

固相抽出による水中のPCB分析法の検討

高 田 敏 夫

Investigation of PCB Analysis in Water by Solid-Phase Extraction

Toshio TAKATA

1 はじめに

平成5年3月に水質環境基準健康項目が大幅に改正され、農業ならびに有機塩素化合物等を含む15項目が追加されるとともに、25項目が要監視項目として設定された。

これに伴い本県の公共用水域の常時監視体制も一層強化されることになったわけであるが、これらの多数の項目の測定を円滑に進めていくためには、機器の整備とともに分析法の迅速化等による効率化が望まれるところである。

近年、前処理の簡易化、有機溶剤による作業環境の悪化という問題から、溶媒抽出法にかわって固相抽出法が広く用いられるようになってきた。今回は、分析法の迅速化手法の開発の一環として、この固相抽出法を用いたGC-ECDによるPCBの分析法について検討し、若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

PCB標準液を精製水に添加した検液について、市販のカートリッジカラムを用いた前処理法の検討をおこなった。

2.1 試薬及び装置

2.1.1 標準液

PCB標準液はKC-300、KC-400、KC-500、KC-600を重量比1:1:1:1に混合したものをヘキサン（GCでの検量用）ならびにアセトン（添加回収用）で0.4mg/ℓに調製した。

2.1.2 使用溶媒ならびに精製水

ヘキサン、アセトン、メタノール、ベンゼン、ジクロロメタンは和光純薬製残留農薬試験用を、精製水はミリQ水を使用した。

2.1.3 カートリッジカラム

固相抽出用としてSep-Pak Plus C₁₈（Waters社製）、脱水用としてSep-Pak Dry（Waters社製）、クリーンアップ用としてSep-Pak Plus Silica（Waters社製）を使用した。

2.1.4 固相抽出装置

VAC ELUTE SPS24（バリアン社製）を使用した。

2.1.5 ガスクロマトグラフ

G 3800W（ECD）（柳本製作所製）を使用した。

分析条件

カラム	: OV-17(2%)GaschromQ(80~100メッシュ) 3mmφ×1.5m
カラム温度	: 240℃
注入口温度	: 270℃

検出器温度 : 270℃

キャリアーガス: 超高純度窒素 60ml/min

注 入 量 : 5μℓ

2.2 前処理法

Joel Benjamin等¹⁾²⁾³⁾の操作方法を参考に図1に示した方法を基本として実施した。

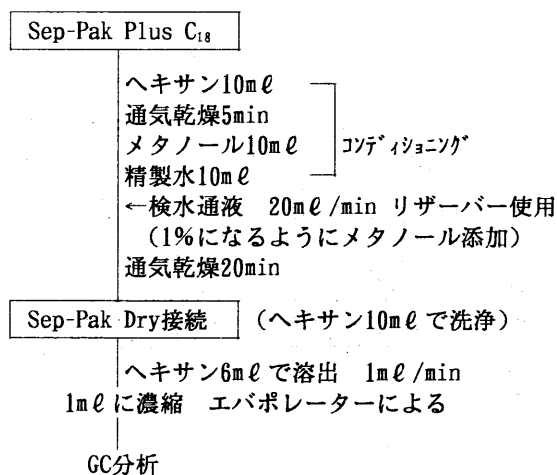


図1 カートリッジカラムによる前処理法

3 結果と考察

精製水200mlに0.4μgのPCBを添加し、図1に示した前処理法によって分析した結果、図3に示したクロマトグラムが得られた。図2に示したPCB標準液のクロマトグラムと比べると、2本の大きな妨害ピークが見られ、回収率も低いことがわかる。このため、妨害の除去と回収率を改善するための前処理法の操作条件等の検討をおこなうとともに、実試料への適用についても検討した。

3.1 妨害の除去について

妨害の原因としては、事前にSep-Pak Plus C₁₈のPCB保持容量を検討するために、Sep-Pak Plus C₁₈を2段に連結して検液を流したところ、上段のカラムからの溶出液には、図3のA（Rt4.4min）のピークとB（Rt5.6min）のピークが見られ、下段のカラムの溶出液にはBのピークのみ見られたことから、Aのピークは検液すなわち精製水からきている可能性があり、Bのピークはカートリッジカラム自体

からきていることが考えられた。Aのピークはさらに純度の高い精製水を使うことによって解決できると考えられるが、Bのピークはカートリッジカラム自体からということで大問題となった。そこで、カートリッジカラムからのピークの確認と溶媒洗浄による妨害の除去を検討した。

まず、ヘキサンを2mlずつSep-Pak Plus C₁₈に流し溶出液の分析をおこなった。その結果、Bのピークと同じ位置に大きなピークが現れ、溶出を続けると徐々に小さくなり、16mlで消失した。しかし、時間間隔をおいてさらにヘキサンで溶出すると、再びピークが現れた。これはアセトン、ジクロロメタン、メタノールなどの溶媒でも同じ結果が得られており、溶媒洗浄を充分にするだけでは妨害は除去しきれないことがわかった。

このため、溶出液のクリーンアップを試みることにし、Sep-Pak Plus Silicaの使用を検討した。その結果、図4に示したように、BのピークはもとよりAのピークも取り除くことができた。なお、Sep-Pak Dry、Sep-Pak Plus Silicaはヘキサン5ml程度の洗浄だけで妨害ピークは現れない。

3.2 前処理法の操作条件の検討

3.2.1 通水速度の影響について

PCB0.4μgを添加した精製水200mlを4.7ml/min、11ml/min、19ml/minの速度で通水した時のPCBのピークレスポンス（ピーク高さの合計）を一番大きいものを100%として（以下、同じ）図5に示した。これを見ると、ほとんどピークレスポンスは変わらず通水速度の影響は見られなかった。

3.2.2 通気乾燥時間の影響について

PCB0.4μgを添加した精製水200mlをカラムに通水し、カラムの通気乾燥時間を3分、20分、40分とした時の結果を図6に示した。通水直後の3分では若干ピークレスポンスが小さくなっているが、時間をかけても大きな差は見られなかった。

3.2.3 溶出速度の影響について

PCB0.4μgを添加した精製水200mlをカラムに通水し、ヘキサン6ml（PCBは2～4mlで溶出する）で0.9ml/min、1.3ml/min、2.2ml/min、4.8ml/minの速度で溶出した結果を図7に示した。これを見ると溶出速度が早くなると、大きな差は見られないが約1ml/minを超えたあたりから徐々にピークレスポンスが小さくなっており、若干の回収率低下が見られた。

3.2.4 溶出溶媒の影響について

PCB 0.4μgを添加した精製水200mlをカラムに通水し、ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、ベンゼンで溶出した結果を図8に示した。アセトン除いてほぼ同様な回収率が見られているが、ヘキサンが若干良い結果を示した。

3.3 実試料への適用のための検討

ここでの検討は3.1および3.2の結果を踏まえて、図1の前処理法を改良した方法（図9）でおこなった。なお、PCBの試料容器への吸着が若干みられたため、通水後、容

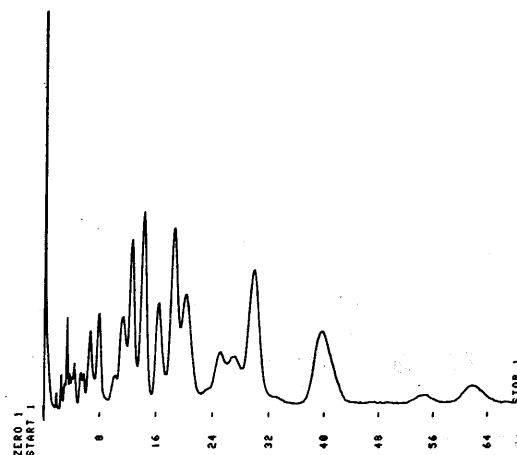


図2 PCB標準液のクロマトグラム

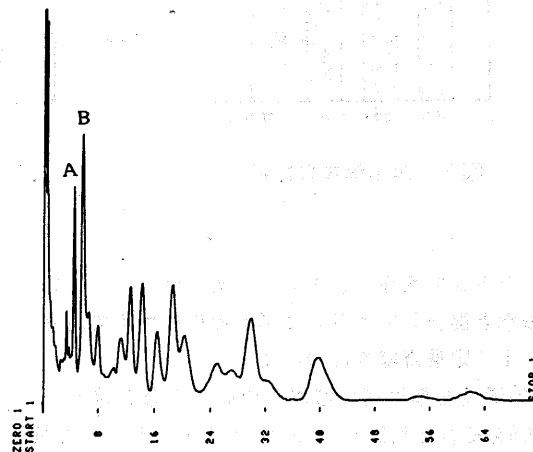


図3 Sep-Pak Plus C₁₈からの溶出液のクロマトグラフ

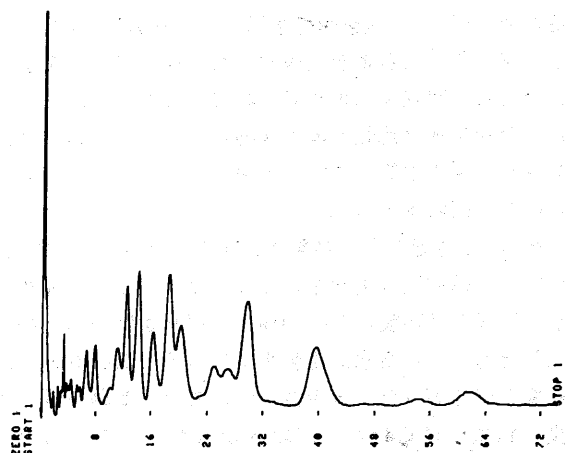


図4 クリーンアップした溶出液のクロマトグラフ

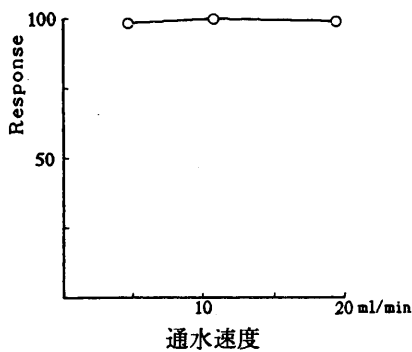


図5 通水速度の影響

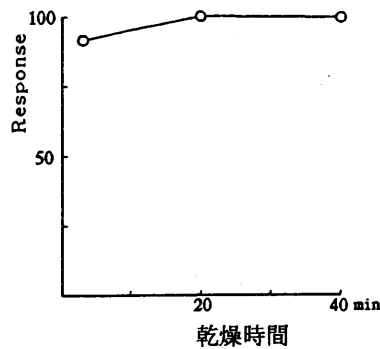


図6 通気乾燥時間の影響

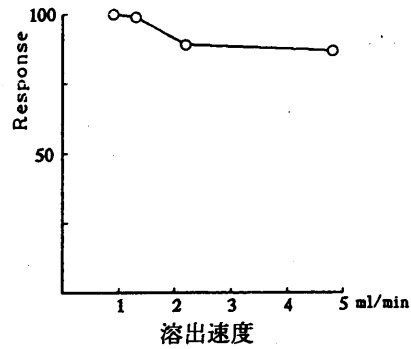


図7 溶出速度の影響

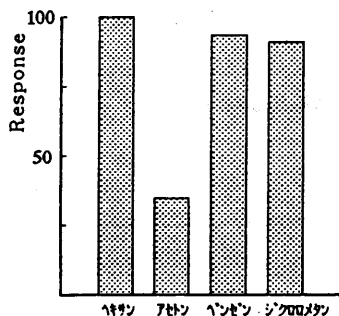


図8 溶出溶媒の影響

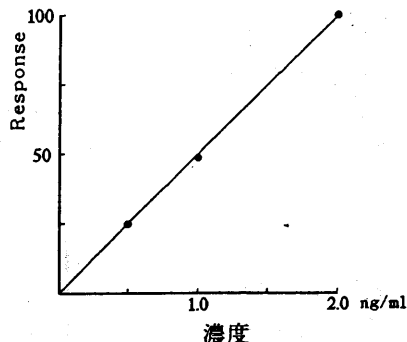


図10 検量線

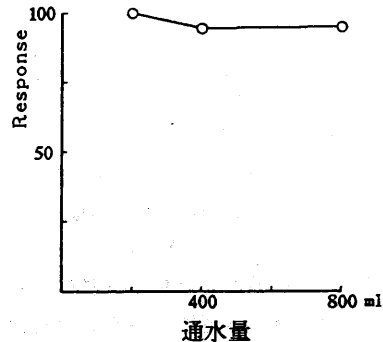


図11 通水量の影響

器をアセトンで洗浄し、あらかじめリザーバーにいてある精製水と混合してカラムに通す操作を加えてある。

3.3.1 定量直線性について

PCBの環境基準近傍の濃度について定量直線性をみるため、PCBをそれぞれ0.2 μ g、0.4 μ g、0.8 μ g添加した検液400 mlについて分析した結果、図10に示したように濃度とピークレスポンスに良い直線関係が見られた。

3.3.2 通水量の影響について

実試料を分析する際、マトリックスの影響で通水量を多くすると、カラムの保持容量を超えてしまうことが考えられるため、PCB0.4 μ gを河川水200ml、400ml、800mlに添加し、通水量による影響を検討した。図11に結果を示したが、ほとんど回収率に差が見られなかった。しかし、今回使用した河川水は比較的清浄な河川水だったため、今後、汚染された河川水等についても検討していく必要がある。

3.3.3 回収率と再現性について

PCB0.4 μ gを添加した精製水、河川水ならびに海水200mlについて、添加回収実験をおこなった。表1に結果を示したが、回収率は精製水が62.3%、河川水が58.3%、海水が58.6%と河川水と海水は精製水に比べ若干低いもののほぼ同程度の値であった。再現性については、変動係数が小さく良い結果が得られた。回収率が低かったことについては、PCBはカラムに充分保持されていると考えられたことから、溶媒による溶出に問題があると推測された。

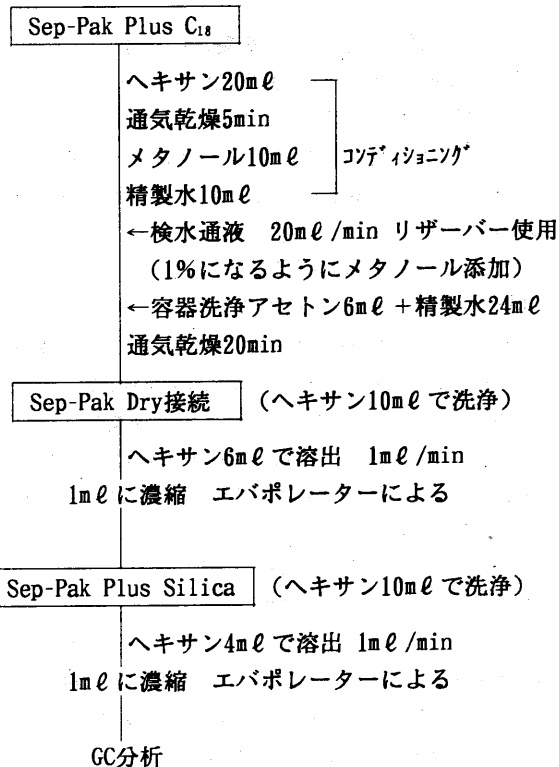


図9 カートリッジカラムによる前処理法

4 ま と め

環境水中のPCB分析における前処理法として、Sep-Pak Plus C₁₈カートリッジカラムを使った固相抽出について検討した。

定量にはGC-ECDによる係数法を採用したので、クロマトグラムにおける妨害ピークが大きな問題となった。致命的な妨害はSep-Pak Plus C₁₈カートリッジカラム自体からのものであったが、Sep-Pak Plus Silicaカートリッジカラムを組み合わせクリーンアップすることにより、溶出液に現れる妨害ピークはすべて取り除くことができた。

添加回収実験では回収率が60%程度と低かったが、再現性は変動係数が小さくよい結果が得られた。このことから、標準液についても同様な処理をおこなうことによって、スクリーニング的にこの前処理方法が使用できるのではないと思われる。

今後は回収率の改善のため、他のカートリッジカラムの使用も含めて、さらに検討していくとともに、有機物や懸濁物の多い環境水についても、その影響を検討し適用を図って行きたい。

表1 PCBの添加回収実験結果

試料水	試料量 (ml)	添加量 (μg)	平均回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	200	0.4	62.3	3.0(n=6)
河川水	200	0.4	58.3	6.0(n=3)
海水	200	0.4	58.6	2.6(n=3)

注) PCBの定量は係数法による

参考文献

- 1) Joel Benjamin: Use of Bonded Silica Sorbents for Selective Isolation of PAH and PCB at Low Level in Various Water Samples, Procedure developed by J. Benjamin, Analytical Research Dept., Kaiser Aluminium Chemical Co. (Analytichem International: Method44, Applications Bibliography, March, 1988.)
- 2) YOKOGAWA ANALYTICAL SYSTEMS: SPE Application News No. 002, August, 1992.
- 3) Waters: 水質分析マニュアル（平成6年改定版－農業&陰イオン分析編）, P. 41, March, 1994.