



【既報】第 21 回環境化学討論会, 高橋知史, ポスター発表(松山;2012 年)

## 有機顔料中 PCB の分析方法

○高橋知史、濱田典明

(三浦工業株式会社) (〒799-2430 愛媛県松山市北条辻 864 番地 1)

### Method of analysis of PCB in organic pigment

○Tomofumi Takahashi, Noriaki Hamada

MIURA CO. LTD. , 864-1, Tsuji, Hojo, Matsuyama City, Ehime, 799-2430, Japan,

TEL: +81-89-960-2350, FAX: +81-89-960-2351, E-mail: takahashi\_tomofumi@miuraz.co.jp

#### 【はじめに】

経済産業省より、「非意図的にポリ塩化ビフェニルを含有する可能性がある有機顔料について」の発表があった(平成 24 年 2 月 10 日)。これにより、PCB を非意図的に生成するとされる塩素原子を含む有機顔料を主な対象として、有機顔料の製造・輸入事業者に対して、PCB 含有量を早急に確認することが要請された。有機顔料中 PCB の分析方法については、同発表の「別紙 2 分析方法」において、「硫酸溶解→ヘキサン抽出→GC/ECD や GC/MS 等で定量」とある。具体的な方法については、有機顔料中 HCB の副生が問題となった際の、「TCPA 由来その他顔料及びフタロシアニン系顔料中の副生 HCB に係る BAT レベルに関する報告書(平成 19 年 4 月 経済産業省)」に記された分析方法を参照するものと解釈する。なお、単一ピークとなる HCB の測定には GC/ECD も有用であるが、非意図的に生成した複数の PCB 異性体の測定には、GC/MS を用いることが妥

当であると思われる。有機顔料には多くの種類が存在し、測定妨害影響も未知であることから、本検討では種々の有機顔料について、上記の分析方法を確認することに加えて、「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(平成 23 年 5 月 環境省)」に記載された「加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム」法を応用した、迅速で信頼性の高い分析方法の検証も行った。得られた知見を報告する。

#### 【有機顔料】

有機顔料は、経済産業省より「50 ppm 以下の PCB を副生することが確認された顔料」と発表された中から、ピグメントイエロー14(PY14)、ピグメントグリーン 7(PG7)、ピグメントブルー15(PB15)、ピグメントレッド 254(PR254)を選択した。化学構造を Fig.1 に示す。PY14 はジアゾ系顔料である。PG7 と PB15 はフタロシアニン系顔料であり、PB15 を塩素化して PG7 を製造する。PR254 はジケトピロロピロール系顔料である。PB15 を除き、塩素原子を含む有機顔料である。検討

段階の分析方法を用いて、主要な PCB 異性体を測定したところ、PY14からは#52が約 1,000 ppm 検出された。PG7からは#209が約 3 ppm 検出されたほか、N9CB や O8CB も検出された。また、PG7 は HCB も

含有していた。PB15 と PR254 からも僅かに#52 が検出された。Fig.1 に示した有機顔料の構造の一部は、検出された PCB や HCB と類似していることから、これらが製造過程で副生したものと類推できる。

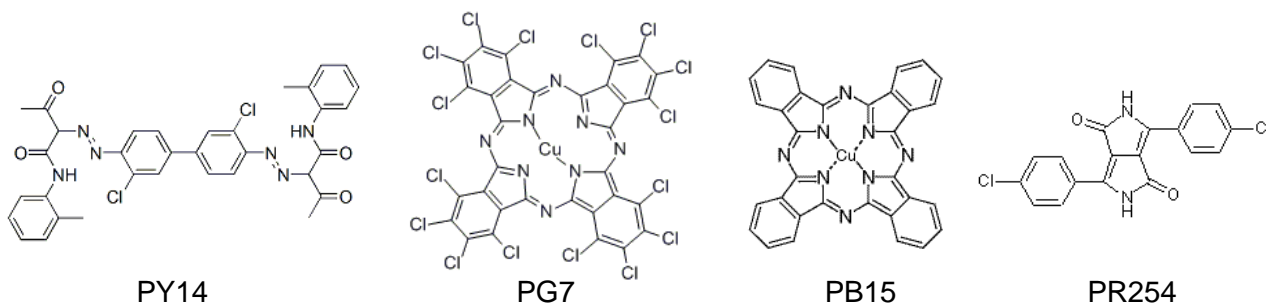


Fig.1 Structures of organic pigments

By Chemicalbook & TCI HP

### 【分析方法】

以下に示す A 法、B 法、C 法の前処理方法を検証した。測定には GC/QMS と GC/HRMS を用いた。

**A 法** 経済産業省より発表された「別紙 2 分析方法」に準じた方法である。具体的には、有機顔料約 100 mg を精密に量り取り、硫酸 5 ml を加えて有機顔料を溶解させた。クリーンアップスパイクを添加して、ヘキサン 5 ml による液液抽出を 3 回繰り返した。ヘキサン層を少量の水で 2 回水洗し、脱水、濃縮した溶液に、シリンジスパイクを添加して測定溶液を作製した。参考として、有機顔料を直接ヘキサン抽出する方法も検討したが、本検討に用いた四つの有機顔料は、いずれもヘキサンへの溶解は不十分であり、含有される PCB の抽出効率も低下したため、本検討からは除外した。

**B 法** A 法にてシリンジスパイクを添加する直前の溶液を、イソオクタンで置換して約 200  $\mu$ l とし、「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(平成 23 年 5 月 環境省)」に記載された「加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム」法にて追加前処理したものである。本法は、多層シリカゲルカラム(上層:44% 硫酸被覆シリカゲル、下層:15% 硝酸銀

15% 硝酸銅被覆シリカゲル)における加熱精製と、PCB の選択吸着性を有するアルミナカラムにおける分離精製により、高い精製力が期待できる。なお、アルミナカラムと相互作用の小さい異性体(D<sub>10</sub>CB 等)は、本法のヘキサン溶出工程においてアルミナカラムから流出するため、これらを捕集して測定した。また、本法は多層シリカゲルカラムの加熱により M<sub>1</sub>CB の回収が難しいことから<sup>1)</sup>、PCB の全異性体を分析対象に想定している有機顔料において、本法を分析方法として適用することは難しい。本法の結果は、精製度評価の比較対象として扱うこととした。本法の詳細については、上記マニュアルと参考文献を参照されたい。

**C 法** B 法における多層シリカゲルカラムを、44% 硫酸被覆シリカゲルのみを充填したカラムに変更し、さらに B 法の加熱精製工程を省略することで、M<sub>1</sub>CB を回収できる方法である。上述した変更点を除いて、C 法の分析方法は B 法と同一である。

## 【結果と考察】

GC/QMS の TIC と SIM クロマトグラムで精製度を評価した結果、いずれの有機顔料についても、A 法は精製不十分、B 法と C 法の精製度は同等で良好であった。PG7 の A 法と C 法について、測定溶液の TIC を Fig.2 に示す。A 法は、添加剤由来と推察される脂肪酸類の残留と、ベースライン変動が確認された。また、測定において不純物がキャリーオーバーする傾向にあった。C 法の  $M_1CB-N_9CB$  画分は綺麗であったが、 $D_{10}CB$  画分には A 法と同様のベースライン変動が見られた。これより、脂肪酸類は硫酸被覆シリカゲル(あるいは残留シリカゲル)にて除去され、ベースライン変動因子はアルミナカラムで分離精製されると推定する。SIM クロマトグラムも、A 法は精製不十分、B 法と C 法は綺麗であった。なお、C 法の  $D_{10}CB$  画分も SIM クロマトグラムは綺麗であった。また、C 法のスパイク回収率は全同族体において良好であった。GC/HRMS の SIM クロマトグラムも、B 法と C 法は綺麗であった。また、A 法においても概ね綺麗であったが、PG7 の  $O_8CB$  においてベースライン変動があった。高い分解能を有す GC/HRMS であれば、A 法を適用できる可能性がある。しかし、精製不十分のため、GC 注入口や分析カラムを劣化させるおそれもある。有機顔料中 PCB の分析においては、C 法のように、精製力の高い前処理法を適用することが好ましいと判断する。

## 【参考文献】

- 1) 高橋ら(2010): 加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラムを用いた電気絶縁油中の PCB 迅速分析法, 環境化学, 20, 357-370

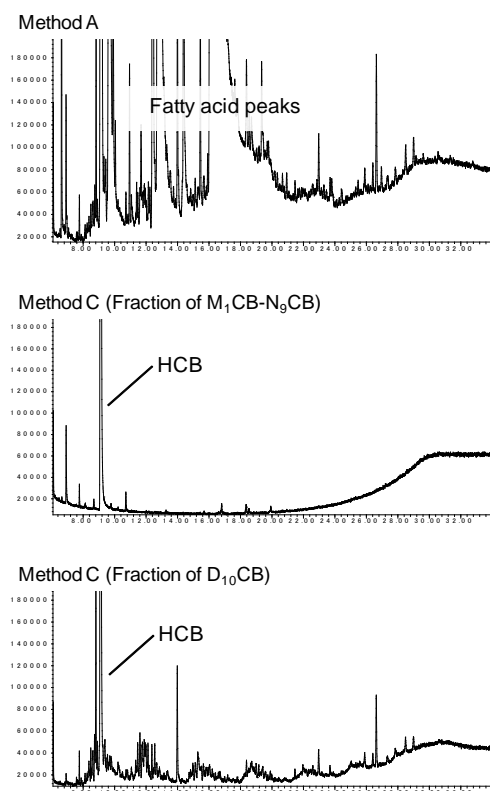


Fig.2 TIC of A and C method for PG7

# 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>