

ポリビニルアルコールゲルを用いた液体クロマトグラフィック クリーンアップによるポリ塩化ビフェニルの迅速分析技術の開発

○澤津橋徹哉¹ 塚原千幸人¹ 馬場恵吾² 篠田晶子³ 三浦則雄⁴ (三菱重工¹ 三菱 Eng² 昭和電工³ 九大産学センター⁴)

Development of Rapid Analysis Technology of Polychlorinated Biphenyls by Liquid Chromatographic Clean-up Using Polyvinyl Alcohol

Tetsuya SAWATSUBASHI¹, Chisato TSUKAHARA¹, Keigo BABA², Akiko SHINODA³, Norio MIURA⁴

¹ Nagasaki Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., ² Choryo Engineering Co., Ltd.,

³ Showa Denko K.K., ⁴ Art, Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University

1. はじめに

環境負荷の高いポリ塩化ビフェニル (PCB) の処理において、分解・洗浄装置から排出される試料中の PCB を迅速分析することが求められている。PCB 分析において、絶縁油中の成分に PCB と同じ挙動を示すものも存在するため、妨害が顕著である。そこで本研究では、迅速分析に有効と考えられる液体クロマトグラフィッククリーンアップ剤を対象として、これまで報告されている充填剤¹⁻³⁾とポリビニルアルコールゲルなどの新規の充填剤について、PCB と絶縁油の分離特性を評価し、最適クリーンアップ剤を探索した。また、その中で分離が良好であったクリーンアップ剤を用い、大量注入 GC/MS 測定と組み合わせることによって分析時間：2 h、測定下限：0.1 mg/kg 以下、変動係数：5%以内を目標とした PCB 迅速分析技術の開発を行った。

2. クリーンアップ剤の探索

【実験条件】

ポリマー系ゲル、逆相系・順相系シリカゲル、炭素系およびイオン交換系充填剤について、移動相と流量を変化させ、PCB (KC-Mix 400 mg/l-ヘキサン) と絶縁油 (出光トランスフォーマーオイル H 5000 mg/l-ヘキサン) の分離度を評価した。実験には Shimadzu LC-10A を用い、オーブン温度 40℃一定とし、フォトダイオードアレイ検出器の $\lambda_{\max}$ より PCB および絶縁油の溶出位置を検討した。分離の評価には、ピーク幅を考慮して算出できる分離度を用いた⁴⁾。ただし、ピーク幅としては、ピーク開始およびピーク終了時間から求まる値を採用した。

【実験結果】

各充填剤の最適条件での分離度を Fig.1 に比較して示した。これらの中で、ポリマー系ゲルが良好な分離性能を示し、特に、ポリ (ヒドロキシメタクリレート) ゲルは、PCB と絶縁油を完全に分離できることが明らかとなった。しかしながら、検討した条件下では、分離に時間を要するため、分画液量が少ないという難点がある。そのため、分離度の大きなポリビニルアルコールゲル (PVA) が迅速分析に最適であると考えられた。今後、ポリ (ヒドロキシメタクリレート) ゲルについては、グラジエント法を適用すれば、PCB の精製能力を向上できると期待される。

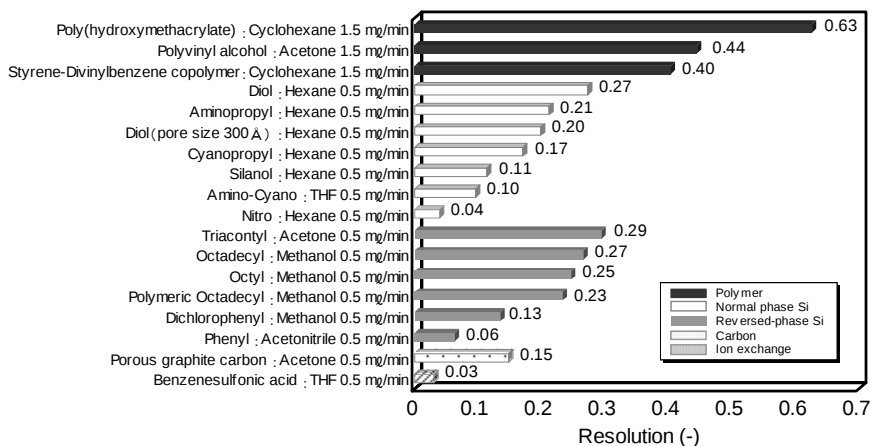


Fig.1 Comparison of the resolution for each of various materials.

3. PVA ゲルを用いた PCB 迅速分析技術の開発

【クリーンアップシステム】

Fig.2 に示す PVA ゲルを用いたクリーンアップシステムについて検討を行った。PVA ゲルは、極性から無極性溶媒まで幅広い溶媒選択性を有しているが、ポリマーであるため運用に注意を要する。そのため、PVA の前段にポーラスグラファイトカーボン (PGC)、オクタデシルシリカ (ODS) カラムを追加し、あらかじめ絶縁油以外の不純物を除去して負荷を低減することとした。

また、PVA カラムを 2 本連結することにより、絶縁油を 99%以上除去することが可能となった。前処理後の分画液 6 種を二重収束型 GCMS により測定した結果、PCB 回収率が 100~120%、変動係数が 3.6%という良好な精度を示すことが確認された。

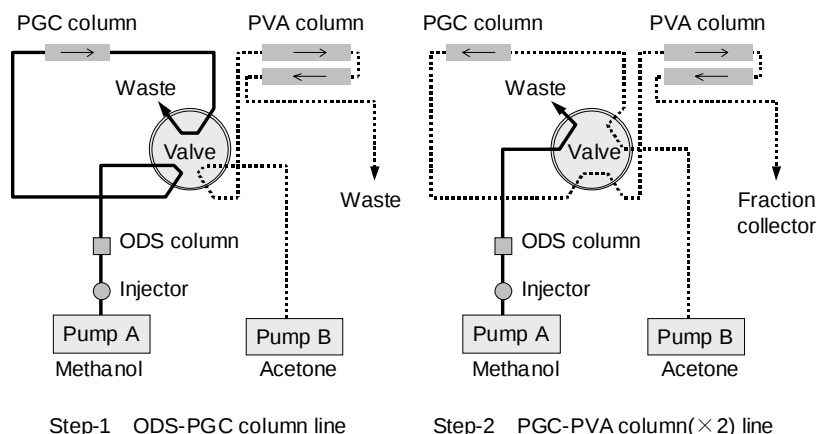


Fig.2 Clean-up system using ODS, PGC and PVA columns.

【大量注入 GC/LRMS 分析】

PVA を用いたクリーンアップシステムと大量注入 GC/LRMS とを組み合わせた PCB 迅速分析技術について検討を行った。Table 1 に大量注入 GC/LRMS の分析条件を示す。この条件を用いれば、公定分析法のバックドカラム GC-ECD 分析⁵⁾とほぼ同等のクロマトグラムが得られ、Fig.3 に示すように短時間（10 分）での PCB 迅速分析が可能となった。

Table 1 Conditions of large-volume injection GC/LRMS analysis

Instrument	Shimadzu GCMS-QP2010
GC	Column: J&W DB-1 (15 m×0.25 mm i.d. film thickness 0.1 μm), carrier gas: He (99.999 vol.%), 90 cm/s
	Column temp: 100°C (4.5 min)→40°C/min→280°C (11 min), injection volume: 25 μl (50 μl syringe)
	PTV condition: temp. 40°C(2 min)→200°C/min→280°C(11 min),
	Split program: 0.01 min split ratio 1.0→2.9 min split ratio 0→4.3 min split ratio 15.0
MS	Ionization: electron impact (voltage: 70 eV), interface temp.: 250°C, ion source temp.: 200°C,
	Masses for SIM: MCB (188.05, 190.05); DiCB (222.00, 224.00); TrCB (255.95, 257.95); TeCB (289.90, 291.90)
	PeCB (325.90, 327.90); HxCB (359.85, 361.85); HpCB (393.80, 395.80); OCB (425.75, 427.75); NCB (461.70, 463.70); DeCB (497.70, 499.70)

イソプロピルアルコール（IPA）に KC-Mix を添加して 0.1 mg-PCB/ℓ 付近の模擬試料を調製した。模擬試料をクリーンアップ処理して得られた分画液につき、大量注入 GC/LRMS 分析を行った。5 回繰返しの標準偏差から測定下限と変動係数を算出した。標準偏差の 10 倍から求めた定量下限は 0.05 mg/kg, 変動係数は 4.1 % であり、精度の高い PCB 迅速分析技術を開発することができた。なお分析時間は、クリーンアップシステム、大量注入 GC/LRMS を通して 2 時間以内であった。

さらに、確立した迅速分析技術と公定分析法⁵⁾とのクロス分析を実施した。IPA に KC-Mix を添加して 0.1, 0.5, 5.0 mg-PCB/ℓ の模擬試料を調製し、液体クロマトグラフィッククリーンアップ-大量注入 GC/MS による一連の分析を 5 回実施した。なお、公定分析としては、ヘキサン抽出、DMSO 分配、濃硫酸分解、シリカゲルクロマトグラフィによる前処理を行った後、GC-ECD 分析を行った。クロス分析結果を Fig.4 に示すが、迅速分析値と公定分析値をプロットすると直線関係が得られ、相関係数も 0.9994 と非常に良好な相関が確認できたことから、本方法は PCB 処理へ十分適用できることが実証された。

4. 結 論

PCB 迅速分析のための液体クロマトグラフィッククリーンアップシステムを確立し、大量注入 GC/LRMS との組み合わせによる PCB 迅速分析技術を開発した。液体クロマトグラフィッククリーンアップ剤として、ポリマーゲル、順相系シリカゲル、逆相系シリカゲル、炭素系、イオン交換系の計 18 種の充填剤から、ポリビニルアルコール(PVA)ゲルとポリ(ヒドロキシメタクリレート)ゲルが良好な分離特性を示したが、迅速性の観点から PVA が最適であることが分かった。また、その他の不純物も除去可能なカラムスイッチング法を採用し、オクタデシルシリカゲル(ODS)、ポーラスグラファイトカーボン(PGC)および PVA の 3 種類のカラムを用いた高精度なクリーンアップシステムを確立した。さらに、確立したクリーンアップシステムと大量注入 GC/LRMS を組み合わせ、分析時間：2 h 以内、定量下限：0.1 mg/kg 以下、変動係数：5 %以内の高感度な PCB 迅速分析技術を開発した。本技術は、公定法との相関性も良好であることから、PCB 処理へ十分適用できることが実証された。

参考文献

- 1) 松原英隆, 仙波芳崇: 絶縁油中の PCBs 分析におけるゲルクロマトグラフィーを用いた前処理方法, 環境化学, 13, 1033-1040 (2003).
- 2) 大村直也, Thomas R. Glass, 佐々木和裕, 城孝司, 伊藤由美子: ゲル浸透クロマトグラフィー前処理と電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ分析ピークパターン解析法による絶縁油中のポリ塩化ビフェニルの定量, 分析化学, 55, 317-322 (2006).
- 3) 小林信弥, 和田豊仁, 日根隆, 山田恭子: オンライン GPC/GC による絶縁油中低濃度 PCB の簡易自動分析法に関する検討, 環境化学, 16, 133-146 (2006).
- 4) 日本分析化学会九州支部: 「機器分析入門 改訂第 3 版」 南江堂 (2001).
- 5) 厚生省: 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る検定方法 (平成 4 年厚生省告示第 192 号).

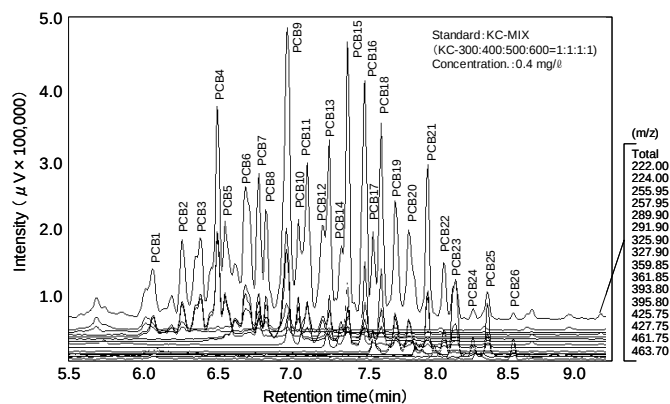


Fig.3 Large-volume injection GC/LRMS chromatogram for KC-Mix (0.4mg/ℓ-hexane).

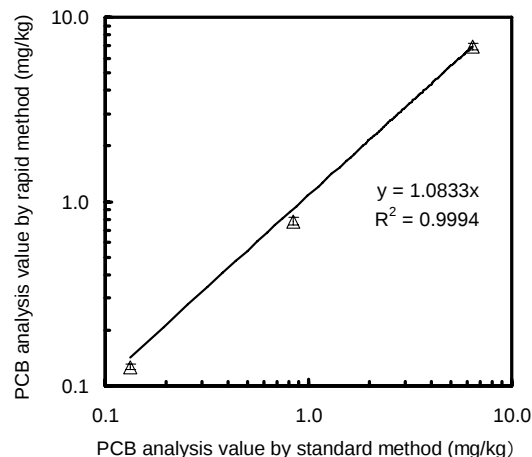


Fig.4 Relationship between rapid PCB analysis and standard analysis method.