	104	99	-	112	5
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	98	99	105	93	109	101	93	-	109	6

底質 A 採取地点の試料(精製効果)

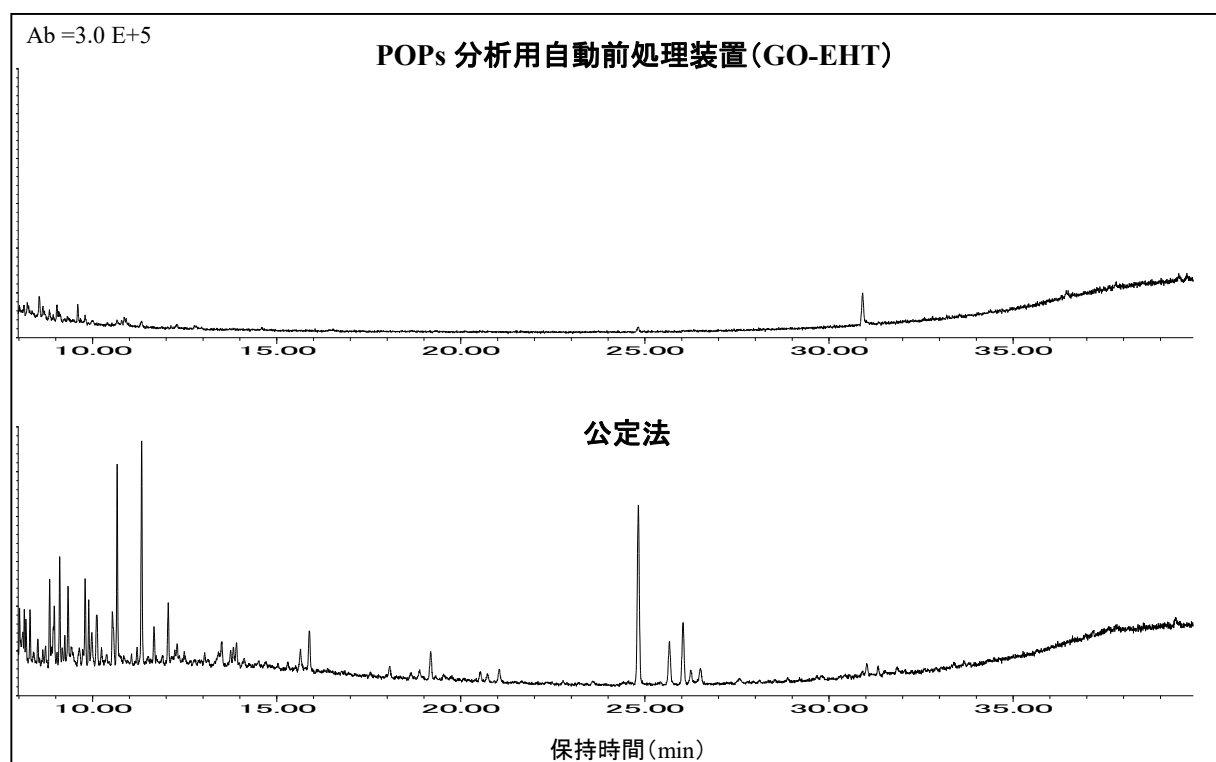


図 1-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

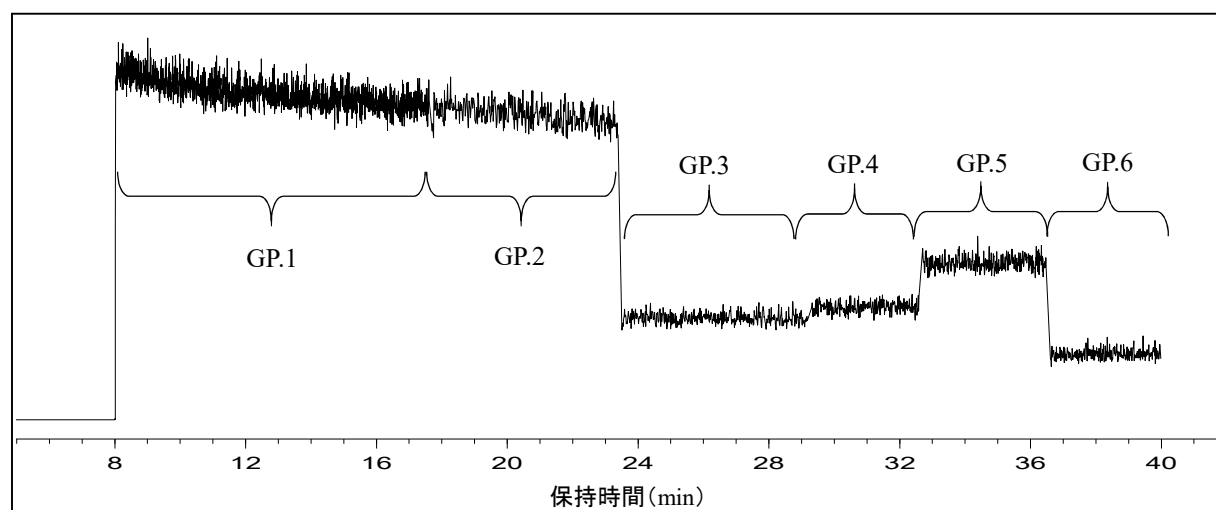


図 1-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

底質 B 採取地点の試料(精製効果)

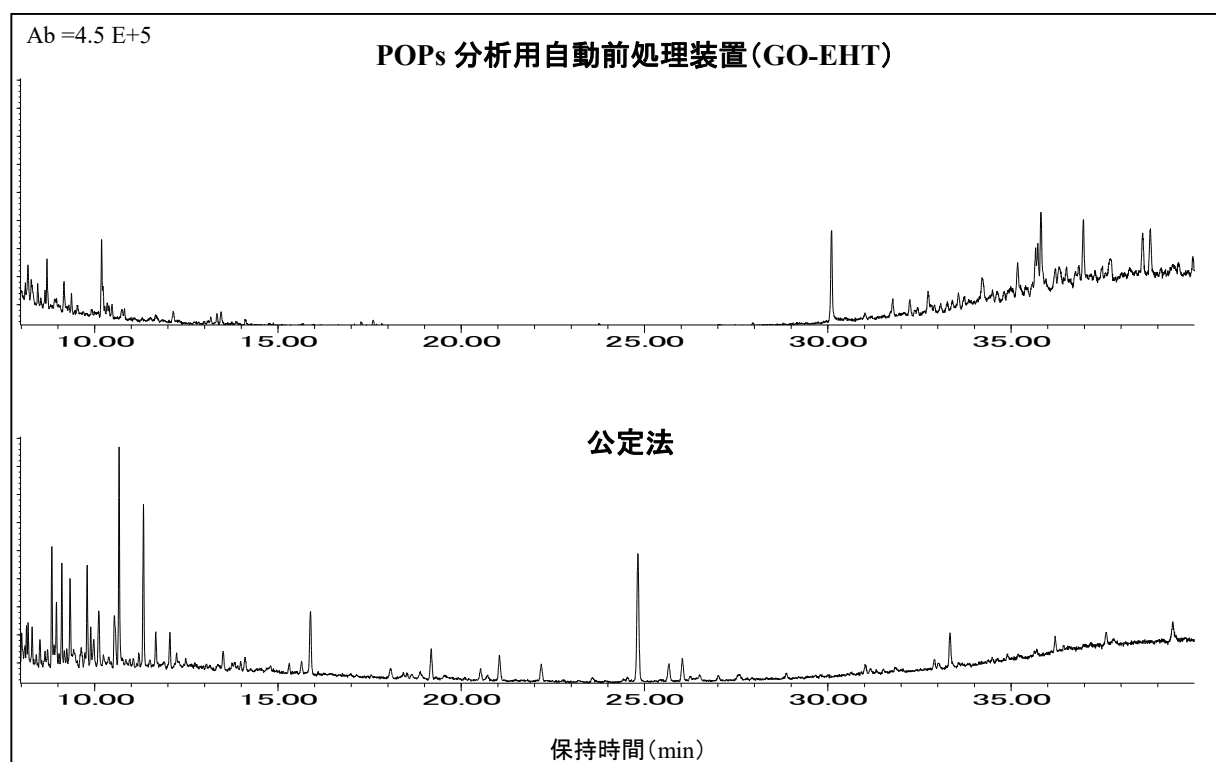


図 2-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

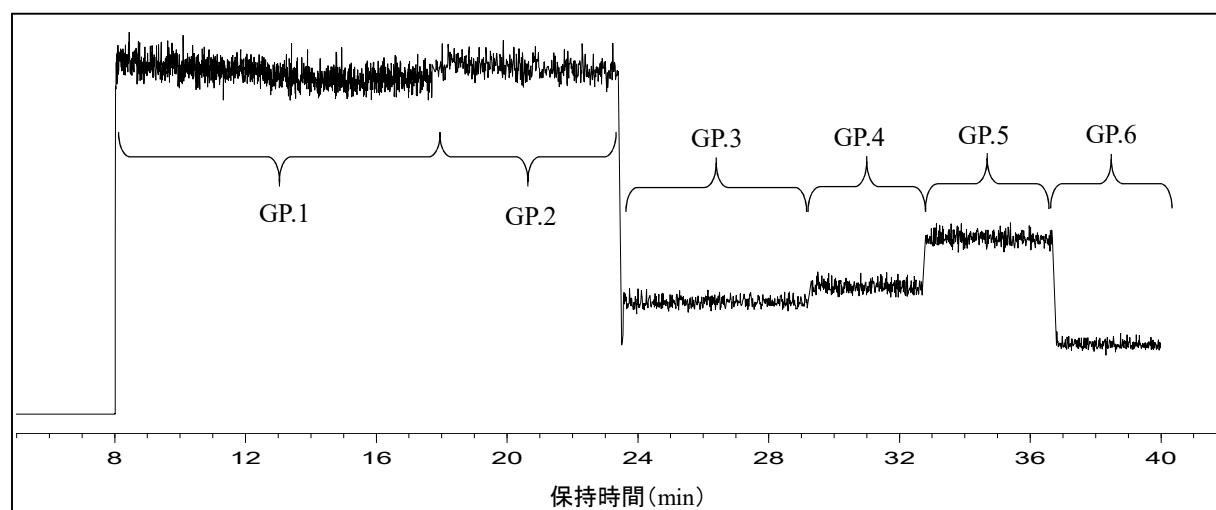


図 2-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

底質 C 採取地点の試料(精製効果)

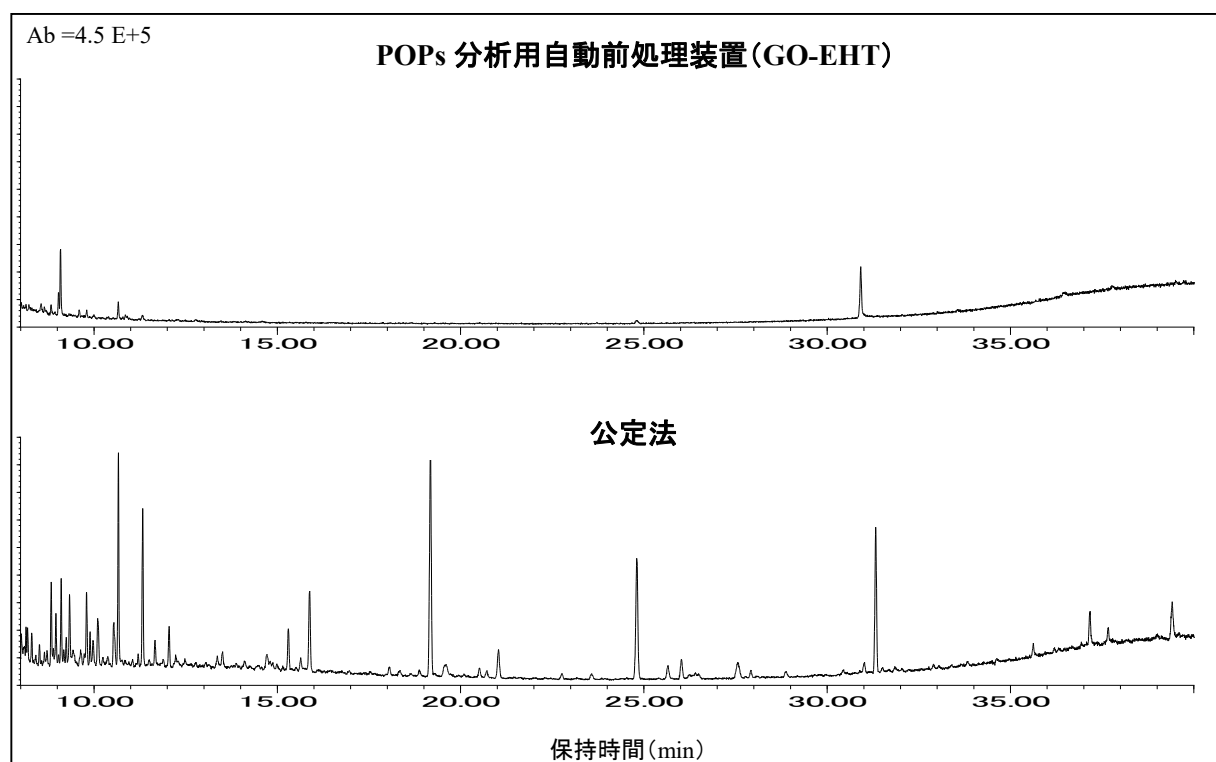


図 3-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

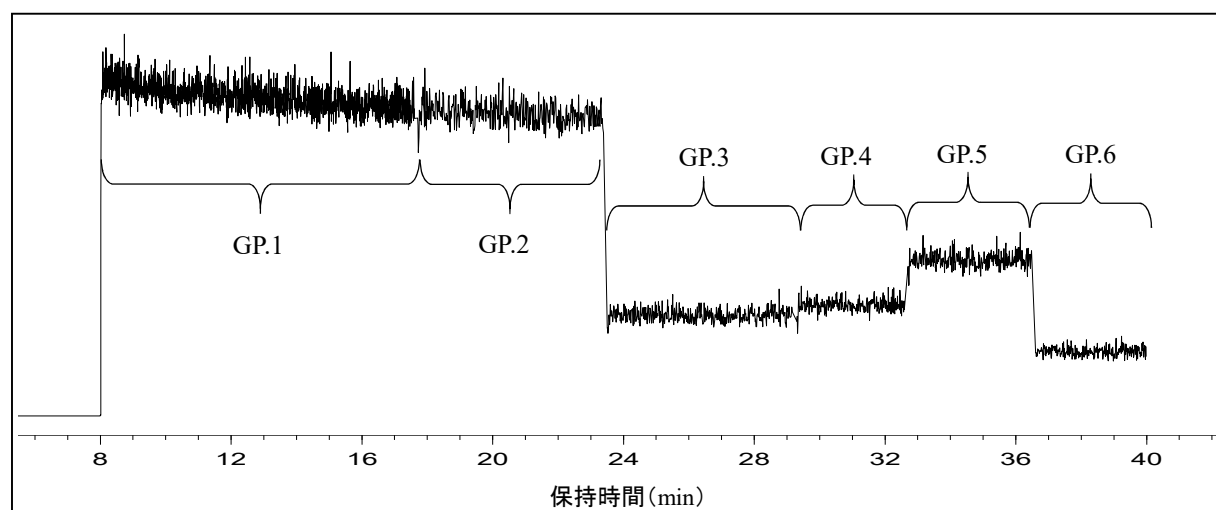


図 3-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

底質 D 採取地点の試料(精製効果)

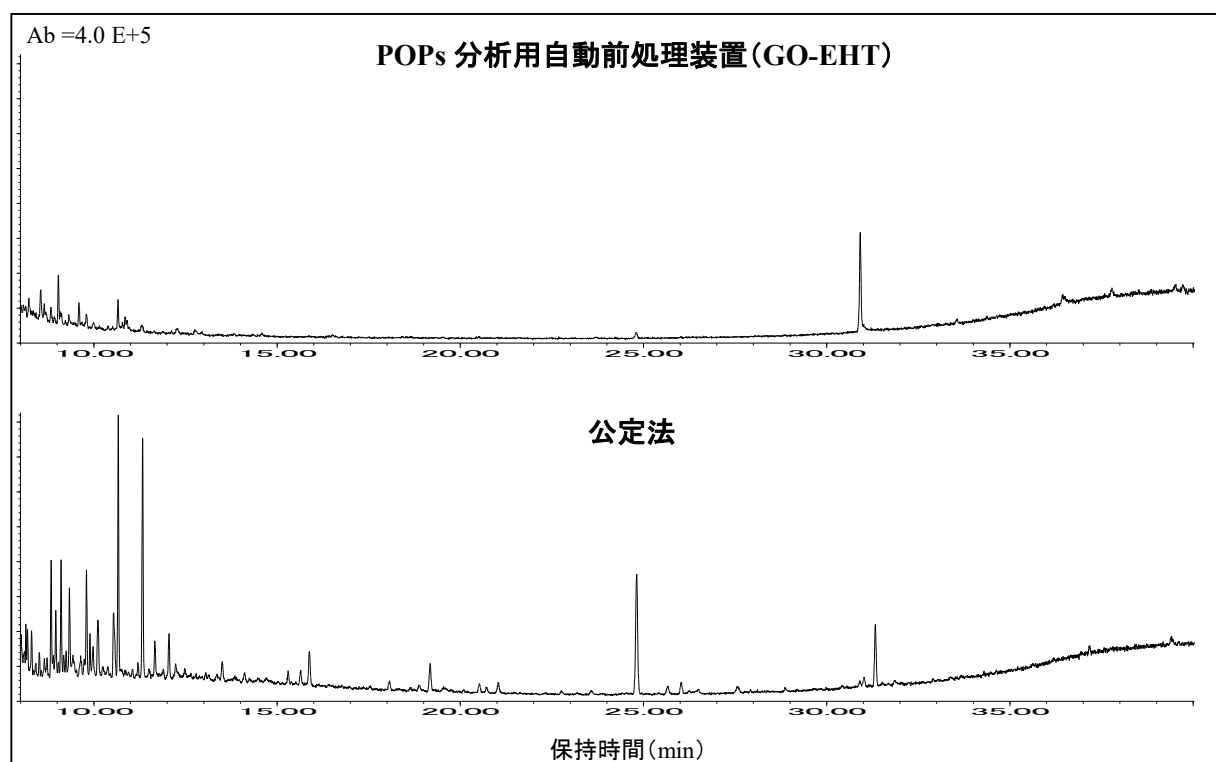


図 4-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスキャンクロマトグラム比較

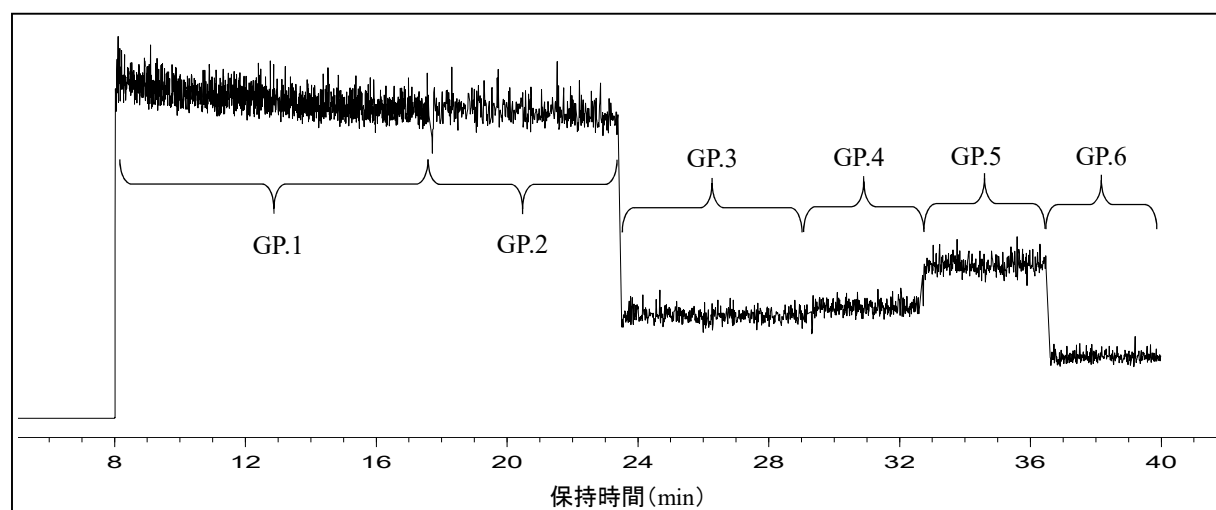


図 4-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

底質 E 採取地点の試料(精製効果)

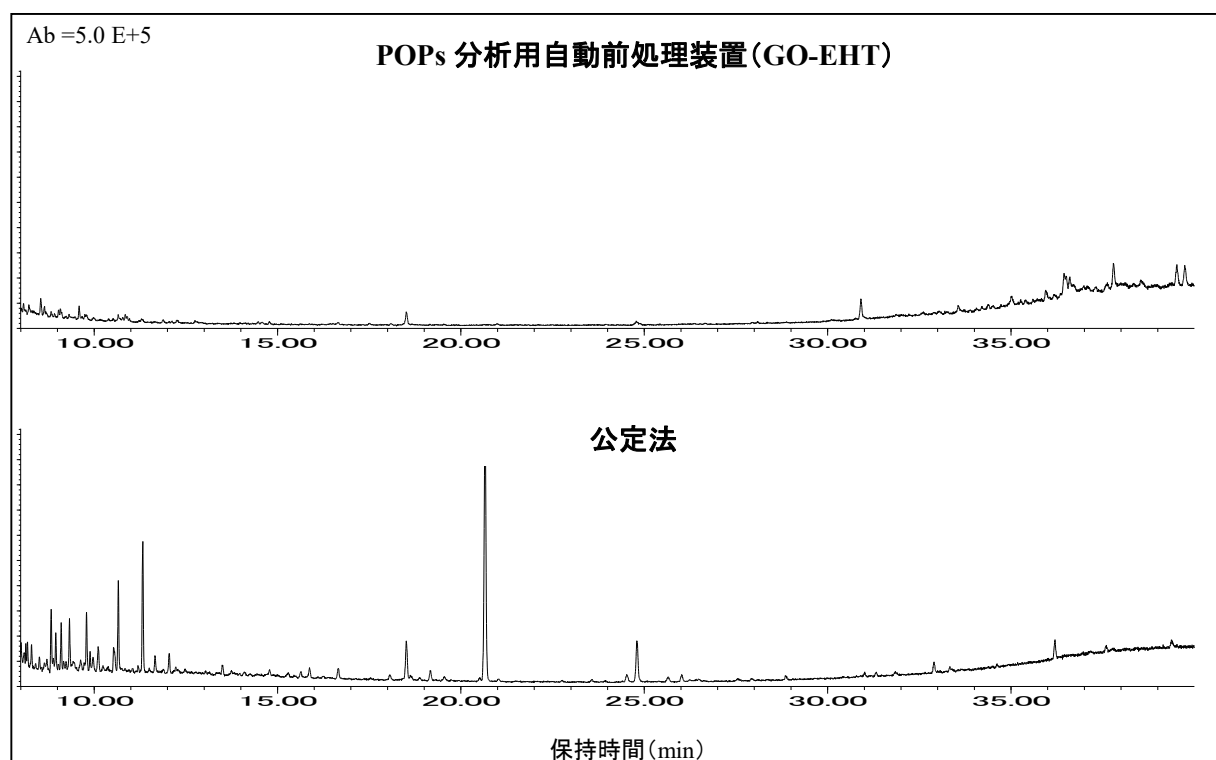


図 5-1 POPs 分析用自動前処理装置及び公定法による精製液のスクランクロマトグラム比較

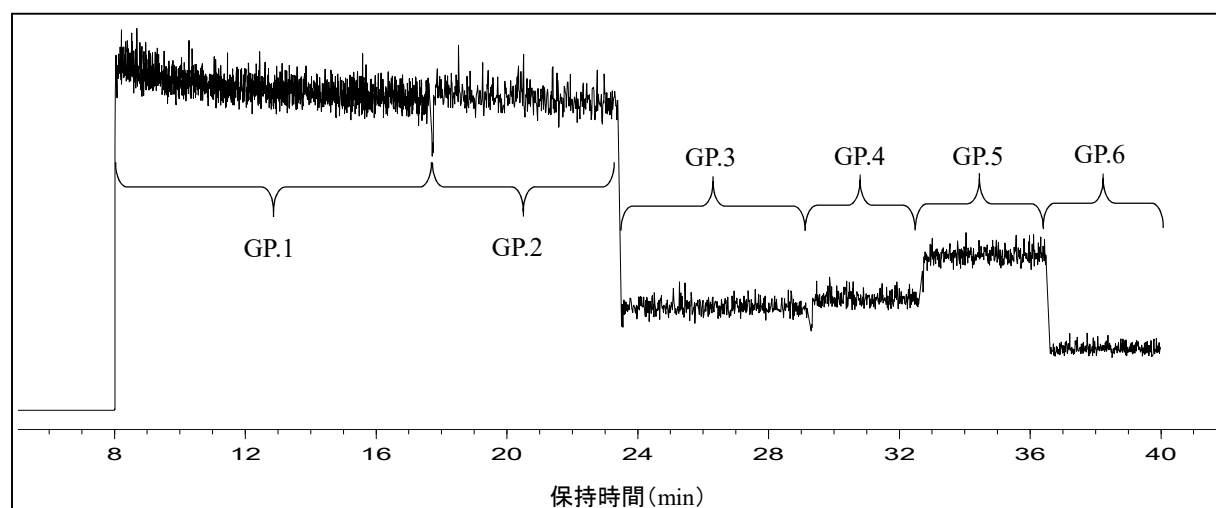


図 5-2 POPs 分析用自動前処理装置による精製液の PFK モニターチャンネルクロマトグラム

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>