

2021/06/01

銀コート銅粉混合シリカゲルを使用する際の注意点(ダイオキシン類分析)

1. はじめに

ダイオキシン類分析において粗抽出液中の硫黄分が多い場合、トルエン粗抽出液をヘキサン転溶後に還元銅等の硫黄除去剤を用いた処理¹⁾²⁾が行われる。銀コート銅粉混合シリカゲル(以下、「銀銅シリカ」という。)の標準的な使用方法として GC/MS 用ダイオキシン類分析カラムセットの精製カラム上に積層する分析方法(積層法)が推奨される(TR-SCS-004³⁾)が、他の硫黄除去剤と同様にヘキサン転溶後のヘキサン溶液中で処理を行うこともできる。その際、硫黄を多く含むヘキサン溶液と銀銅シリカや還元銅を反応させると、硫黄除去剤にダイオキシン類の吸着が起きる場合があることが分かった。硫黄除去時のヘキサン溶液量を増やすことにより、吸着が抑えられることが確認できたので報告する。

2. 分析方法

ナスフラスコに硫黄 30 mg を入れ、ヘキサンを 20 ～100 mL を加えて、硫黄を溶解させた。クリーンアップスパイクを添加し、硫黄 30 mg を含む液量の異なるヘキサン溶液を準備した。ナスフラスコに硫黄除去剤(銀銅シリカもしくは還元銅)1 g 添加し、超音波洗浄機で 20 分攪拌処理することで硫黄と反応させた。

処理後の溶液をろ過し、ナスフラスコと硫黄除去剤を十分なヘキサン量で洗い込み、先のろ液と合わせた。濃縮を行い、GC/MS 用ダイオキシン分析用自動前処理装置で処理した。約 2 時間後、約 1.5 mL に濃縮されたトルエン精製液を回収し、窒素気流下にて約 20 μ L に濃縮した。そこにシリンジスパイクを添加し、さらに窒素気流下にて約 20 μ L に濃縮した。十分に攪拌後、GC/MS にて測定を行った。

また、硫黄除去剤へのダイオキシン類の吸着量を確認するため、先のロート上のろ過残渣(硫黄除去剤)をトルエンで洗浄し、エバポレーターで濃縮後、少量濃縮管に移し入れた。窒素気流下にて約 20 μ L に濃縮した。そこにシリンジスパイクを添加し、さらに窒素気流下にて約 20 μ L に濃縮した。十分に攪拌後、GC/MS にて測定を行った。

3. 分析結果および考察

30 mg の硫黄を含むヘキサン溶液を銀銅シリカで処理した場合、ヘキサン 20 mL では高塩素化ダイオキシン類が銀銅シリカに吸着していることが確認された(Fig.1)。ヘキサン量を 40 mL にすることでダイオキシン類の吸着はほとんど起こらないことが確認できた(Fig.2)。銀銅シリカでのヘキサン量を 100 mL とし

た結果も参考として載せる (Fig.3)。

一方、還元銅ではヘキサン 20 mL では低塩素化ダイオキシン類まで吸着が起きていることが確認された (Fig.4)。ヘキサン量を 100 mL まで増やすと 20 mL 時よりは吸着を抑えられるものの高塩素化ダイオキシン類の吸着傾向は残ったままであった (Fig.5)。

硫黄を含む場合において、ヘキサン溶液量を増やすことでダイオキシン類の吸着を抑えられることから、高濃度の硫黄含有ヘキサン溶液では硫黄除去剤の添加時に急激な硫黄との反応が起こり、その際にダイオキシン類が取り込まれ回収率が低下するのではないかと考えられる。また、一度吸着するところ過残渣をヘキサンで数回洗浄する程度では溶出させることができなかった。

硫黄除去剤 (銀銅シリカもしくは還元銅) へのダイオキシン類の吸着は、硫黄に対してヘキサン液量を多くすることで吸着を抑える効果はあるが、銀銅シリカと還元銅では同じヘキサン量でも吸着に違いが見られた。なお、DL-PCB の吸着は液量が少ない場合でも見られなかった。

4. 結論

硫黄除去剤 (銀銅シリカもしくは還元銅) を用いる

場合、硫黄に対するヘキサン液量によりダイオキシン類の吸着に違いがみられることが分かった。処理時のヘキサン量を多くすることで吸着を抑えることができる。検討した硫黄 30 mg は 20 mL ヘキサン溶液中での飽和溶解度に近い量である。実際の試料では含有している硫黄量は不明であり、硫黄以外の夾雑物の影響も考えられ、吸着が起こらないヘキサン量も不明である。十分量のヘキサンで溶解させた状態で硫黄除去処理を行うことが必要と考える。なお、同様の硫黄を含んだ抽出液を積層法で処理した場合には、吸着の傾向はみられなかった。銀銅シリカや還元銅の使用が回収率低下の要因の一つになり得ることに注意していただき、本報告を参考にいただければ幸いである。

参考文献

- 1) 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 (JIS K0311:2020)
- 2) ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (平成 21 年 3 月)
- 3) TR-SCS-004: 銀コート銅粉混合シリカゲルを用いた低塩素化ダイオキシン類の低回収率対策について

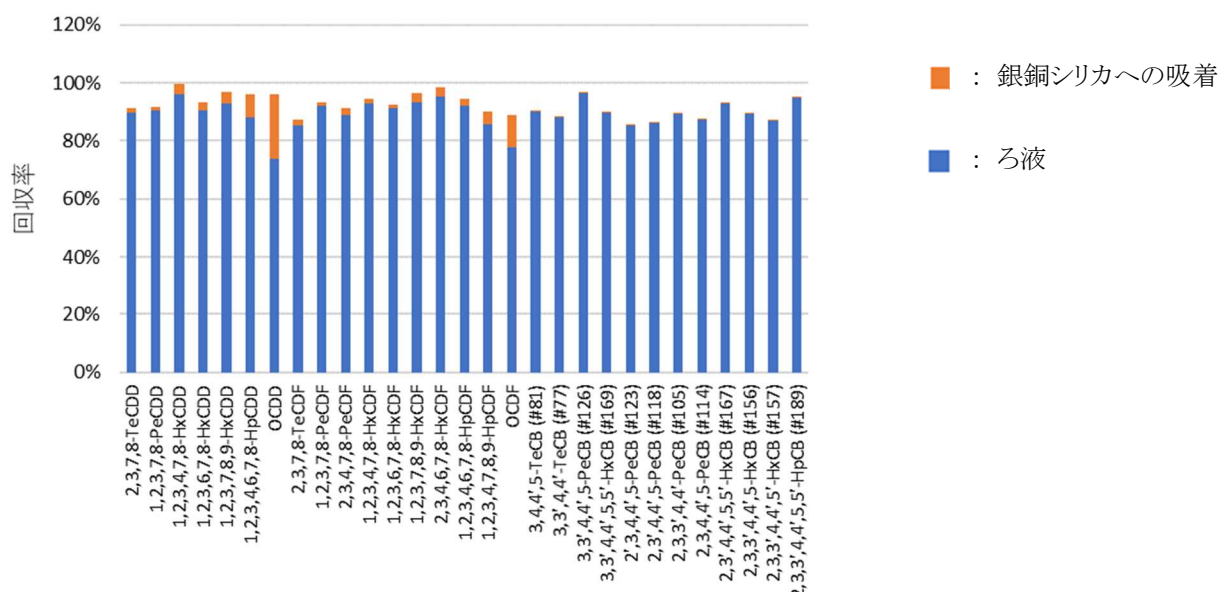


Fig.1 銀銅シリカを用いたヘキサン 20 mL 処理でのクリーンアップスパイクの回収率

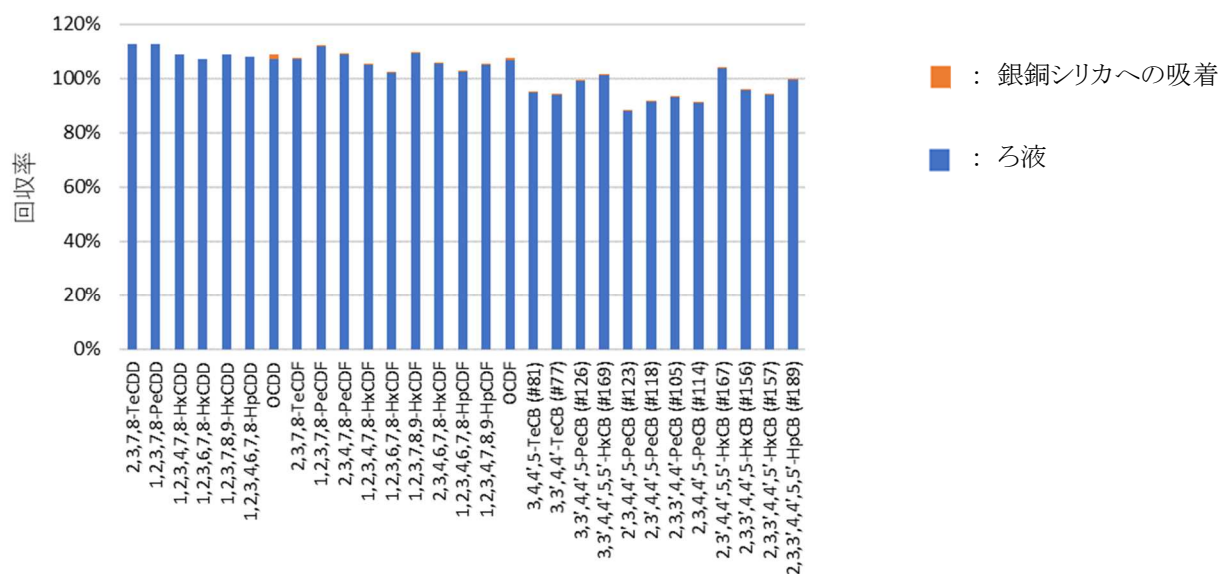


Fig.2 銀銅シリカを用いたヘキサン 40 mL 処理でのクリーンアップスパイクの回収率

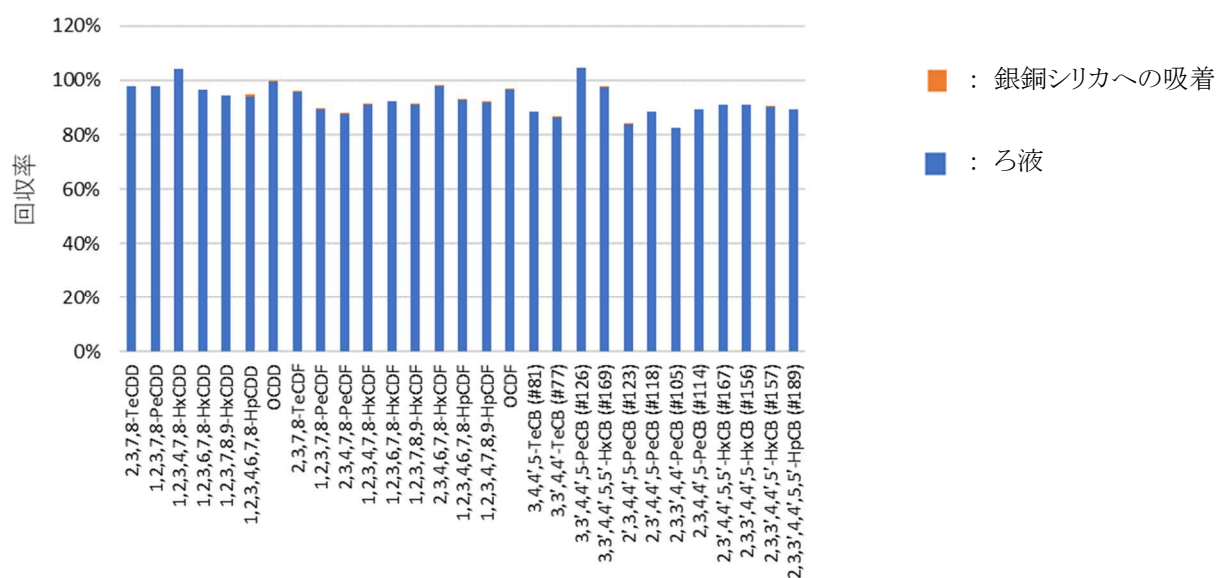


Fig.3 銀銅シリカを用いたヘキサン 100 mL 処理でのクリーンアップスパイクの回収率

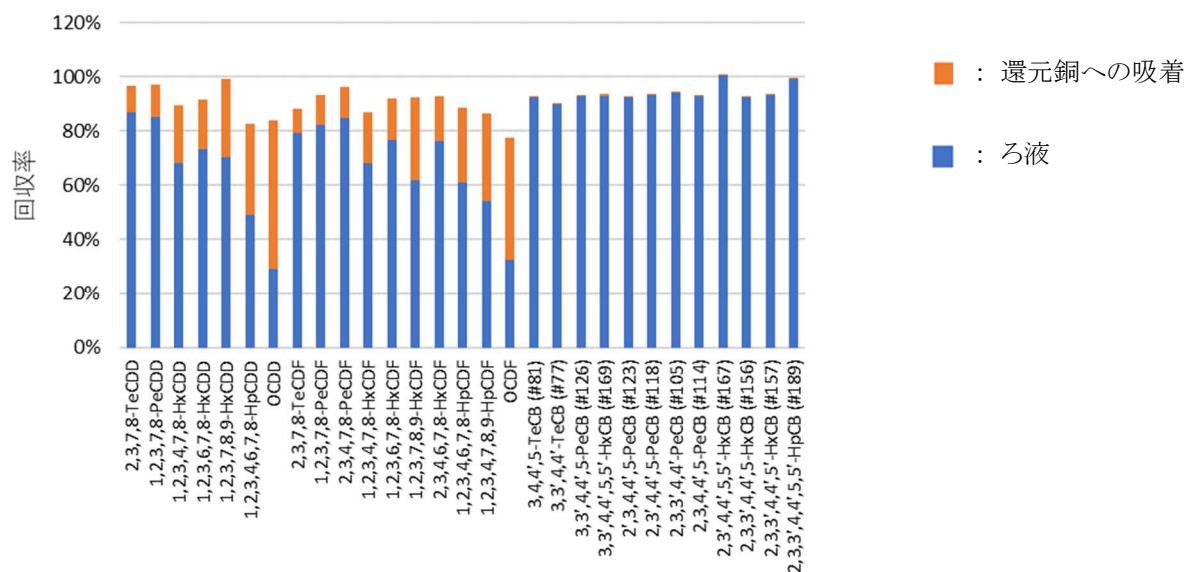


Fig.4 還元銅を用いたヘキサン 20 mL 処理でのクリーンアップスパイクの回収率

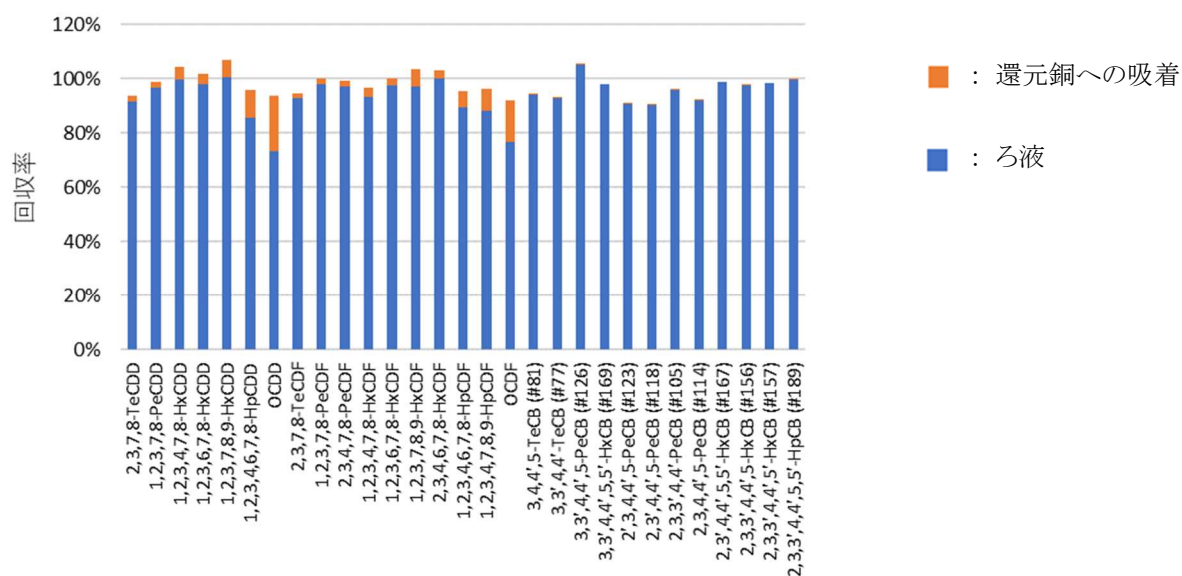


Fig.5 還元銅を用いたヘキサン 100 mL 処理でのクリーンアップスパイクの回収率

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>