



Technical Report

銀コート銅粉混合シリカゲル

ダイオキシン類・PCB 分析用

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

2021/06/01

銀コート銅粉混合シリカゲルとラピアナカラムセット 209 を組み合わせた PCB 分析前処理方法の排水試料への適用

1. はじめに

銀コート銅粉混合シリカゲルをラピアナカラムセット 209 と組み合わせた PCB 分析前処理方法について、排水試料を用いて精製効果及び回収率を検証した。本レポートでは、「水質汚濁に係る環境基準について 付表 3(昭和 46 年 12 月 28 日環境省告示第 59 号)」(以下、環告 59 号)に記載された、アルカリ分解及びシリカゲルカラムクロマトグラフ分離による前処理方法(以下、公定法)と、銀コート銅粉混合シリカゲルをラピアナカラムセット 209 の精製カラムに積層して処理する方法(以下、銀銅積層ラピアナ法)を比較した結果を報告する。また、銀コート銅粉混合シリカゲルで攪拌処理後にラピアナカラムセット 209 処理を行う方法(以下、銀銅攪拌ラピアナ法)における、PCB 全異性体の回収率を評価した結果も併せて報告する。

2. 排水試料における前処理方法の検証

2.1. 試験方法

2.1.1. 排水試料

試料は、実験室系排水を用いた。着色や濁りはほとんど見られず、pH 7.0、電気伝導率 24.1 mS/m、

TOC 37 mg/L であった。硫化水素臭があり、ICP 測定の結果、5.5 mg/L の硫黄が含まれていた。硫酸イオン 8.5 mg/L より、2.8 mg/L が硫酸態硫黄、2.6 mg/L がそれ以外の硫黄成分由来の硫黄と考えられた。

2.1.2. 排水試料へキサン抽出と PCB 添加

環告 59 号に記載された方法に従って、排水試料からヘキサンによる抽出を行った。本試験では、必要量の排水試料について 1 L ずつ抽出を行った後、全て合わせて均一なヘキサン抽出液として定容した。そこから排水試料 1 L 分に相当するヘキサン抽出液 5 mL ずつを分取して試験に供した。

ヘキサン抽出液中の PCB は検出下限未満であった。そこで、PCB の測定値への前処理の影響を検証するため、KC-mix (カネクロール混合液 Hexane 溶液、ジーエルサイエンス製)を添加した。GC/ECD 測定試料では、ヘキサン抽出液 5 mL に、環告 59 号において定量限界とされる総 PCB 量 500 ng の KC-mix を添加した。GC/MS 測定試料では、ヘキサン抽出液 5 mL に、総 PCB 量 250 ng の KC-mix と共に、クリーンアップスパイクとして ^{13}C 標

識されたPCB内標準物質(MBP-MXP, Wellington 社製)を各異性体 10 ng ずつとなるよう添加した。

これらの PCB を添加したヘキサン抽出液は、後述する方法で公定法又は銀銅積層ラピアナ法で前処理し、パックドカラム又はキャピラリーカラムを用いた GC/ECD あるいは GC/MS により測定した。

2.1.3. 公定法での前処理

環告 59 号の方法に従って、アルカリ分解、水洗、シリカゲルカラムクロマトグラフ分離により前処理を行った。GC/ECD 測定試料では 5 mL に定容した。GC/MS 測定試料では、シリンジスパイクとして ^{13}C 標識された PCB 内標準物質 (P48-RS-STK, Wellington 社製)を各異性体 10 ng ずつとなるよう添加し、1 mL まで濃縮した。

2.1.4. 銀銅積層ラピアナ法での前処理

ラピアナカラムセット 209 の精製カラムに、銀コート銅粉混合シリカゲル 0.92 g を計り取り、取扱説明書記載の要領でガラス繊維ろ紙で押さえ、積層カラムを作成した。PCB を添加したヘキサン抽出液を夾雑物が析出しない限界であった 0.4 mL 程度まで濃縮し、積層カラムに添加し、銀コート銅粉混合シリカゲルの層に保持できる程度の少量のヘキサンで洗い込んだ。5 分静置後、ラピアナカラムセット 209 の濃縮カラムを取り付け、ラピアナカラムセット 209 の使用方法に従って、ヘキサン送液、乾燥、トルエン溶出を行った。得られたトルエン溶出液は、公定法と同様に定容やシリンジスパイク添加、濃縮を行った。

2.1.5. GC 測定

表 1～3 に示した測定条件で、パックドカラム又はキャピラリーカラムを用いた GC/ECD あるいは GC/MS 測定を行った。

表 1 パックドカラムを用いた GC/ECD の測定条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 6890N GC
カラム	OV-17 2%, Chromosorb W 80/100 (glass i.d.3 ϕ . × 2 m)
キャリアガス	窒素
注入口温度	270°C
注入方法	5 μL 、スプリットレス
流量	38.8 mL/分、コンスタントフロー
オープン温度	220°C
検出器	ECD
メイクアップガス	窒素
メイクアップ流量	30 mL/分
検出器温度	300°C

表 2 キャピラリーカラムを用いた GC/ECD の測定条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890A GC
カラム	DB-5(20 m, 0.180 mm, 0.18 μm)
キャリアガス	水素
注入口温度	250°C
注入方法	2 μL 、スプリットレス
圧力、流量	175.7 kPa、80 cm/秒、2.0 mL/分、コンスタントフロー
オープン温度	100°C・1 分→ 40°C/分～160°C→ 15°C/分～250°C→ 20°C/分～280°C・1.4 分
検出器	ECD
メイクアップガス	窒素
メイクアップ流量	30 mL/分
検出器温度	320°C

表 3 GC/MS の測定条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890B GC
カラム	DB-5MS (30 m, 0.250 mm, 0.25 μm)
キャリアガス	ヘリウム
注入口温度	250°C
注入方法	2 μL 、スプリットレス
圧力、流量	97 kPa、37 cm/秒、1.2 mL/分、コンスタントフロー
オープン温度	100°C・2 分→ 30°C/分～170°C・1 分→ 5°C/分～290°C・5 分
検出器	Agilent 5977B MSD
イオン源温度	230°C
四重極温度	150°C

2.2. 結果・考察

2.2.1. 排水試料における精製効果

クロマトグラムを図 1～3 に示した。前処理を行っていない試料では、GC/ECD 測定ではオーバーレンジの妨害ピークが生じ、GC/MS 測定では主に 2, 3 塩素化の PCB 測定においてベースライン上昇が生じた。一方、公定法又は銀銅積層ラピアナ法による前処理を行った場合は、これらの夾雑物の影響が見られなかった。これより、排水のヘキサン抽出試料において、公定法と銀銅積層ラピアナ法は、同程度に高い精製効果を有することが示された。

2.2.2. PCB の測定値

公定法又は銀銅積層ラピアナ法で前処理した試料について、PCB 濃度の測定値及び KC-mix の添加量からの乖離を表 4 に示した。いずれの測定

方法においても、公定法と銀銅積層ラピアナ法で前処理した場合、添加量からの乖離は 10%以内となり、同等の精確さで測定できることが示された。

2.2.3. クリーンアップスパイクの回収率

前処理方法の妥当性の評価のため、ヘキサン抽出液又は KC-mix を添加したヘキサン抽出液にクリーンアップスパイクを添加し、公定法又は銀銅積層ラピアナ法での前処理を行い、GC/MS 測定により回収率を求めた。公定法では、9, 10 塩素化 PCB の回収率が 50%を下回った(図 4)。これは、アルカリ分解による高塩素化 PCB の分解と考えられる。一方で、銀銅積層ラピアナ法での回収率は 92～112%の範囲で、公定法より良好な回収率が得られた。

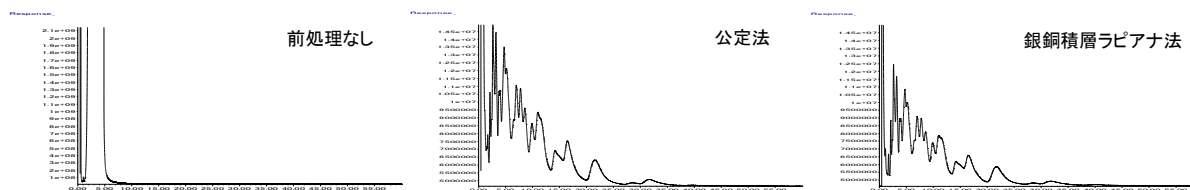


図 1 パックドカラムを用いた GC/ECD 測定のコロマトグラム

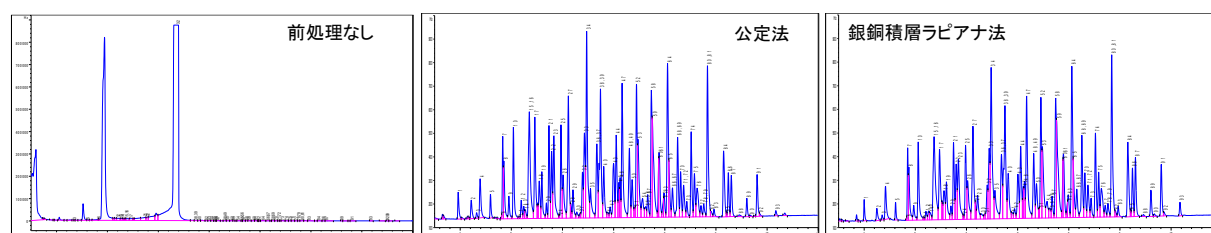


図 2 キャピラリーカラムを用いた GC/ECD 測定のコロマトグラム

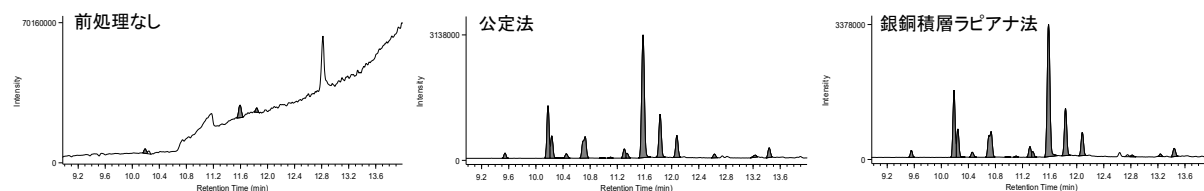


図 3 GC/MS 測定のコロマトグラム(3 塩素化 PCB・m/z: 256)

表 4 PCB 濃度の測定値と添加量からの乖離

測定方法	前処理方法	添加量(ng/L)	測定値(ng/L)	乖離(%)
GC/ECD パックドカラム	公定法	500	519	3.9
	銀銅積層ラピアナ法	500	458	-8.4
GC/ECD キャピラリーカラム	公定法	500	494	-1.2
	銀銅積層ラピアナ法	500	499	-0.3
GC/MS	公定法	250	244	-2.3
	銀銅積層ラピアナ法	250	241	-3.5

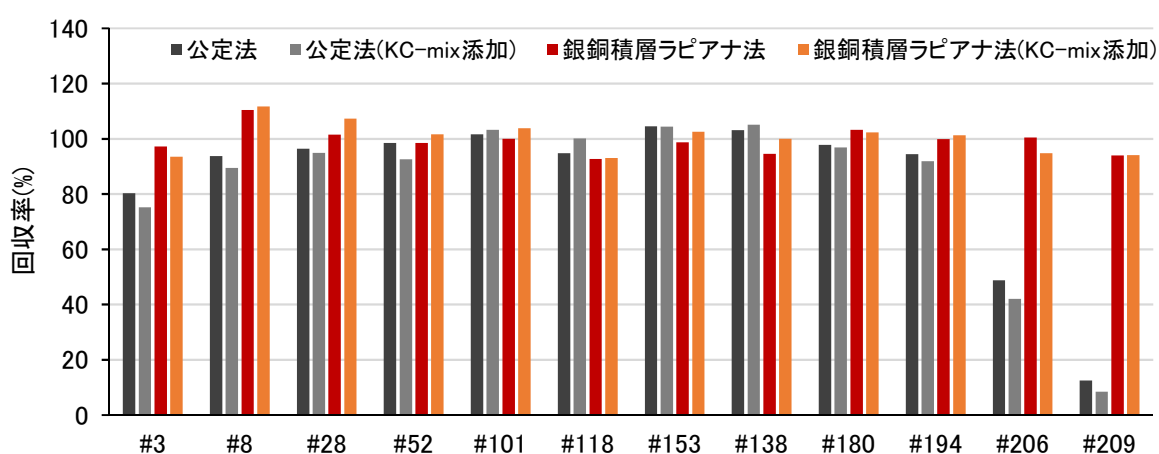


図 4 クリーンアップスパイクの回収率

3. PCB 全異性体の回収率の評価

3.1. 試験方法

100 mg の硫黄を溶解したヘキサン溶液 100 mL に、PCB Congener Mix1～5 (Accu Standard 社製) を 1 種類ずつ、各異性体 5 ng となるように添加した。取扱説明書記載の要領で、銀コート銅粉混合シリカゲル 1 g を加え、40℃で湯浴しながら 20 分間攪拌した。無水硫酸ナトリウムで脱水し、ろ過により薬剤を除去した。ろ液にデカン 100 μ L を添加し、1 mL 程度まで濃縮した。ろ液をラピアナカラムセット 209 の精製カラムに添加し、濃縮カラムを取り付け、ラピアナカラムセット 209 の使用方法に従って、ヘキサン送液、乾燥、トルエン溶出を行った。得られたトルエン溶出液にシ

リンジスパイクとして ^{13}C 標識された PCB 内標準物質 (MBP-MXP, Wellington 社製) を各異性体 2 ng ずつとなるように添加し、500 μ L まで濃縮した。GC/MS 測定により回収率を評価した。

3.2. 結果・考察

PCB の各異性体の回収率は、86～108%の範囲であった(図5)。これは、硫黄が含まれない場合でのラピアナカラムセット 209 単独での処理と同様の結果で、銀コート銅粉混合シリカゲルによる処理が PCB の吸着や分解等を引き起こさず、全異性体の高い回収率を維持できることが示された。

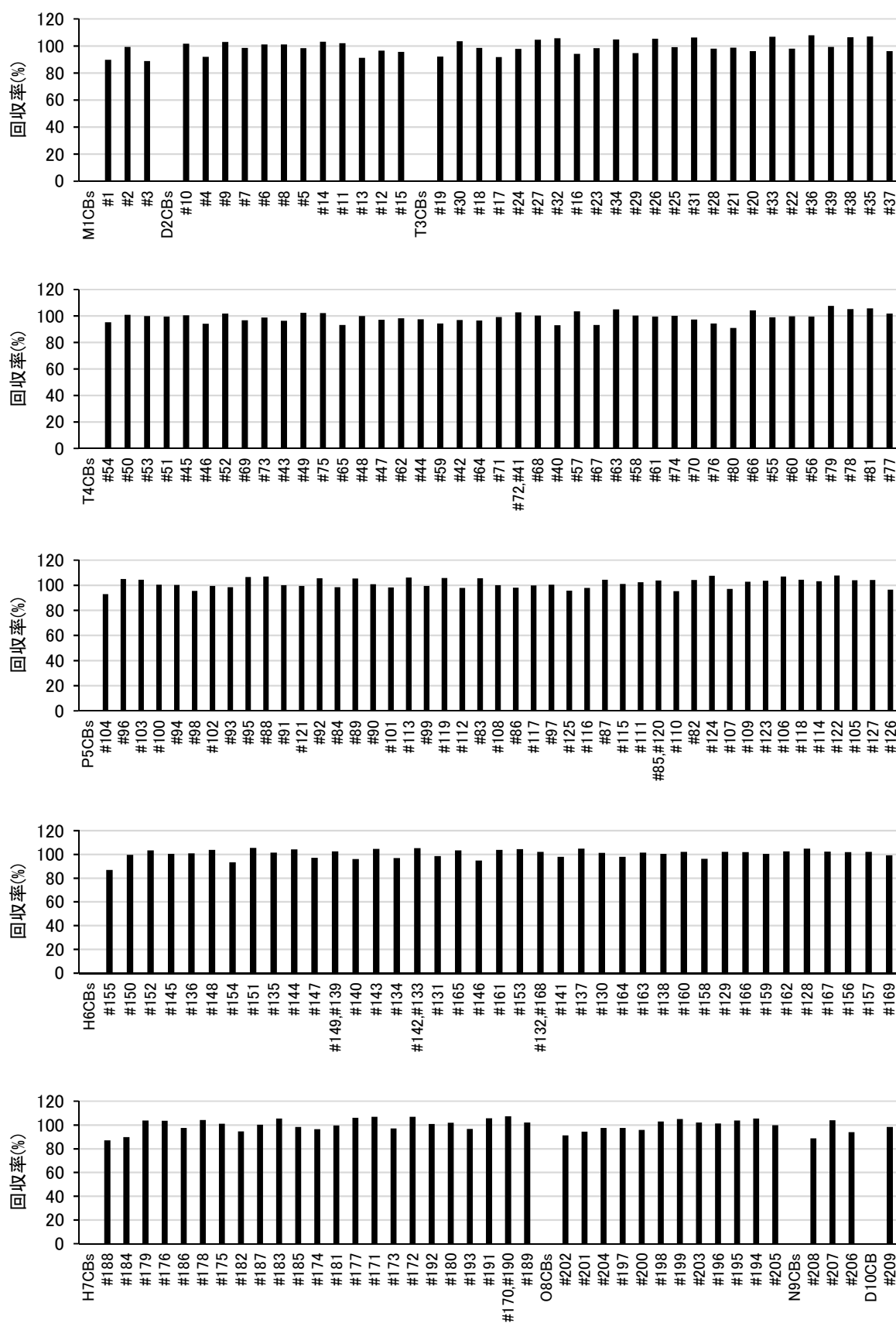


図 5 PCB 全異性体の回収率

4. 結論

排水中の PCB 分析の前処理において、銀銅積層ラピアナ法は、公定法と同等の精製効果を有し、良好な PCB 回収率を得られることが示された。また、100 mg の硫黄共存下の銀銅攪拌ラピアナ法において、PCB 全異性体の高い回収率が示された。以上より、銀コート銅粉混合シリカゲルとラピアナカラムセット 209 を組み合わせた前処理方法は、簡便、迅速な処理方法で、排水の PCB 分析に適用できることが示された。



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>